

Siemens AG

Thermo Oxid Power – Strom aus Wärme (TOP)

Abschlussbericht

Förderkennzeichen: FKZ 03X3553A

Bewilligungszeitraum: 01.05.2011 – 30.09.2014

Berichtszeitraum: 01.05.2011 – 30.09.2014

Projektleiter: Dr. Steffen Lang

Hauptsächlich beteiligte

wissenschaftliche Bearbeiter: Dr. Bastian Plochmann, Dr. Peter Gröppel, Dr. Wolfgang Roth,
Thomas Frischholz, Dr. Christian Triebel

1 Kurze Darstellung

1.1 Aufgabenstellung

Ziel des Projektes „TOP“ ist es Thermoelektrische Generatoren (TEGs) zu entwickeln, die aus kunststoffgebundenen, thermoelektrischen Oxiden bestehen und die großtechnisch kostengünstig dargestellt werden können. Hierzu sollen teilleitfähige Materialien auf Basis von dotierten, oxidischen Keramiken, die sich aufgrund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit und niedrigen thermischen Leitfähigkeit besonders eignen, genutzt und weiterentwickelt werden und in Form von teilleitfähigen Partikeln Einsatz finden. Die n- und p-teilleitfähigen Partikel werden in eine Kunststoffmatrix eingearbeitet und dienen so als Basismaterial für den Aufbau von thermoelektrischen Modulen. Ziel des Projektes ist nicht eine reine Materialforschung zur Erhöhung der Gütezahl thermoelektrischer Materialien. Vielmehr sollen bekannte Materialien verbessert, in Form kunststoffgebundener Bänder hergestellt und daraus mittels Standardprozessen kostengünstige thermoelektrische Generatoren hergestellt werden. Dadurch, dass die Materialien nun wie Polymere verarbeitet werden können, weisen die Module im Gegensatz zum Stand der Technik eine große Designfreiheit auf und eröffnen das Potential, effizient die Energie eines großvolumigen Abgasstroms effizient auf ein TEG zu übertragen und somit in elektrische Energie umzuwandeln. Durch eine thermische Parallel- und eine elektrische Serienschaltung der beschriebenen Einzelmodule lässt sich ein kostengünstiger TEG mit einer Leerlaufspannung realisieren, welche den kommerziellen Einsatz ermöglicht.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das geförderte Projekt „Thermo Oxid Power (TOP)“ wurde unter dem Rahmenprogramm des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) zum Thema "ThermoPower - Strom aus Wärme mit thermoelektrischen Generatoren" initiiert und durchgeführt. Das Projektkonsortium setzt sich wie folgt zusammen.

Tabelle 1: Name und Anschriften der beteiligten Partner

Projektpartner	Ansprechpartner	Telefon / Telefax / E-Mail	Kürzel
Merck KGaA	Dr. Kuntz Frankfurter Str. 250 64293 Darmstadt	Tel.: 06151 7 28378 E-Mail: matthias.kuntz@merck.de	MER
Siemens AG	Dr. Steffen Lang Günther-Scharowsky Str. 1 91058 Erlangen	Tel.: 09131 7 31901 E-Mail: steffen.lang@siemens.com	SIE
Universität Bayreuth Lehrstuhl für Funktions- materialien	Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos Universitätsstr. 30 95440 Bayreuth	Tel.: 0921 55 7400 E-Mail: ralf.moos@uni-bayreuth.de	BT1
Universität Bayreuth Lehrstuhl für Mess- und Regeltechnik	Prof. Dr.-Ing. Fischerauer Universitätsstr. 30 95440 Bayreuth	Tel.: 0921 55 7230 E-Mail: mrt@uni-bayreuth.de	BT2

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Der Arbeitsplan trägt der Interdisziplinarität von der Materialforschung bis zur Prozessapplikation und einer zukünftigen industriellen Anwendung Rechnung. Er gliedert sich in sechs Arbeitspakete, die sich inhaltlich und zeitlich überlappen. Die Projektleitung übernimmt die Siemens AG. Diese verfügt aus früheren Projekten über die erforderlichen Erfahrungen und Kompetenzen im Management von komplexen öffentlich geförderten Verbundvorhaben.

Für das Arbeitsprogramm leiten sich folgende Arbeitspakete ab:

AP1: Auswahl und Optimierung halbleitender thermoelektrischer p- und n-Halbleitermaterialien inklusive Entwicklung und Upscaling der Applikation auf Glimmerpartikel.

AP2: Entwicklung und Aufbau von Bändern und Lacken unter Verwendung ausgewählter n- und p-Halbleitermaterialien in Form von beschichteten Glimmerpartikeln.

AP3: Aufbau von TEG-Modulen

AP4: Auslegung/Design und Charakterisierung von TEG-Modulen

AP5: Entwicklung einer Verteilerstruktur für die Anbindung von Kanälen

AP6: Aufbau und Funktionsnachweis an anwendungsorientiertem Demonstrator

Tabelle 2: Arbeitspakete und die Fokussierung der Partner

Beteiligter Partner	SIE	MER	BT1	BT2
AP 1 Auswahl und Optimierung Halbleitermaterialien	+	++	o	O
1.1 Vorauswahl möglicher Systeme	+	+	o	-
1.2 Screening der Materialien im Labor	+	++	-	O
1.3 Entwicklung und Optimierung der Synthesen	+	+	+	-
1.4 Auswahl und Optimierung der bevorzugter Kandidaten	o	++	-	+
AP 2 Entwicklung und Aufbau von Bändern/Lacken	+	+	+	-
2.1 Herstellung von reaktiven Formulierungen auf	+	+	o	O
2.2 Charakterisierung und Optimierung der Eigenschaften	+	+	+	O
2.3 Erarbeitung eines Applikationsverfahrens	+	+	+	O
AP 3 Aufbau von TEG-Modulen	+	+	++	+
3.1 Lamination und Strukturierung der Bänder	+	+	++	+
3.2 Gegenseitige Isolation und Durchkontaktierung	+	+	++	+
3.3 Integration zum Gesamtmodul	+	-	++	+
AP 4 Auslegung/Design und Charakterisierung TEG-Modulen	+	-	o	++
4.1 Untersuchung der elektr. Eigenschaften	+	-	o/+	++
4.2 Modellbildung	+	-	+	++
4.3 Auslegung/Design von TEG-Modulen	+	-	+	++
4.4 Messverfahren und Modulcharakterisierung	+	-	+	++
AP 5 Entwicklung einer Verteilerstruktur für die Anbindung	++	+	++	-
AP 6 Aufbau und Funktionsnachweis	++	-	+	O

Tabelle 3: Zeitliche Abfolge der Arbeitspakete über 3 Jahre

Arbeitsschritte		1. Projektjahr				2. Projektjahr				3. Projektjahr					
AP 1	Auswahl/Optimierung Halbleitermaterialien	█													
1.1	Vorauswahl möglicher Systeme	█	█												
1.2	Screening der Materialien im Labor	█	█												
1.3	Entwicklung und Optimierung der Synthesen	█	█												
1.4	Auswahl und Optimierung		█	█	█										
AP 2	Entwicklung/Aufbau von Bändern/Bändern		█	█											
2.1	Herstellung von reaktiven Formulierungen auf		█	█											
2.2	Charakterisierung der Eigenschaften			█	█	█									
2.3	Erarbeitung eines Applikationsverfahrens				█	█	█								
AP 3	Aufbau und Optimierung von TEG-Modulen				█										
3.1	Lamination und Strukturierung der Bänder				█	█	█	█							
3.2	Isolation und Durchkontaktierung					█	█	█	█						
3.3	Integration zum Gesamtmodul							█	█	█					
AP 4	Auslegung/Design und Charakterisierung	█													
4.1	Untersuchung der elektr. Eigenschaften			█	█	█	█	█	█	█					
4.2	Modellbildung	█	█	█	█	█	█								
4.3	Auslegung/Design von TEG-Modulen				█	█	█	█	█	█					
4.4	Messverfahren und Modulcharakterisierung			█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	
AP 5	Entwicklung einer Verteilerstruktur										█	█	█	█	
AP 6	Aufbau und Funktionsnachweis											█	█	█	

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Aufgrund aktueller Diskussionen um den Klimawandel und dem damit begründeten Bedarf an regenerativen Energien kommt es seit dem Jahrtausendwechsel zu einem gesteigerten Interesse an TEGs. In Forschungsvorhaben wird nach Konzepten und Möglichkeiten gesucht, bestehende Wärmereservoirs und Abwärme-Quellen energetisch in breiter elektrischer Anwendung nutzbar zu machen. Vielversprechende Ansatzpunkte sind dabei der Einsatz von TEGs in solarthermischen Kraftwerken.¹ Diese sind bereits Stand der Technik, um solare Energie in Wärme und latente Wärme umzusetzen, zu speichern und über thermodynamische Prozesse in Elektrizität umzuwandeln. An dieser Stelle können TEGs genutzt werden, um die durch Strahlung absorbierte oder gespeicherte Wärmeenergie direkt in elektrische Energie zu konvertieren.¹⁻³ Es sind darüber hinaus Forschungen bekannt, die sich mit TEGs als erweiterte Technologie für thermische Solaranlagen befassen, um deren Konversionseffizienz zu steigern und dadurch die Amortisationszeiten zu verkürzen.⁴ Weitere Forschungsschwerpunkte sind im Bereich der mobilen Energieversorgung und in der Automobilindustrie zu finden. Große Wärmemengen werden bei herkömmlichen Otto- und Dieselmotoren über das Abgas in die Umwelt abgegeben. Durch eine

Integration eines TEGs in den Abgasstrang soll elektrische Energie für elektronische Bordgeräte zur Verfügung gestellt werden.⁵ Aktuelle Studien beschäftigen sich mit der Entlastung der Lichtmaschine durch TEGs im Abgasstrang und dessen Auswirkungen auf den Abgasdruck und somit auf die Leistung des Motors.

