

Abschlussbericht

Einrichtung: Merck KGaA Darmstadt

Vorhabensbezeichnung: Thermo Oxid Power – Strom aus Wärme
mit thermoelektrischen Generatoren
(TOP)

Förderkennzeichen: FKZ 03X3553

Bewilligungszeitraum: 01.05.2011 – 30.09.2014

Berichtszeitraum: 01.05.2011 – 30.09.2014

Projektleiter: Dr. Reinhold Rüger

Hauptsächlich beteiligte
wissenschaftliche Bearbeiter: Dr. Reinhold Rüger
Dr. Sylke Klein

1 Kurze Darstellung

1.1 Aufgabenstellung

In Industrieanlagen und Kraftwerken gehen zwischen 20 und 50 Prozent der eingesetzten Primärenergie als Abwärme verloren [K. Schierle-Arndt, W. Hernes, *Chemie in unserer Zeit*, 47, 92-101, 2013]. Auch bei Kraftfahrzeugen werden lediglich 20 bis 30 Prozent der Energie für die eigentliche Fortbewegung genutzt. Eine Möglichkeit, einen Teil der anfallenden Abwärme als elektrische Energie zurückzugewinnen, bieten thermoelektrische Generatoren (TEG), bei denen durch eine Temperaturdifferenz eine elektrische Spannung erzeugt wird. Der Effekt wurde bereits im Jahre 1823 von Thomas Johann Seebeck entdeckt und ist nach ihm benannt [D.M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, 1995, CRC Press LLC]. Bislang ist die Thermoelektrik jedoch aus verschiedenen Gründen eine Nischentechnologie geblieben, technisch genutzt werden thermoelektrische Generatoren bislang nur in wenigen Anwendungen wie der Weltraumfahrt oder in energieautarken Systemen. Hauptgründe dafür sind die geringen Wirkungsgrade der TEG und die Verfügbarkeit geeigneter Materialien.

Aktuell größte technische Bedeutung als Thermoelektrika haben Telluride wie Bismuttellurid und Bleitellurid. Eine breite technische Anwendung dieser Materialien in TEG ist aber wegen der begrenzten Verfügbarkeit von Tellur faktisch ausgeschlossen. Daneben ist der Einsatz von Blei gesetzlich reglementiert und ab 2019 in thermoelektrischen Bauteilen von der EU untersagt.

Aus den Gründen sind nichttoxische, ökologisch unbedenkliche und leicht verfügbare Halbleiter für die Entwicklung thermoelektrischer Generatoren interessant. Alternative Stoffgruppen sind halbleitende Oxide. Die Entwicklung neuartiger thermoelektrischer Generatoren und dafür geeigneter Halbleiter war Gegenstand des Verbundprojektes. Aufgabe des Teilprojektes von Merck KGaA war die Entwicklung und Bereitstellung der halbleitenden Materialien in Form von Pigmentpulvern.

Ziel des Teilprojektes war, elektrisch halbleitende Spezialpigmente zugänglich zu machen, die über eine hohe Thermospannung verfügen und einen guten Leistungsfaktor ZT in einer thermoelektrischen Anordnung aufweisen.

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\lambda}$$

σ ... elektrische Leitfähigkeit, S ... Seebeck-Koeffizient

λ ... thermische Leitfähigkeit, T ...Temperatur

Ein solcher Leistungsfaktor (Figure of Merit) gibt an, wie gut das Material eine bestehende Temperaturdifferenz in elektrische Arbeit umsetzen kann und dieser ergibt sich aus der Thermospannung (pro Grad), der thermischen Leitfähigkeit und dem inneren Widerstand der Materialkombination.

Ein weiterer wichtiger Faktor für die Materialentwicklung war neben der Frage des Wirkungsgrades die einfache Verfügbarkeit und die Möglichkeit einer industriellen Massenfertigung dieser Materialien und der Zellen. Hierfür sind Herstellungsverfahren für den industriellen Maßstab erforderlich. Die Untersuchung und Bewertung von Syntheseverfahren sowie die Untersuchung der bislang unbekanntenen Abhängigkeiten der thermoelektrischen Eigenschaften von Herstellungsparametern waren weitere Ziele dieses Teilvorhabens.