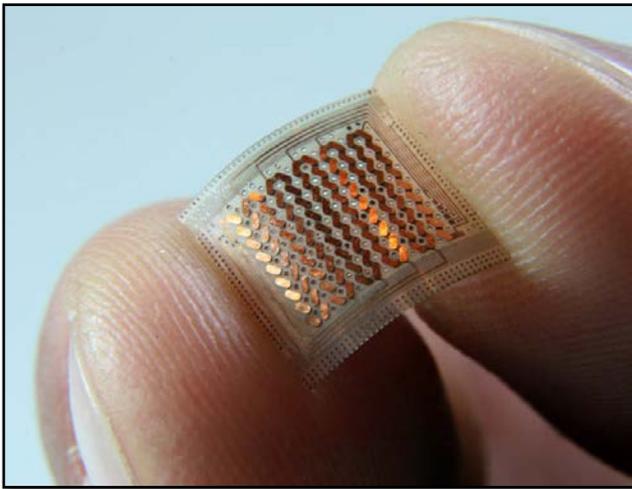


Abbildung 1: Darstellung eines formflexiblen TEGs. Das Substrat bildet dabei eine dünne Kunststoffolie.²¹

Die verwendeten thermoelektrischen Werkstoffe müssen möglichst hohe elektrische Leitfähigkeiten, eine geringe thermische Leitfähigkeit sowie einen möglichst großen Seebeckkoeffizienten besitzen. Diese Materialkennwerte sind in der thermoelektrischen Gütezahl ZT „figure of merit“ gebündelt. Typischerweise finden sich Werkstoffe mit höchsten ZT Werten in der Klasse der halbleitenden Materialien. Gesundheitsbedenkliche und kostenintensive Schwermetall-Legierungen wie Bi_2Te_3 oder PbTe sind hierbei oft zitierte und verwendete Standardmaterialien mit einer figure of merit $ZT \approx 1$ im jeweils optimalen Temperaturbereich. Die herkömmliche Herstellung von TEG-Modulen mit mäanderförmigen Strukturen ist ein sehr aufwändiger Prozess, bei dem die thermoelektrischen Werkstoffe als kleine Quader zwischen zwei keramische Substrate in Handarbeit gesetzt werden. Diese keramischen Substrate gewährleisten hierbei die mechanische Stabilität der Anordnung, wobei sie allerdings als thermischer Widerstand die nutzbare Temperaturdifferenz am thermoelektrischen Werkstoff verringern. Die fertigen TEG-Module müssen durch die keramischen Substrate auf einem möglichst planaren Untergrund zum Einsatz kommen oder umständlich in eine anderweitige Peripherie eingebunden werden. Die Rohstoff-, Fertigungs- und Anbindungskosten sowie die begrenzten Einsatzmöglichkeiten von starren Strukturen machen somit eine breite Anwendung unwirtschaftlich.

Trotz intensiven Forschungen sind die mit TEGs erreichten Wirkungsgrade immer noch im einstelligen Prozentbereich,^{2,6} was in Verbindung mit teuren Rohstoffen und Prozessen noch nicht wirtschaftlich ist.^{7,8} Eine plausible Anwendung findet sich allerdings dennoch bei elektrischen Kleinverbrauchern wie z.B. Sensoren. Hierbei kommt es vor Allem auf deren energetische Unabhängigkeit an und nicht auf maximale elektrische Leistung, was durch TEGs realisiert werden könnte. Das Nichtvorhandensein von mechanisch bewegten Bauteilen im TEG sichert zudem eine sehr lange Lebensdauer und den Wegfall von Instandhaltungskosten. Moderne Sensoren haben einen durchschnittlichen Energieverbrauch von circa $100 \mu\text{W}$, was durch TEGs in Verbindung mit einer vorhandenen Wärmequelle gedeckt werden kann.^{9,10} Neben der Versorgung von unzugänglichen Sensoren in technischen Anlagen ist z.B. die Versorgung von Hörgeräten und Herzschrittmachern durch die körpereigene Abwärme ein vielversprechender Einsatzbereich von

TEGs mit geringer Leistung.^{6,11-13} Zudem können Konsumartikel wie z.B. elektronische Uhren durch solche TEGs versorgt werden.¹⁴ Unter dem Stichwort „wearable electronics“ ist es das Ziel von Forschungsvorhaben, TEGs in die menschliche Kleidung zu integrieren.¹⁵ Gerade diese Szenarien stellen die Bedingungen der Ungiftigkeit, der wirtschaftlichen Material- und Prozesskosten und der Designfreiheit weit vor den Wirkungsgrad moderner TEGs, wodurch die Motivation dieser Arbeit begründet ist.

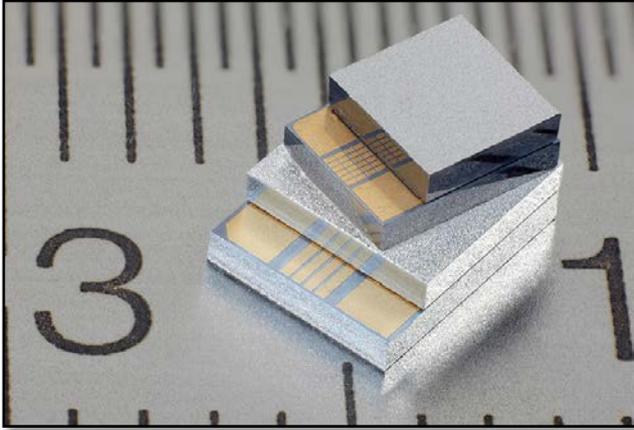


Abbildung 2: Darstellung von kommerziellen, miniaturisierten TEGs für sensorische Anwendungen.¹⁶

Mikro-TEGs für Sensorik-Anwendungen in der Größe weniger Millimeter sind Stand der Technik und werden bereits von verschiedenen Firmen kommerziell vertrieben.¹⁶ Abbildung 1 verdeutlicht die kompakte Größe der TEGs, die bereits realisiert werden kann. Überdies hinaus wurden Forschungsvorhaben initiiert, die eine weitere Miniaturisierung der Baugröße hin zur Submillimeter-skala zum Ziel haben.¹

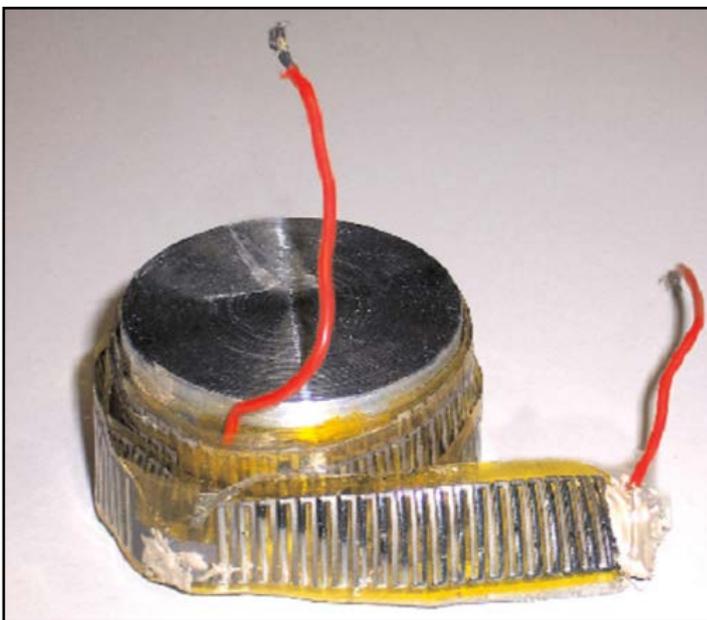


Abbildung 3: Darstellung eines, mit einer Mäanderstruktur beschichteten, Polymerbandes, was zu einem TEG aufgewickelt wurde.¹³

Darüber hinaus sind kosteneffizientere Fertigungswege für TEG-Strukturen Gegenstand aktueller Forschungen und wurden teilweise bereits realisiert. Über eine galvanische Abscheidung einer Halbleiterlegierung auf einer vorstrukturierten Polymerfolie konnte eine Mäanderstruktur prozess-

optimiert erzeugt werden, wodurch grundsätzlich eine großtechnische Produktion möglich ist (siehe Abbildung 2).¹⁷

Durch die Nutzung polymerer Werkstoffe ist zudem die Möglichkeit gegeben, formbare TEGs zu entwerfen, die bei Anwendungen auf einer gekrümmten oder flexiblen Topographie genutzt werden können.¹⁸ Es sind Ansätze bekannt, bei denen Polymerfolien mit TEG Strukturen bedruckt werden und anschließend formflexibel weiterverarbeitet werden, wie z.B. in Abbildung 3 zu sehen ist.^{12,13,19,20}

1.5 Verwendete Fachliteratur

- (1) Suter, C.; Tomeš, P.; Weidenkaff, A.; Steinfeld, A. A solar cavity-receiver packed with an array of thermoelectric converter modules. *Solar Energy* 2011, 85, 1511–1518.
- (2) McEnaney, K.; Kraemer, D.; Ren, Z.; Chen, G. modeling of concentrating solar thermoelectric generators. *Journal of Applied Physics* 2011, 110, 074502.
- (3) Li, P.; Cai, L.; Zhai, P.; Tang, X.; Zhang, Q.; Niino, M. Design of a Concentration Solar Thermoelectric Generator. *Journal of Electronic Materials* 2010, 39, 1522–1530.
- (4) Ulland, H. Entwicklung von neuartigen thermoelektrischen Generatoren und Ihr Einsatz in thermischen Solaranlagen, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2011.
- (5) Liebl, I.; Neugebauer, I.; Andreas, E.; Linde, M.; Mazar, B.; Stütz, D. Der thermoelektrische Generator von BMW macht Abwärme nutzbar. *MTZ-Motortechnische Zeitschrift* 2009, 70.
- (6) Qiu, K.; Hayden, A. C. S. A Natural-Gas-Fired Thermoelectric Power Generation System. *Journal of Electronic Materials* 2009, 38, 1315–1319.
- (7) Räßle, M. Industrielle Fertigung von Thermoelektrischen Modulen. In *Thermoelektrik: Eine Chance für die Automobilindustrie?*; Expert, 2008.
- (8) Ebling, D. Thermoelektrik - Herausforderungen auf dem Weg zur Anwendung. In *DPG Frühjahrsschule Thermoelektrik*; Köln, 28.03.-01.04.2011.
- (9) Fischerauer, G.; Stöber, R. Wireless Sensor Networks: Status and Trends. In *SENSOR+TEST Conference*; Nürnberg, 26.05.-28.05.2009; pp. 11–16.
- (10) Woias, P. Micro Energy Harvesting. In *IAV - 3. Thermoelektrik-Tagung*; Berlin, 21.11.-23.11.2012.
- (11) Weilguni, M.; Franz, M.; Slyusar, N. Feasibility Study and Life Cycle Energy Balance of Thermoelectric Generator Modules for Automotive Applications. In *IEEE 35th International Spring Seminar on Electronics Technology*; 09.05.-13.05.2012; pp. 355–359.
- (12) Francioso, L.; De Pascali, C.; Farella, I.; Martucci, C.; Cretì, P.; Siciliano, P.; Perrone, A. Flexible thermoelectric generator for ambient assisted living wearable biometric sensors. *Journal of Power Sources* 2011, 196, 3239–3243.
- (13) Weber, J.; Potje-Kamloth, K.; Haase, F.; Detemple, P.; Völklein, F.; Doll, T. Coin-size coiled-up polymer foil thermoelectric power generator for wearable electronics. *Sensors and Actuators A* 2006, 132, 325–330.

- (14) Kishi, M.; Nemoto, H.; Hamao, T.; Yamamoto, M.; Sudou, S.; Mandai, M.; Yamamoto, S. Micro-Thermoelectric Modules and Their Application to Wristwatches as an Energy Source. In IEEE 18th International Conference on Thermoelectrics; Baltimore, 29.08.-02.09.1999; pp. 301–307.
- (15) Jung, S.; Lauterbach, C.; Strasser, M.; Weber, W. Enabling Technologies for Disappearing Electronics in Smart Textiles. In IEEE International Solid-State Circuits Conference; San Francisco, 13.02.2003.
- (16) Micropelt GmbH www.micropelt.com (abgerufen am 3. November 2013).
- (17) Schwyter, E.; Glatz, W.; Durrer, L.; Hierold, C. Flexible Micro Thermoelectric Generator Based on Electroplated $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$. In DTIP; Nice, 09.04.-11.04.2008.
- (18) Glatz, W.; Muntwyler, S.; Hierold, C. Optimization and fabrication of thick flexible polymer based micro thermoelectric generator. *Sensors and Actuators A* 2006, 132, 337–345.
- (19) Hasebe, S.; Ogawa, J.; Shiozaki, M.; Toriyama, T.; Sugiyama, S.; Ueno, H.; Itoigawa, K. Polymer Based Smart Flexible Thermopile for Power Generation. In IEEE 17th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems; Maastricht, 25.01.-29.01.2004; pp. 689 – 692.
- (20) Madan, D.; Chen, A.; Wright, P. K.; Evans, J. W. Dispenser printed composite thermoelectric thick films for thermoelectric generator applications. *Journal of Applied Physics* 2011, 109, 034904.
- (21) GreenTEG GmbH ethlife.ethz.ch (abgerufen am 3. November 2013).

1.6 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Innerhalb des geförderten Projektes wurde über die Konsortialpartner hinaus nicht mit weiteren Stellen zusammengearbeitet.

2 Darstellung des Projektverlaufs

2.1 Erzielte Ergebnisse

Innerhalb des Projektes TOP wurde zur Entwicklung eines TEG-Moduls der Fokus der Entwicklung bezüglich der Ausgangsmaterialien auf Verbundwerkstoffe gelegt. Dadurch soll zum Einen eine maximale Designfreiheit zur Herstellung von TEG-Schenkeln gewonnen werden, zum Anderen die kostengünstigen Herstellungsrouten der Kunststoffverarbeitung zugänglich gemacht werden. Neben der polymeren Matrix wurde ebenfalls der Füllstoff des Verbundwerkstoffes so gewählt, dass er ungiftig, umweltverträglich, verfügbar, günstig und im industriellen Maßstab herstellbar ist. Ausgehend von bereits am Markt etablierten Füllstoffen auf Basis von dotiertem Zinnoxid wurden im Projekt zunächst der Füllstoff und anschließend der Verbundwerkstoff hinsichtlich seiner thermoelektrischen Eigenschaften optimiert. Hervorzuheben ist dabei, dass durch die Forschungsarbeiten im Projekt es möglich wurde die Gütezahl des Verbundwerkstoffes auf die des gesinterten Bulkmaterials anzuheben. Neben dem dotierten Zinnoxid, welches als n-leitender Schenkel eingesetzt wird, wurde außerdem ein Titansuboxid entwickelt, welches als p-leitender Schenkel eingesetzt wird. Beide Füllstoffe sind im industriellen Maßstab herstellbar und wurden

innerhalb des Projektes bereits im Technikumsmaßstab (20 kg) hergestellt. Diese Füllstoffe wurden zusammen mit einer polymeren Matrix zu Ringsegmenten über kunststoffverarbeitende Verfahren hergestellt, wodurch ein modular aufgebauter, rohrförmiger TEG realisiert werden konnte. Dieser zeichnet sich vor allem dadurch aus, dass durch das rohrförmige Design keine weitere Peripherieanbindung zum kalten und warmen Fluid benötigt wird, was sich wieder in zusätzlich reduzierten Herstellungskosten widerspiegelt. Obwohl die Gütezahl des entstandenen TEG deutlich geringer ist als die von Bismutellurid-basierten TEGs, liegen bereits die reinen Materialkosten bezogen auf die Gütezahl deutlich unterhalb als die des Standes der Technik (Bi_2Te_3). Der rohrförmige, hergestellte Demonstrator kann, auf Grund des verwendeten Kunststoffes mit sehr hohem anorganischem Anteil, bis zu Temperaturen von 450 °C dauerhaft betrieben werden.

Optimierung der Füllstoffgeometrie (lösemittelhaltige Verarbeitung)

Zu Projektbeginn wurden zunächst die thermoelektrischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffschichten unter Variation des Volumenfüllgrades eines SnO_2 Füllstoffes betrachtet. Hierbei wurden zunächst plättchenförmige, substrathaltige (Glimmer) Partikel (Minatec 31 CM, Merck) und globulare Partikel (Labormuster, Merck) separat betrachtet, um geeignete Aussagen treffen zu können. Darauf folgend wurden Mischungen der Füllstoffe untersucht. Hierbei kommt es durch den plättchenförmigen Charakter des Glimmers zu einer Verschiebung der Perkolationsschwelle hin zu geringeren Füllstoffeinwaagen, d.h. es wird weniger Füllstoff benötigt, um eine Sättigung der elektrischen Leitfähigkeit zu erreichen. Hierdurch kann zum einen Material und damit Kosten gespart werden und zum anderen liegt eine wesentlich geringere Verarbeitungsviskosität bei geringeren Füllstoffeinwaagen vor, was zu einem geringeren Lösemittelbedarf und somit zu einer Vereinfachung des Herstellungsprozesses führt. Die Kontaktierung der Plättchen untereinander ist durch die Plättchenform zusätzlich verbessert, was durch größere Berührungspunkte (-flächen) begründet ist. Nachteilig ist bei plättchenförmigen Partikeln hingegen der elektrisch isolierende Glimmer, der somit den effektiven Leitungsquerschnitt verringert. Diese beiden Effekte tragen im Verbundwerkstoff zur effektiven elektrischen Leitfähigkeit bei und müssen überprüft werden. Abbildung 4 zeigt REM Aufnahmen der verwendeten Füllstoffe.

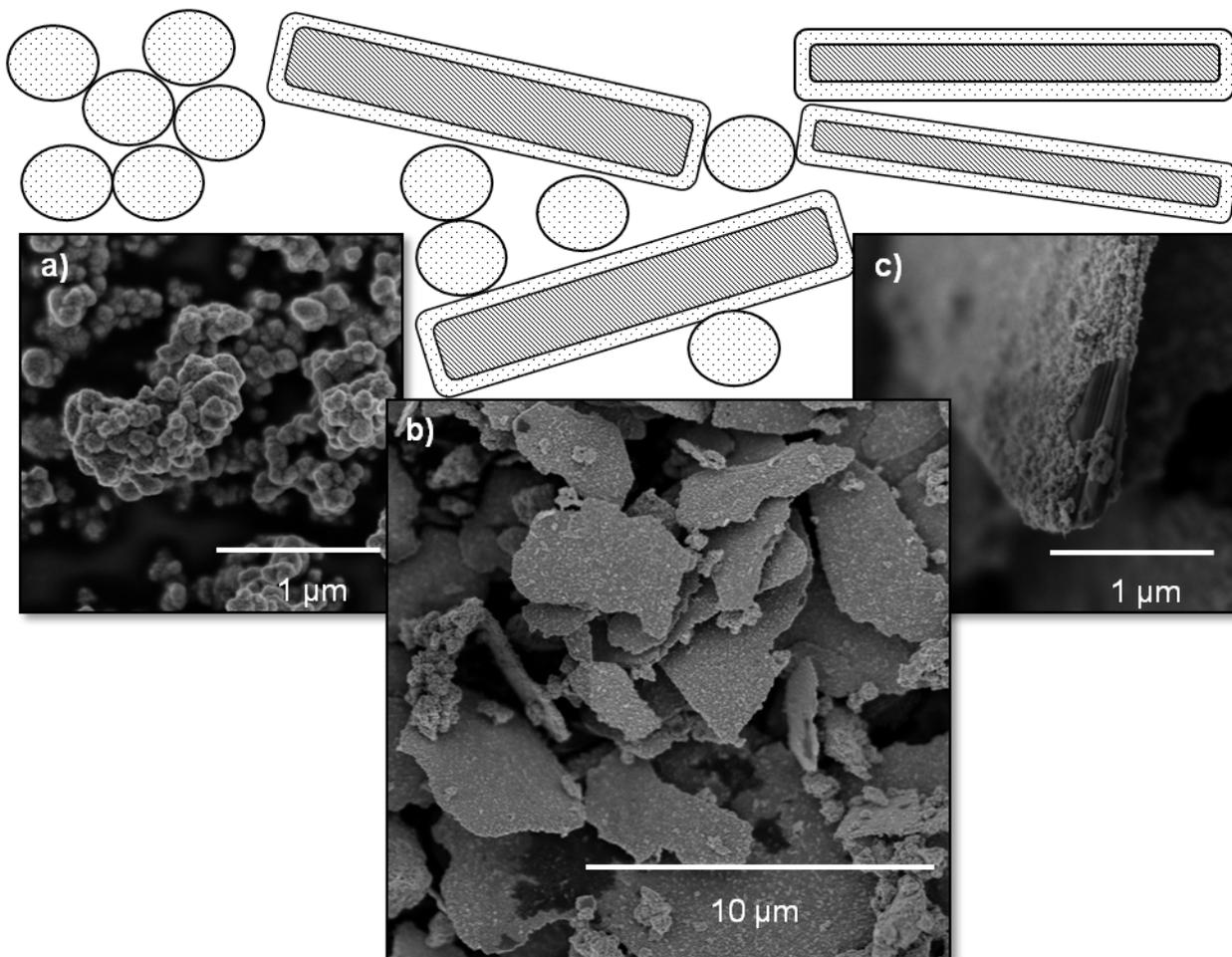


Abbildung 4: Schema und REM Aufnahmen der verwendeten Füllstoffe

Abbildung 5 zeigt die gemessenen Werte der rein globularen Partikel von der elektrischen Leitfähigkeit, der thermischen Leitfähigkeit, des Seebeckkoeffizienten sowie der Porosität. Die elektrische Leitfähigkeit verhält sich gemäß der Perkolationstheorie und steigt an der Perkolationsschwelle stark an. Die thermische Leitfähigkeit hat ebenso zunächst einen Anstieg. Beide Parameter fallen mit zunehmendem Füllgrad wieder ab, was mit einer einsetzenden Porosität korreliert ist, die aufgrund des zunehmenden Lösemittelbedarfs ansteigt. Der Seebeckkoeffizient bleibt konstant über alle Füllstoffeinwaagen, was theoriekonform ist, da er nicht vom Querschnitt und der Geometrie des Materials abhängig ist, sondern ausschließlich von den intrinsischen Halbleitereigenschaften. Zusammengefasst steigt ZT aufgrund der elektrischen Perkolation zunächst stark an, fällt aber mit zunehmender Porosität der Verbundwerkstoffschichten wieder ab. Letztendlich ist es also sinnvoll möglichst hohe Füllgrade zu realisieren, allerdings muss eine lösemittelbedingte Porosität vermieden werden. Bei allen Probeschichten wurde hierbei das Silikonharz Silres H62C von Wacker als Matrix verwendet.