Die n-halbleitende und p-halbleitende Materialien, vornehmlich Oxide, sollten in Form von Pulvern hergestellt werden, weil so einfache, vielseitige und preiswerte Einarbeitungsverfahren in die Anwendungssysteme möglich sind.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Merck KGaA bietet Industriekunden unterschiedlichster Art ein breites Sortiment von Interferenzpigmenten und funktionellen Pigmenten an, auf der Grundlage von Metalloxiden, abgeschieden auf plättchenförmigen Trägersubstraten wie Glimmer, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid oder Glasplättchen. Aber auch trägerfreie Metalloxidpigmente werden für funktionelle Anwendungen verkauft. Auf dem Gebiet der Hochtemperatur-Supraleiter hat Merck jahrelange Forschungserfahrung und auch Produkte am Markt.

Bei elektrisch leitfähigen Pigmenten ist Merck Technologie- und Marktführer mit Metalloxid beschichteten anorganischen Substraten. Bei hellen bzw. transparenten

leitfähigen Oxiden und halbleitenden Oxiden verfügt Merck über mehr als 20 Jahre Erfahrung in Forschung und Entwicklung - im eigenen Hause - und gemeinsam mit akademischen und industriellen Partnern.

Produkte von Merck werden eingesetzt, um Kunststoffe und Lacke entsprechend den technischer Anforderungen permanent antistatisch, elektrisch ableitend oder leitfähig auszurüsten. Daneben gibt es eine Reihe von Sonderanwendungen für diese Materialien.

Basistechnologie für das Produktsortiment sind die mit n-halbleitendem Zinndioxid beschichteten Glimmerplättchen, wobei das Zinndioxid mit Antimon dotiert ist. Die Beschichtung erfolgt durch Auffällen von nanoskaligem Zinndioxid auf die plättchenförmigen Träger. Diese Verbundmaterialien sind chemisch und thermisch sehr stabil. Die elektrischen Eigenschaften der Materialien lassen sich über die Zusammensetzung und durch Parameter bei der Herstellung in weiten Grenzen einstellen.

Thermoelektrische Eigenschaften von Zinnoxiden werden schon seit längerem berichtet. So wurden bereits 1991 aufgedampften Schichten aus ITO und Antimon-dotiertem Zinnoxid Seebeck-Koeffizienten zwischen -20 und -80 $\mu\text{V}/\text{K}$ gemessen [*Kreider, Kenneth; Thin film transparent thermocouples, Solid-State Sensors and Actuators, 1991. Digest of Technical Papers, DOI: 10.1109/SENSOR.1991.148961*]. In einem von Merck unterstützten früheren Forschungsprojekt an der Universität Oxford wurden die optoelektronischen und thermoelektrischen Eigenschaften zahlreicher Zinn-Mischoxide untersucht [*O'Neil, David H., Materials Chemistry and Physics of the Transparent Conducting Oxides, Dissertation, University College of Oxford, 2009*]. Die aufgedampften Schichten der Mischoxide zeigten hohe elektrische Leitfähigkeiten und überraschend hohe Seebeck-Koeffizienten.

Damit lag nahe, dass auch die elektrisch leitenden Zinnoxid-Pigmente von Merck als n-halbleitende Materialien für thermoelektrische Generatoren einsetzbar sein sollten. Jedoch waren die thermoelektrischen Eigenschaften dieser Metalloxid-Pigmente noch nicht untersucht worden. In ersten Versuchen mit den Pigmenten von Merck an der Universität Bayreuth konnte aber gezeigt werden, dass auch diese Pigmente

bereits eine beachtliche Thermokraft aufweisen und im Prinzip für Anwendungen in Thermogeneratoren geeignet sind.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Suche nach p- und n-halbleitenden Pigmenten für TEG und die Entwicklung der bevorzugten Materialien verlief planmäßig. Das Teilprojekt lässt sich grob in 3 Phasen einteilen: Screening, Materialentwicklung und Up-scaling von Kandidaten.

In einem **ersten Screening-Stadium** wurden Materialproben an die Projektpartner gegeben, damit dort die Entwicklung und Erprobung eines Zellaufbaus beginnen konnte, auch wenn die Materialien als Thermoelektrika nicht optimal waren. Bevorzugte Kandidaten als n-leitende Oxid-Pigmente waren dotierte Zinnoxide oder Derivate davon. Bei den p-leitenden Materialien mussten erst geeignete Kandidaten identifiziert werden.

Diese Materialien konnten dann in einem ersten Schritt in einfachen Modellsystemen, z. B. in Dickschichtapplikation auf verschiedenen Substraten (Polymer/ Keramik) getestet werden.