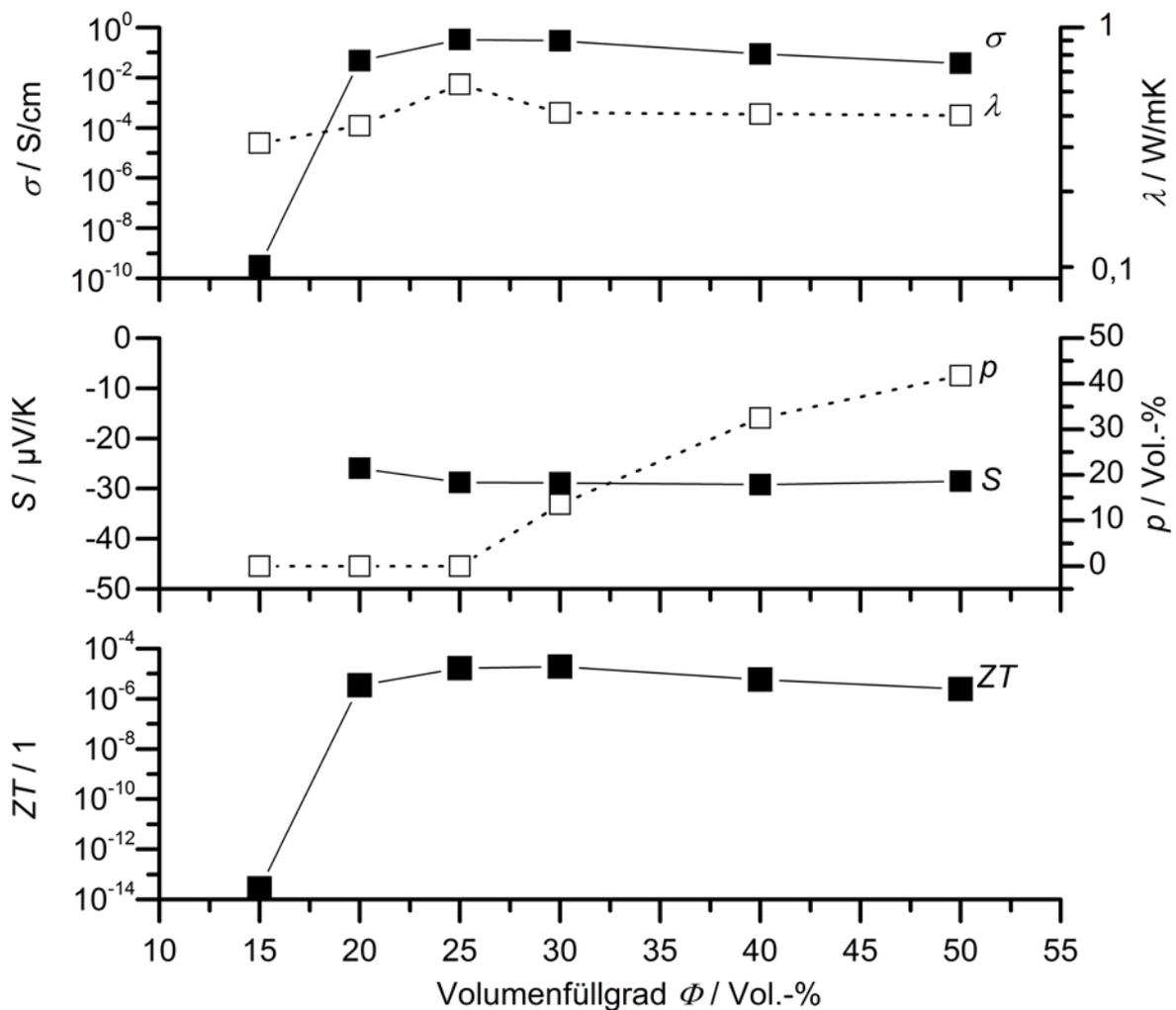


Abbildung 5: Variation des Partikelfüllgrades

Ein analoges Experiment mit rein plättchenförmigen Partikeln sowie Mischung aus plättchenförmigen Partikeln und globularen Partikeln ergibt keine weitere Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit und somit von ZT. Abbildung 6 zeigt den Verlauf des berechneten ZT Wertes aus 40 Messpunkten der einzelnen thermoelektrischen Parameter. Es befindet sich ein Maximum bei rein globularen Partikeln sowie bei einem höchstmöglichen Füllgrad bei gleichzeitig keiner oder sehr geringer Porosität (in diesem Fall 30 Vol.-%). Insgesamt kann also die Aussage getroffen werden, dass der plättchenförmige Charakter, bedingt durch ein elektrisch isolierendes Substrat negative Auswirkungen auf die Gütezahl ZT hat und somit nicht zielführend ist. Hierbei ist die elektrische Leitfähigkeit der sich am stärksten ändernde und somit einflussreichste Faktor auf ZT. Offensichtlich überwiegt der höhere intrinsische Widerstand der plättchenförmigen Partikel den besseren Kontaktierungseigenschaften. Im Folgenden wurde somit ausschließlich mit globularen Partikeln ohne Substrat weitergearbeitet.

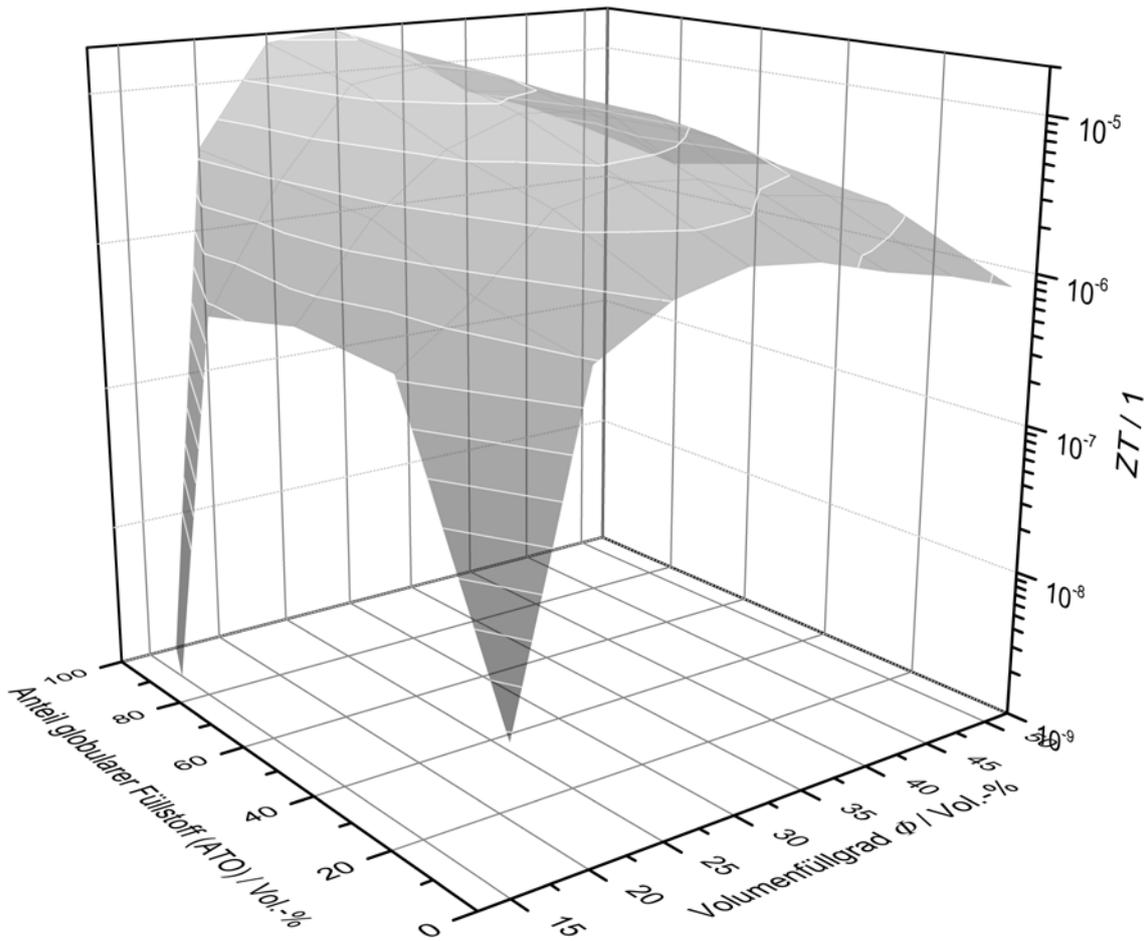


Abbildung 6: Übersicht über die Variation der Partikelgeometrie und des Füllgrades

Um die Viskosität der Ansätze und damit den Lösemittelbedarf bei der Verarbeitung zu senken wurden bifraktionale Partikelgrößenverteilungen verwendet. Insbesondere Partikel mit einem Durchmesser von ca. 10 μm wurden zu den herkömmlichen Partikeln mit einem Durchmesser von ca. 1 μm hinzu gemischt, um eine bessere Quervernetzung sowie einen geringeren Lösemittelbedarf realisieren zu können. Hierbei füllen die Partikel der kleineren Fraktion genau die geometrischen Zwischenräume der größeren Fraktion auf und bilden somit eine ideale Packung, die zu einer geringeren Viskosität führt. Abbildung 7 zeigt die gemessenen thermoelektrischen Werte sowie die gemessene Porosität als auch den berechneten ZT-Wert. Es zeigt sich deutlich die geringer werdende Porosität bis zu einem Minimum bei einer Partikelmischung von 75 zu 25. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit einer statistisch möglichen Partikelanordnung von 64 Vol.-% (random dense packing von monomodalen Kugeln). Sowohl die thermische als auch die elektrische Leitfähigkeit besitzen an dieser Stelle ein Maximum, was auf die geringer werdende Porosität zurückzuführen ist. Der ZT-Wert nimmt tendenziell mit zunehmendem Anteil großer Partikel sowie mit abnehmender Porosität zu, hat allerdings ein Plateau und kein ausgezeichnetes Maximum, was auf die ebenfalls ansteigende thermische Leitfähigkeit zurückzuführen ist. Insgesamt ist also ein möglichst hoher Füllgrad ohne Porosität bei einer angepassten Partikelgrößenverteilung zu realisieren, um die thermische Leitfähigkeit möglichst gering zu halten und somit höchste ZT Werte zu erhalten. Es wurde daraufhin ein Füllstoff mit einer solchen Partikelgrößenverteilung in Zusammenarbeit mit der Firma Merck ausgearbeitet, der allerdings im

Folgenden nur noch mit lösemittelfreiem Spritzguss (Thermoplaste) und Formpressen (Silikon) verarbeitet wurde.

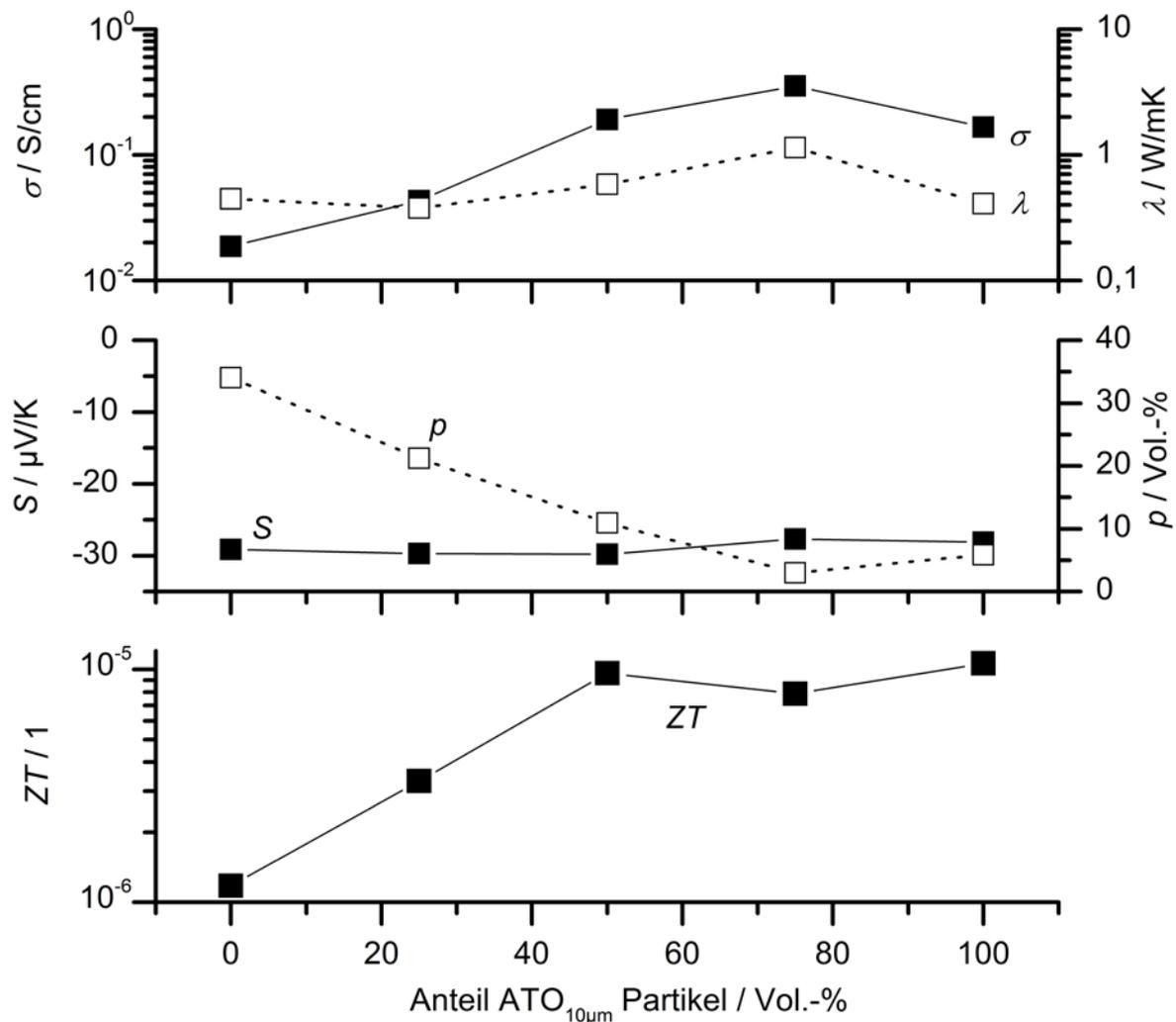


Abbildung 7: Variation der Partikelgröße

2.1.1 Verbundwerkstoffoptimierung auf Thermoplastbasis (Spritzguss)

Zunächst wurden acht Thermoplaste als mögliche Kandidaten für die Verbundwerkstoffmatrix identifiziert. Diese waren PP, PA, PEEK, PPS, PC, PSU, PA Copolymer und PEI. Hierbei stellte sich grundsätzlich heraus, dass teilkristalline Matrizen (PA, PP, PEEK, PPS) eine deutlich höhere elektrische Leitfähigkeit liefern und somit für thermoelektrische Verbundwerkstoffe besser geeignet sind. Dieser Effekt ist auf die Füllstoffverdrängung in den kristallinen Bereichen und somit auf eine Füllstoffanhäufung und somit eine effektivere Leitpfadbildung in den amorphen Bereichen zurückzuführen. Insgesamt lieferten die Verbundwerkstoffe mit PP die besten thermoelektrischen Ergebnisse, wonach in dieser Matrix verschiedene Füllstoffe bei 50 Vol.-% Füllstoffeinwaage charakterisiert wurden. Die Tabelle 4 zeigt hierfür die gemessenen Werte und gefundenen Eigenschaften. Hierbei wurden größere FTO Partikel (Fluor-Zinn-Oxid, Größe ca. 20 µm) mit den herkömmlichen Zinn-Antimonoxid-Partikeln (ATO, rein globular, 1 µm) sowie verschiedenen

angepassten Fraktionsverteilungen ATO_{PF} und ATO_V verglichen. Letztendlich konnte mit FTO und ATO gleiche ZT Werte von 1^{-5} erreicht werden, die optimierte Partikelgrößenverteilung von ATO_{PF} konnte an dieser Stelle nicht genutzt werden, da die spezifische Oberfläche zu groß war für eine Thermoplastverarbeitung. Dieser Füllstoff konnte aber im Anschluss mit dem Formpressverfahren genutzt werden.

Tabelle 4: Übersicht über die thermoelektrischen Kennwerte von thermoplastischen Verbundwerkstoffen

	FTO	FTO _V	ATO _{PF}	ATO	ATO _V
gemessene Werte					
σ / S/cm	(1,1 ± 0,54) × 10 ⁻¹	(5,3 ± 2,3) × 10 ⁻²	-	(4,0 ± 0,46) × 10 ⁻¹	(7,5 ± 3,7) × 10 ⁻²
λ / W/mK	1,25	1,14	-	0,88	0,80
S / μV/K	-58,5	-57,9	-	-26,6	-33,4
berechneter Wert					
ZT / 1	9,7×10 ⁻⁶	4,9×10 ⁻⁶	-	1,0×10 ⁻⁵	3,4×10 ⁻⁶
weitere Eigenschaften					
Verarbeitbarkeit	sehr gut	sehr gut	-	gut	schlecht
Fazit	positiv	negativ	negativ	positiv	negativ

2.1.2 Verbundwerkstoffoptimierung durch Formpressen (Lösemittelfrei)

Durch ein Formpressverfahren mit bis zu 10kN/cm² konnten Formpresskörper hergestellt werden, deren Matrixgehalt nochmals deutlich reduziert werden konnte. Hierbei konnte ein maximaler Füllgrad von ca. 61 Vol.-% erreicht werden, was in etwa dem maximal möglichen Füllgrad von monomodalen globularen Partikeln von 64 Vol.-% entspricht (siehe Abbildung 8). Die Reduktion des Matrixgehalts unter 39 Vol.-% führte hierbei zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und gleichzeitig zu einer Reduktion der thermischen Leitfähigkeit, da eine gezielte Porosität in den polymeren Anteil eingebracht wurde. Diese Porosität führt dabei allerdings nicht zu einer Auflockerung des Partikelnetzwerkes, wie bei der lösemittelhaltigen Verarbeitung und somit nicht zum Abfall der Leitfähigkeiten. Abbildung 9 zeigt den Verlauf des aus den Messwerten berechneten ZT Wertes in Abhängigkeit des Matrixgehaltes. Den größten Wert lieferten die Probekörper ohne Zugabe von polymerer Matrix. Diese sind allerdings mechanisch nicht stabil und somit nicht als TEG-Werkstoff einsetzbar. Ab einem Matrixgehalt von ca. 15 Vol.-% waren die Probekörper mechanisch stabil und damit als thermoelektrischer Verbundwerkstoff brauchbar.

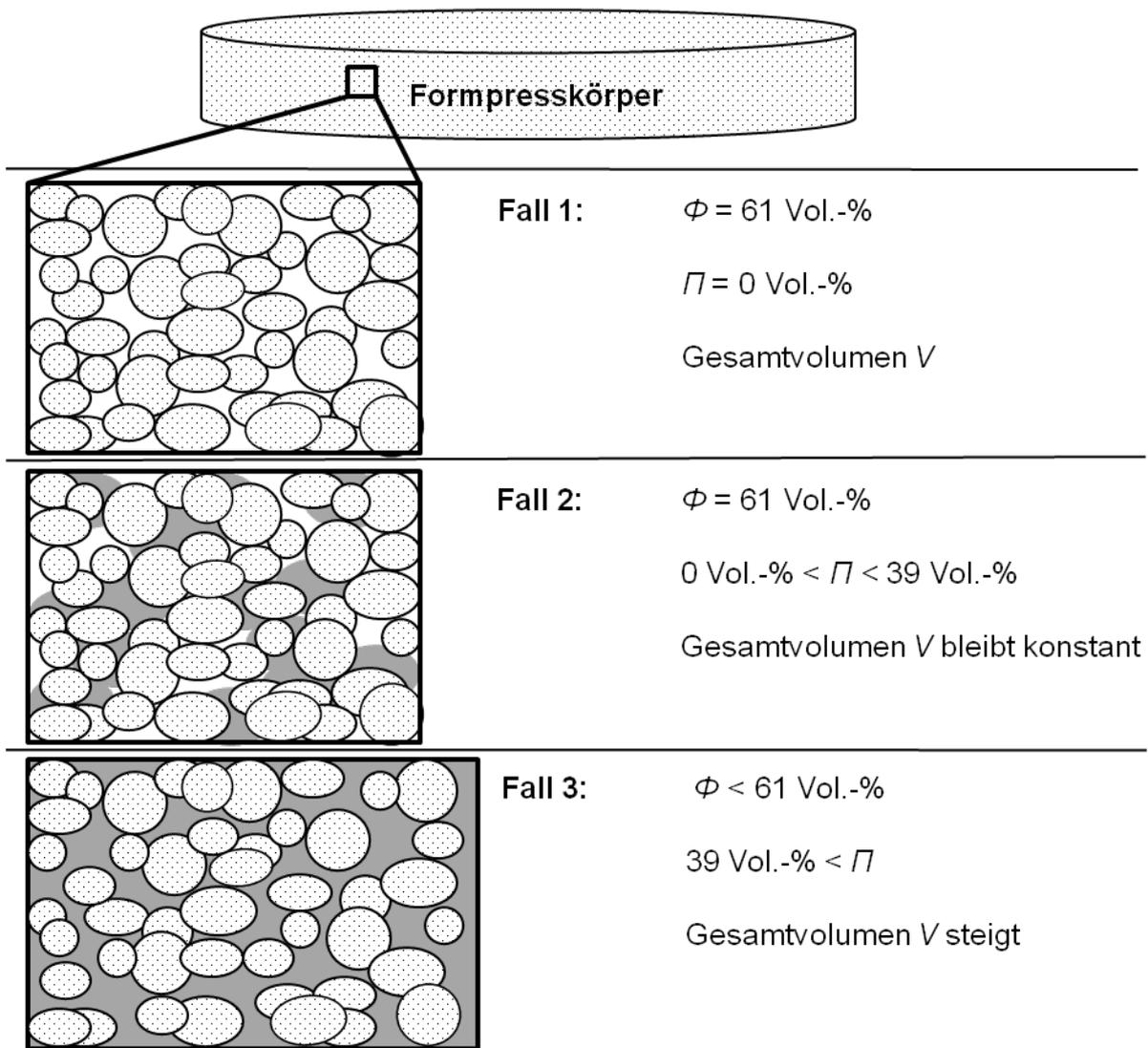


Abbildung 8: Schema der Matrixreduktion in Formpresskörpern

Da bei diesem Verarbeitungsverfahren die Verarbeitviskosität keine Rolle spielt, was es ebenso möglich die angepassten Füllstoffe mit einem hohen Feinanteil und somit mit einer hohen spezifischen Oberfläche zu verarbeiten. Somit konnte auch der optimierte Füllstoff ATO_{PF} verarbeitet werden, der letztendlich die besten ZT Werte lieferte, da die elektrische Leitfähigkeit nochmals angehoben wurde und gleichzeitig aber die thermische Leitfähigkeit verringert werden konnte.