In der **zweiten Projektphase** der Materialentwicklung ging es darum, p-n-Materialpaarungen, die in der ersten Phase als aussichtsreich herausgearbeitet wurden, zu optimieren und deren Potential zu prüfen. Hierzu gehörten auch die Untersuchung der Auswirkung von Herstellungsparametern auf den beschriebenen thermoelektrischen Leistungsfaktor und dessen Optimierung. Es wurden Zusammensetzung, Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung variiert.

Nach einer Prozessoptimierung wurde in der **dritten Projektphase** das Up-scaling-Potential für n- und p-Halbleiter durch Versuche im Produktionstechnikum überprüft und die Machbarkeit im industriellen Maßstab gezeigt. Hierzu wurden bei Merck vorhandene Anlagen im Technikumsmaßstab genutzt, in denen Mustermengen von 10-100 Kg hergestellt werden können. Die dadurch gewonnenen Materialmengen wurden den Versuchspartnern für die Entwicklung und Erprobung thermoelektrischer Generatoren zur Verfügung gestellt.

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Ursache für die bei einer Temperaturdifferenz an den Halbleitern entstehende Thermospannung ist die Thermodiffusion der freien Ladungsträger. Am besten geeignete thermoelektrische Materialien sind Halbleiter mit einer bestimmten Ladungsträgerkonzentration ($\sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$). Im Aufbau bestehen thermoelektrische Generatoren aus in Reihe geschalteten Halbleiterzellen mit entgegengesetzter Polung der Thermokraft (p- und n-Halbleiter). Diese Abfolge, elektrische Reihenschaltung bei thermischer Parallelschaltung, ist Stand der Technik. Im Projekt sollen die hierzu benötigten Materialien durch n-halbleitende und p-halbleitende Oxide zugänglich gemacht werden.

Für die Klasse der n-halbleitender Metalloxide sind zahlreiche Stoffgruppen bekannt, u. a. Zinnoxide und Zinn-Mischoxide. Diese Materialklassen wurden auf Grund von Vorarbeiten und dem vorhandenen betrieblichen Know-how als aussichtsreich eingeschätzt. So gab es im Produktportfolio von Merck schon aussichtsreiche Kandidaten, deren Eigenschaften durch Dotierungen, Modifizierung der Substrate/ Teilchengrößen, Mischoxidbildung und partielle Reduktion gezielt variiert werden konnten.

Weil sich die bekannten p-leitenden Metalloxide oder Mischoxide wegen ihrer dunklen Körperfärbung nicht für helle leitfähige Pigmente eignen, hatte Merck - anders als bei den n-leitenden Oxiden - wenig Erfahrung mit p-leitenden Metalloxiden. Daher war für die Klasse der p-leitenden Oxide ein weiter gefasstes Materialscreening erforderlich.

Ausgangspunkte waren aus der Literatur bekannte Stoffsysteme. Bekannt sind hier z.B. Cobalt-Oxidgemische, die Alkali- und Erdalkali-Atome, Blei, Eisen und Seltene Erden als Dotierstoffe enthalten. Schon länger sind die p-leitende Kupferoxide, wie CuO , Cu_2O , und in jüngerer Zeit Delafossite bekannt, wie CuAlO_2 , CuFeO_2 , CuCrO_2 , $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ oder auch andere Kupferverbindungen wie Thiocyanate CuSCN .

Im Zuge der Ausarbeitung des Projektantrages wurde gemeinsam mit der Universität Bayreuth Literaturrecherchen zu thermoelektrischen oxidischen Materialien durchgeführt und ausgewertet. Exemplarisch lassen sich folgende Literaturstellen zusammenfassen (Tabellen 1, 2).

1.5 Verwendete Fachliteratur

Delafossite	p-Cobaltoxide	Rh-dotierte Oxide
Okuda, Phys. Rev. B 72,144403	Robert, J. Sol. St. Chem. 179, 3893-3899	Mansourian-Hadavi, Phys. Rev. B 81, 075112
Guilmeau, J. Electr. Mater. 38,1104-1108	Androulakis, Appl. Phys. Lett. 84, 1099-1101	Smith, Mater. Res. Bull. 45, 460-463
Gall, J. All. Comp. 391, 262-266	Robert, Acta Materialia 58, 680-691	
Nozaki, J. Electr. Mater. 38, 1282-1286	Terasaki, Phys. Rev. B 56, R12685	
Tate, Phys. Rev. B 80, 165206	Ohta, Inorg. Chem. 47, 8429-8436	
Park, J. Alloys Comp. 437, 1-6	Tomes, J. Electr. Mater. 39, 1696-1703	
	Robert, Adv. Eng. Mater. 7, 303-308	
	Mikami, J. Sol. St. Chem. 178 1670-1674	