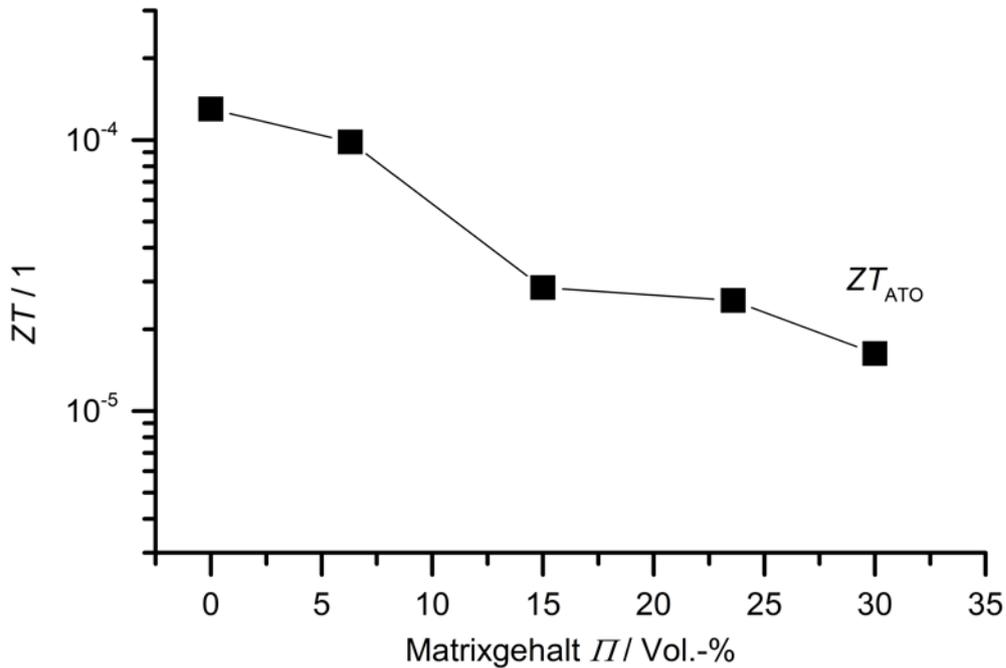


Abbildung 9: Weitere Reduktion des Matrixgehaltes in Formpresskörpern

Durch eine gezielte Temperaturlagerung der Probekörper bis 700°C unter atmosphärischen Bedingungen konnte eine weitere Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit erzielt werden, da bei Zinnoxid in diesem Temperaturbereich bereits Oberflächendiffusionseffekte auftreten und somit Sinterhalse zwischen den Partikeln entstehen. Hierbei werden ebenso die zwischenliegenden Oberflächenrandschichten der Partikel reduziert. Durch den hohen Feinanteil von ATO_{PF} konnte dieser Sinterprozess nochmals begünstigt werden. Der Seebeckkoeffizient der Probekörper ändert sich hierbei nur unmerklich, wohingegen die thermische Leitfähigkeit durch die mechanische Verbindung der Partikel ansteigt. Hierbei nimmt die teilpolymere Matrix (Silres H62C) eine besondere Rolle ein, da sie nur partiell im Verbundwerkstoff pyrolysiert und eine anorganische SiO₂ Matrix verbleibt, welche die mechanische Stabilität des Verbundwerkstoffes weiterhin garantiert. Eine Zugabe von ca. 5 % reinen Zinn-Nanopartikeln konnte den Ansinterprozess der SnO₂ Partikel weiter begünstigen und somit eine weitere Leitfähigkeitserhöhung erzeugen. Es wurde eine optimale Auslagerungstemperatur von 500°C sowie eine Auslagerungszeit von 1 Stunde gefunden. Die Ergebnisse der Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, der thermischen Leitfähigkeit sowie des Seebeckkoeffizienten und des berechneten ZT-Wertes sind in Abbildung 10 dargestellt. Es sind Probekörper mit jeweils 15 Vol.-% Silikonharz mit und ohne Zinn-Nanoadditiv gegenübergestellt. Es konnte somit eine elektrische Leitfähigkeit von ca. 19 S/cm sowie ein ZT Wert von 6x10⁻⁴ erreicht werden, was im Bereich von gesinterter SnO₂ liegt. Die thermische Leitfähigkeit liegt dabei im Bereich von 0,8 W/mK, was sehr klein ist. Letztendlich wurde nun mit diesen Materialien ein neuartiges Konzept für einen TEG entwickelt. Hierbei sollte die vorhandene Designfreiheit genutzt werden, um einen TEG mit einer direkt nutzbaren Geometrie zu erhalten. Es wurde sich somit für eine rohrartige Geometrie für eine Anwendung bei warmen Fluiden und Gasen entschieden.

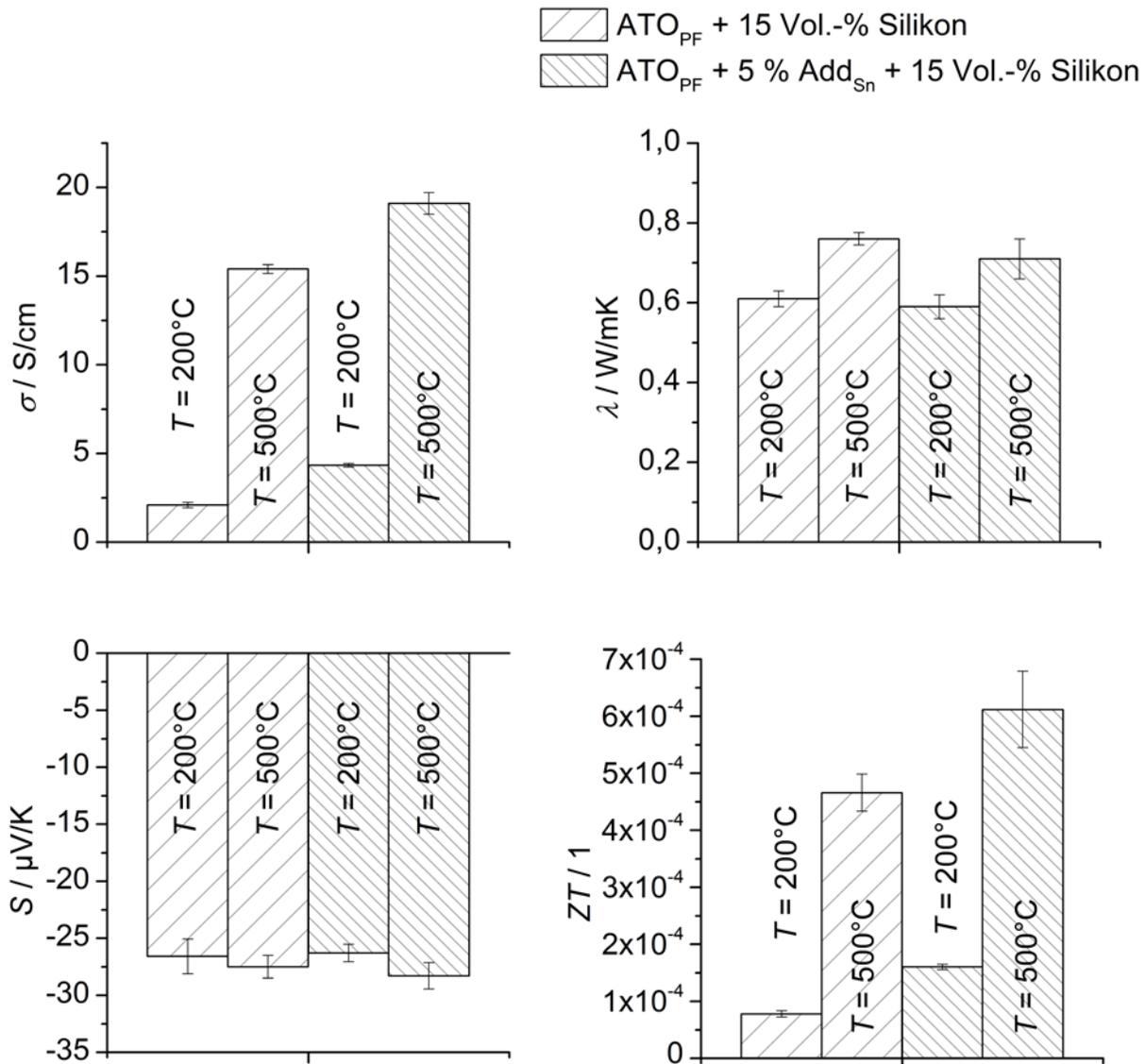


Abbildung 10: gemessene Parameter der besten Verbundwerkstoffe

2.1.3 Konzept eines rohrförmigen TEGs (Nutzung der Designfreiheit)

Abbildung 11 zeigt das Schema eines rohrartigen TEGs, welcher aus einzelnen Rohrsegmenten besteht, die direkt miteinander verschraubt werden können und somit einen modularen Aufbau darstellen. Die Rohrsegmente bestehen dabei aus zwei metallischen Ringen und besitzen jeweils ein Außen- und ein Innengewinde. Der Innenradius wurde vom Projektpartner MRT hinsichtlich der maximalen Ausgangsleistung simuliert und auf 25 mm festgelegt. Ebenso wurde die radiale Schichtdicke der thermoelektrischen Schicht auf 1,2 mm determiniert. Die Länge der Ringsegmente wurde auf 10 mm gewählt. Die Herstellung der Ringsegmente wurde dabei mit einem ringförmigen Stempel durch einen Pressvorgang realisiert. Die Ergebnisse der SnO₂ Entwicklung konnten dabei auf ein p-leitendes Ti₂O₃ übertragen werden, wodurch sowohl ein n-Leiter als auch ein p-Leiter zur Verfügung stand. Abbildung 12 zeigt das Schema des Pressvorgangs der Ringsegmente.

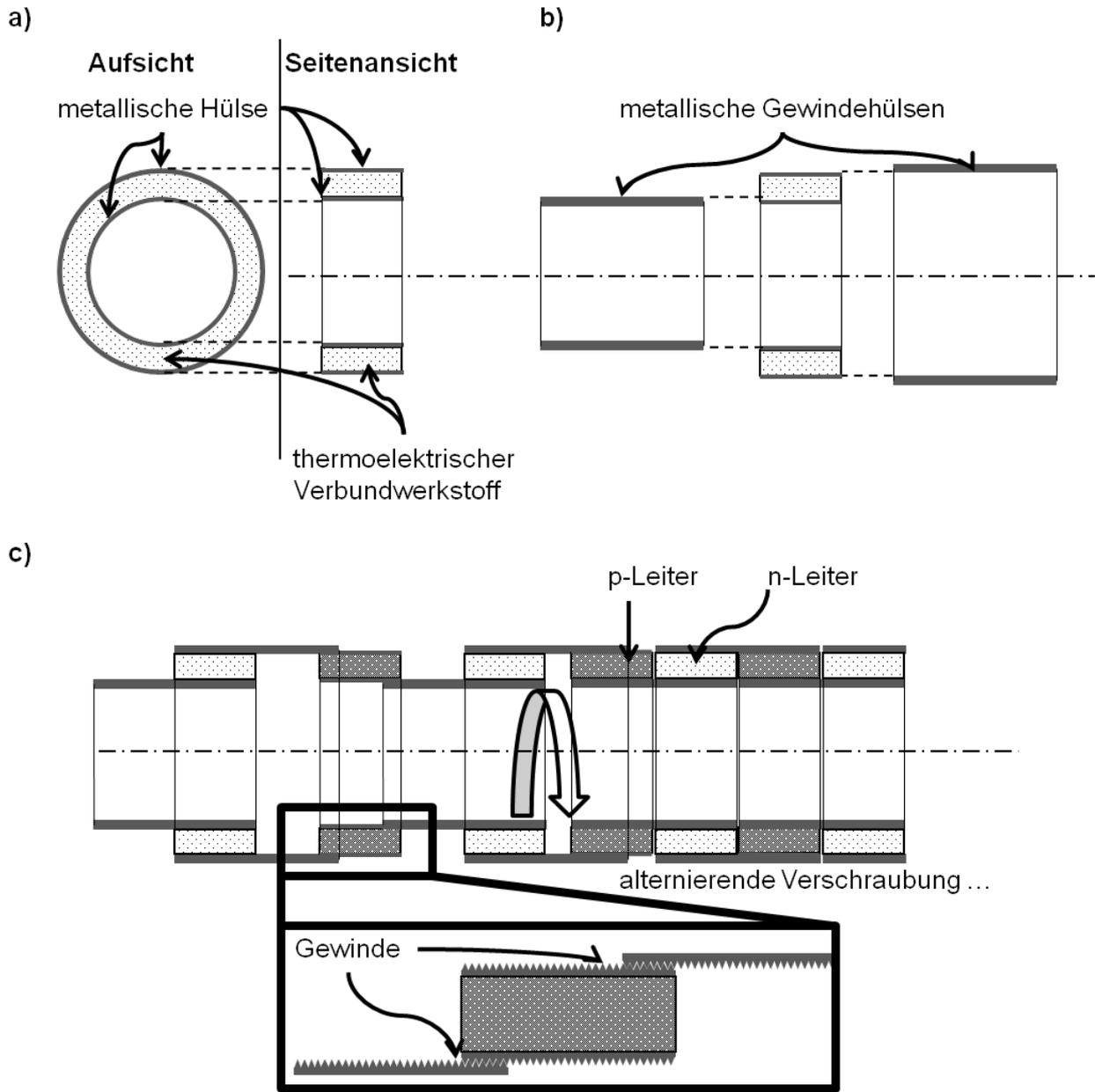


Abbildung 11: Schema des modular verschraubbaren, rohrartigen TEGs

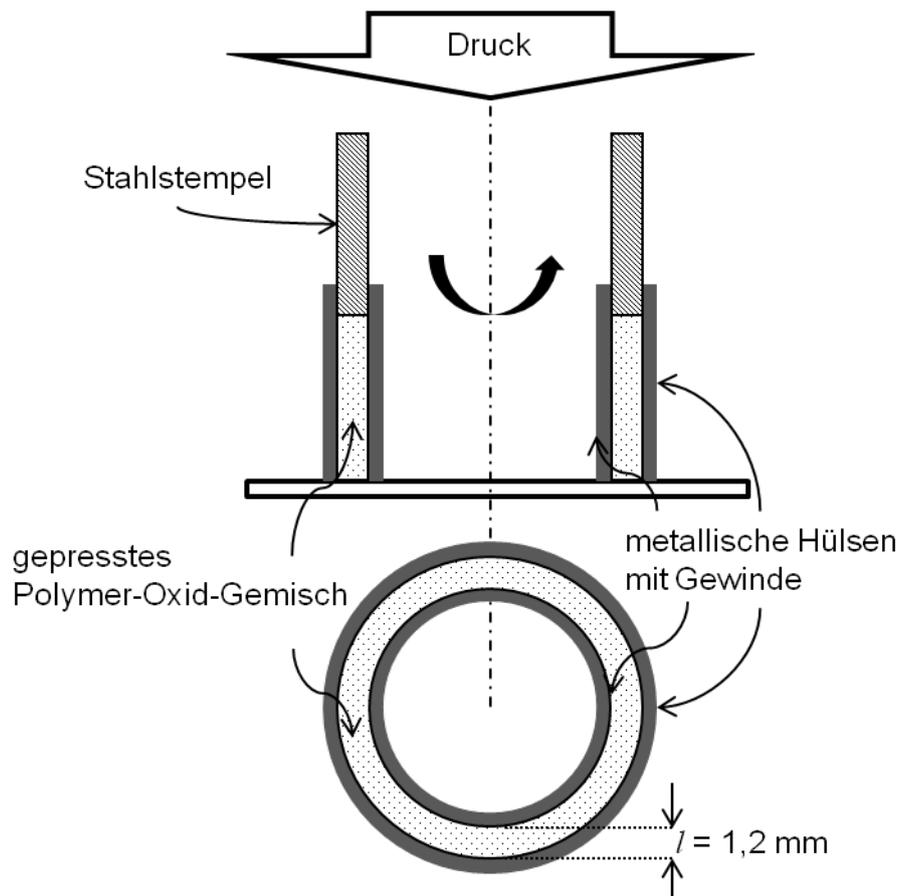


Abbildung 12: Herstellung der Ringsegmente durch Formpressen

Abbildung 13 zeigt Fotos der fertigen Ringsegmente und eines verschraubten Demonstrators, bestehend in diesem Fall aus jeweils 2 n-leitenden und 2 p-leitenden Ringsegmenten. Die Länge der Ringsegmente kann dabei flexibel variiert werden, je nachdem welche Anwendung das Ziel ist und welche Ausgangsleistung dabei erreicht werden muss. Zusätzlich wurden Gewindehülsen gefertigt, um die einzelnen Segmente innenliegend und außenliegend verschrauben zu können. Die Leistung eines beispielsweise 50 cm langen Demonstratorrohres in Abbildung 14 für die besten entwickelten Werkstoffe SnO_2 , Ti_2O_3 und CuFeO_2 bis zu einer Temperaturdifferenz von 500°C dargestellt. Die thermoelektrischen Parameter sind dabei gemessene Werte. Die Ausgangsleistung nimmt gemäß dem Carnotwirkungsgrad mit zunehmender Temperaturdifferenz zu und liegt maximal mit einer Temperaturdifferenz von 500 K bei ca. 100W.



Abbildung 13: Fertige Ringsegmente (links) und rohrartiger TEG-Demonstrator (rechts)

Leistung eines 50 cm Demonstrators

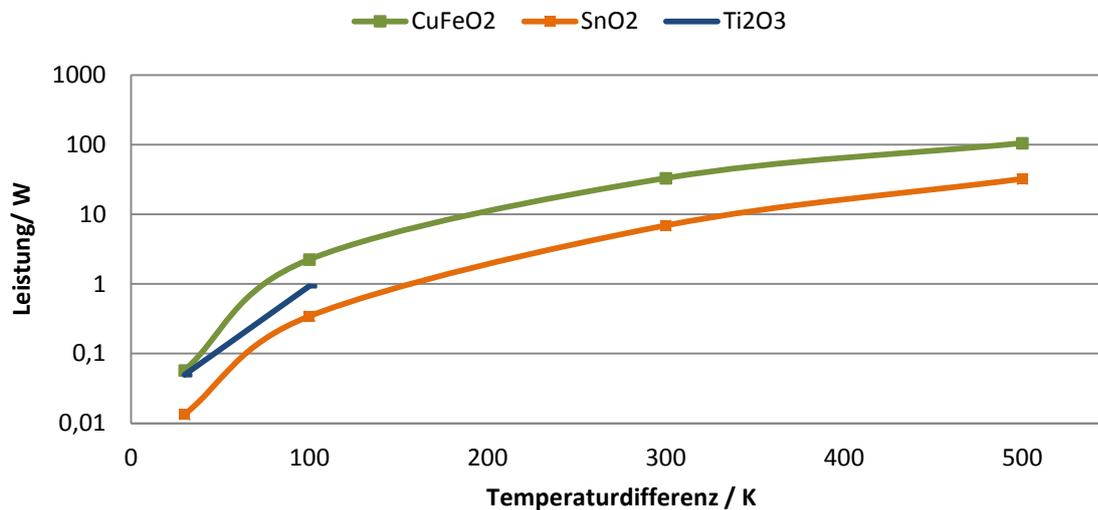


Abbildung 14: Ausgangsleistung des entwickelten Demonstrators

In Abbildung 15 hingegen ist die Ausgangsleistung eines einzigen Ringsegmentes mit der Länge 1 cm bei einer moderaten Temperaturdifferenz von 20 K angegeben, wie es z.B. für einen Kleinverbraucher, wie einen Sensor möglich wäre. Die gestrichelte Linie ist hierbei der zeitlich gemittelte Verbrauch eines modernen Sensors, es kann also mit dem entwickelten Verbundwerkstoff eine kostengünstige Energiequelle für energieautarke Sensoren realisiert werden. Die jeweiligen Spannungen, die bei dieser Temperaturdifferenz aus einem Ringsegment entnommen werden können bewegen sich im Bereich weniger Millivolt, was bereits durch moderne Spannungswandler zu höheren Spannungen transformierbar ist. Eine mäanderförmige Seriellschaltung der Ringsegmente (durch die modulare Verschraubung) kann bei Bedarf die Spannung und die Ausgangsleistung erhöhen.

Ausgangsleistung @ dT = 20 K, 1 Segment

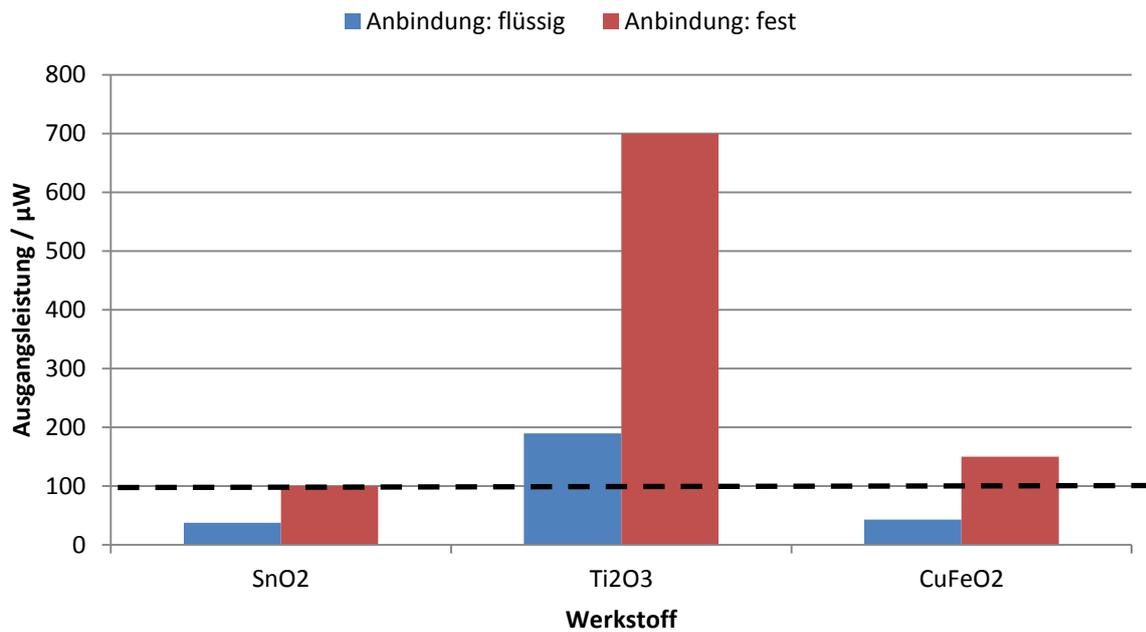


Abbildung 15: Ausgangsleistung eines einzelnen Segments

2.2 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse

Wird der entwickelte TEG mit dem Stand der Technik verglichen, so kann dies hinsichtlich folgender Gesichtspunkte betrachtet werden:

- Leistung bezogen auf die Materialkosten
- Umweltverträglichkeit, Toxizität und Verfügbarkeit
- Herstellungskosten
- Peripherieanbindung

Wird der neuentwickelte TEG lediglich dem Stand der Technik (Bi_2Te_3) hinsichtlich der Gütezahl (ZT) gegenübergestellt wird deutlich, dass der Wirkungsgrad der Neuentwicklung deutlich geringer ausfällt als der des Referenzmaterials. Werden jedoch die Materialkosten in den Vergleich mit einbezogen wurde im geförderten Projekt ein TEG-Material entwickelt, welches sich deutlich effizienter als Bismutellurid darstellt und zwar hinsichtlich der Leistung bezogen auf die Materialkosten (vgl. Leistungskosten in Abbildung 16). Im Gegensatz zum Stand der Technik wurde zudem auf giftige und Umwelt belastende Materialien verzichtet und besonderer Fokus auf die Materialverfügbarkeit gelegt.

Der Preis je Kilogramm Bismutellurid wurde der Literatur entnommen, dotiertes Zinnoxid und Titansuboxid in einer polymeren Matrix wurde vom Pigmenthersteller Merck KGaA abgeschätzt. Die physikalischen Kenngrößen der Referenz wurden der Literatur entnommen, die der entwickelten Verbundwerkstoffe wurden gemessen. Daraus ergibt sich, dass ein TEG basierend auf 1 kg Bismutellurid 6000 € Materialkosten für die Thermoschenkel in Anspruch nehmen würde, wohingegen ein TEG basierend auf den genannten Verbundwerkstoffen, unter Annahme für die jeweiligen Thermoschenkel die gleiche Masse an thermoelektrischem Material zu verbauen,

lediglich 70 Euro in Anspruch nehmen würde. Werden nun diese Materialkosten auf die jeweilige Leistung bezogen so stellt sich heraus, dass die Materialkosten bezogen auf die Leistung des Verbundwerkstoffes etwa 97 % beim n-Verbundwerkstoff auf Basis von dotiertem Zinnoxid und 14 % beim p-Verbundwerkstoff auf Basis von dotiertem Titansuboxid betragen (100 % entspricht dem Referenzmaterial).

	Bi ₂ Te ₃	n-Verbundwerkstoff Sb/SnO ₂ / Polymer	p-Verbundwerkstoff Ti ₂ O ₃ / Polymer
Preis [€/kg]	6000	70	70
ZT []	5,0 · 10 ⁻¹ (@ 40 °C)	1,2 · 10 ⁻³ (@ 40 °C)	4,2 · 10 ⁻³ (@ 40 °C)
PVK [Vol. %]	100	50	50
Dichte [g/cm ³]	7,7	3,4	2,3
Lambda [W/mK]	1,5	0,6	0,6
Materialverbrauch [%]	100	20	10
Kosten pro TEG [€]	6000	14	7
Leistungskosten [€/ZT]	12000	11700	1700
Leistungskosten [%]	100	97	14
	Großtechnische Anwendung auf Grund der beschränkten Verfügbarkeit fraglich	Anwendung als autarke Energiequelle für Sensoren	

Abbildung 16: Gegenüberstellung der Materialkosten thermoelektrischer Materialien bezogen auf die jeweilige Leistung (ZT)

Um die absoluten Kosten der TEGs basierend auf den untersuchten Materialien mit denen eines Referenz-TEGs vergleichen zu können müssen die Herstellungskosten und die Kosten für die Peripherie in Betracht gezogen werden. Da dies jedoch nicht mit Zahlen untermauert werden kann wurden lediglich relative Schätzungen getroffen. Hierbei wurden ebenfalls die Materialperformance, die Designfreiheit, sowie die Automatisierbarkeit in der Herstellung berücksichtigt (vgl. Abbildung 17). Es kann festgestellt werden, dass der Verbundwerkstoff dabei deutliche Vorteile gegenüber der Referenz besitzt. Denn es ist zum Einen davon auszugehen, dass die Herstellungskosten der Verbundwerkstoffe auf Grund der Zuhilfenahme von Kunststoffverarbeitungsrouten deutlich geringer ausfallen als die händische Bestückung der Stand der Technik TEGs mit Bi₂Te₃ Schenkeln. Zum Anderen werden weitere Kosten eingespart, da die enorme Designfreiheit der Verbundwerkstoff-TEGs zum Beispiel eine tubulare Formgebung ermöglicht, wodurch eine zusätzliche Peripherie für die thermische Anbindung überflüssig wird.

Auf Grund der genannten wirtschaftlichen Vorzüge erachtet das Projektkonsortium eine Anwendung des entwickelten TEGs als Energiequelle für energieautarke Sensoren als zielführend. Aufgrund des relativ schlechten Wirkungsgrades (ZT) ist jedoch die Anwendung zur Energierückgewinnung, wie ursprünglich angedacht, als nicht zielführend einzuordnen.

	Bi_2Te_3	Verbundwerkstoff
Umweltverträglichkeit	unverträglich	verträglich
Toxizität	giftig	ungiftig
Verfügbarkeit	gering	hoch
Designfreiheit	sehr gering	sehr hoch
Automatisierungsgrad	sehr gering	sehr hoch
Verarbeitungskosten	sehr hoch	sehr gering
Peripherie	benötigt	nicht benötigt

- TEG-Rohr kann extrudiert/gespritzt werden
- Keine weiteren Schritte im Herstellungsprozess nötig
- Substratlose Herstellungsrute

Abbildung 17: Gegenüberstellung der Materialperformance von thermoelektrischen Materialien

2.3 Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Im Laufe der Projektlaufzeit konnte ein Wandel auf dem Forschungsgebiet der Thermoelektrik festgestellt werden. Eine effektive, zusätzliche Energiewandlung von Abwärme durch TEGs zur Steigerung von Wirkungsgraden im KFZ, in Kraftwerken oder in Industrieanlagen allgemein ist aktuell nicht realistisch. Dies beruht zum einen auf den weiterhin sehr geringen ZT-Werten der Thermoelektrika und zum anderen auf den eher geringen zur Verfügung stehenden Temperaturgradienten sowie der herausfordernden thermischen Anbindungen der TEGs an vorhandene Wärme- und Kältereservoirs. Diese Effekte in Kombination bedingen einen kleinen Wirkungsgrad von nur einigen Prozent selbst bei hochleistungsfähigen thermoelektrischen Materialien, die aus teuren, giftigen und nicht verfügbaren Materialien bestehen. Zudem machen die hohen Herstellungskosten von fertigen Modulen und deren komplexe Peripherieanbindungen den Einsatz von TEG unwirtschaftlich im Vergleich zu herkömmlichen thermodynamischen Energiewandlern. Der Forschungstrend geht aus diesen Gründen vielmehr in Richtung kostengünstiger Thermoelektrika sowie hochautomatisierbarer Herstellungsverfahren von TEG-Modulen, wodurch bewusst Einbußen der Leistungsfähigkeit in Kauf genommen werden, allerdings durchaus eine höhere Preiseffizienz erreicht werden kann. Die Anwendungsgebiete sind hierbei dezentrale Kleinverbraucher, wie sie hauptsächlich in der Sensortechnik zu finden sind. Sensoren sind vielzählig z.B. in den Bereichen Mobilität (Flugzeug, KFZ, Bahn), Industrieprozesssteuerung, Healthcare (Biosensorik) oder Lifestyle zu finden. An dieser Stelle können TEGs durch kleine Temperaturdifferenzen Kabelzuleitungen oder Batterielösungen substituieren und somit Gewicht

und fossilen Treibstoff sparen oder generell eine kostengünstige Energieversorgung an sonst unzugänglichen Stellen ermöglichen.

2.4 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

- (1) Plochmann, B.; Lang, S.; Rüger, R.; Moos, R.: Optimization of thermoelectric properties of metal-oxide-based polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science* **2014**, 131, 40038.
- (2) Tjoa, H.; Plochmann, B.; Fischerauer, G.: Modeling and design of tubular thermoelectric generator used for waste heat recovery. In *11th European Conference on Thermoelectrics*; Noordwijk, 18.11.-20.11.**2013**.
- (3) Tjoa, H.; Fischerauer, G.; Stöcker, T.; Moos, R.; Klein, S.; Rüger, R.; Plochmann, B.; Lang, S. Thermoelektrische Generatoren zur Stromerzeugung aus Abwärme (Poster). In *Symposium „Vernetzte Energieforschung – Verwertung ungenutzter Energieströme“*, Bayreuth, 03.04.**2014**.
- (4) Stöcker, T.; Plochmann, B.; Lang, S.; Klein, S.; Rüger, R.; Moos, R. Materials for a novel thermoelectric generator with a high degree of design freedom (Poster). In *International Conference on Thermoelectrics*, Nashville, 06.07.-10.07.**2014**.
- (5) Lang, S. Anwendung oxidischer Halbleiter zur Umwandlung der Abwärme aus Kraftwerks- und Industrietechnologie (Projekt Thermo Oxid Power). In *Öffentliches Statusseminar „Thermoelektrik“*, Frankfurt, 16.10-17.10.**2012**.
- (6) Plochmann, B. Polymer-Oxid-Verbundwerkstoffe für neuartige thermoelektrische Generatoren mit großer Designfreiheit, Dissertation, Universität Bayreuth, **2014**.