Tab. 1 Literatur p-leitende Materialien

Titanate	Zinkoxide	andere
Moos, J. Appl. Phys. 80, 393-400	Guilmeau, J. Electr. Mater. 38, 1104-1108	Robert, J. Sol. St. Chem. 179, 3893-3899, n-Cobaltoxide
Ohta, Inorg. Chem. 47, 8429-8436	Ohtaki, J. Electr. Mater. 38, 1234-1238	Tomes, J. Electr. Mater. 39, 1696-1703, dotierte Mn-Oxide
WO 2006/027250 A2		Yamamoto, Appl. Phys. Lett. 90, 072101, (Ca, Sr, Ba) Oxide
Moos, J. Appl. Phys.78 5042-5047		Yasukawa, J. Appl. Phys. 98, 013706, AgInO ₂
Moos, J. Appl. Phys.80 393-400		

Tab. 2 Literatur n-leitende Materialien

Auch wenn in der Literatur zahlreiche n- und p-halbleitenden Oxide oder Mischoxide bekannt sind, sind oft keine brauchbaren Herstellungsverfahren für den industriellen Maßstab vorhanden. Die Untersuchung und Bewertung von Syntheseverfahren sowie die Untersuchung der bislang unbekanntenen Abhängigkeiten der

thermoelektrischen Eigenschaften von Herstellungsparametern und den daraus resultierenden Materialeigenschaften waren Ziele dieses Teilabschnittes.

Bevorzugtes Verfahren für die Herstellung der Metalloxidpigmente war die Fällung aus wässriger Suspension oder Lösung. Neben dieser Route wurden aber auch andere Herstellungsverfahren in Betracht gezogen und angewandt, z. B. Hochtemperaturfestkörpersynthesen.

1.6 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Innerhalb des Projektes arbeitete Merck eng mit den beteiligten Partnern, der Siemens AG Erlangen und den Lehrstühlen für Funktionsmaterialien und für Mess- und Regeltechnik der Universität Bayreuth, zusammen.

Der Siemens AG wurden zahlreiche experimentelle Materialien zur Anwendung in TEGs und zum Aufbau von Einzelmodulen mit dem Ziel der Realisierung eines Multi-modul-TEGs geliefert und dort getestet. Aus den Fortschritten der Modulentwicklung ergaben sich immer neue Zielstellungen für die Optimierung der Materialien.

Mit dem Lehrstuhl für Funktionsmaterialien an der Universität Bayreuth war die Aufgabenverteilung in der Materialentwicklung präzise abgestimmt. Es fand ein enger Erfahrungsaustausch bzgl. der Stoffauswahl, der Materialcharakterisierung wie auch der Charakterisierung von Stoffen aus Versuchsreihen und eine regelmäßige Ergebnisbewertung der gemeinsamen Materialentwicklung statt.

Am Lehrstuhl für Mess- und Regeltechnik derselben Universität wurden die Ergebnisse durch analytische wie numerische Modellierung und Simulation voraus gesagt/ berechnet und bestätigt.

2 Darstellung des Projektverlaufs

2.1 Erzielte Ergebnisse

Ziele im Projekt waren es, sowohl n- als auch p-halbleitende Materialien zu finden, die hohe Seebeck-Koeffizienten und niedrige elektrische Widerstände aufweisen und vorzugsweise noch eine geringe Wärmeleitfähigkeit haben. Vorzugsweise sollten die Materialien in Form feinteiliger Pulver bereitgestellt werden, die sich leicht verarbeiten lassen. Wenn möglich, sollten aussichtsreiche Zusammensetzungen auf Trägermaterialien abgeschieden werden, vorzugsweise auf Glimmer. Auf diese Weise ist es möglich, Form und Größe der Partikel durch den Träger vorzugeben und Material einzusparen. Dieses Konzept ist bei leitfähigen Pigmenten für elektrisch ableitfähige oder antistatische Beschichtungen etabliert.

Die Ergebnisse der Entwicklungsarbeiten werden im folgenden dargestellt.

n-halbleitende Materialien

1. Dotierte Zinnoxide

Antimon-dotiertes Zinnoxid (ATO)

Die Minatec®-Pigmente von Merck wurden als erste Kandidaten auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Die untersuchten Pigmente aus Antimon-dotiertem Zinnoxid (ATO) auf Trägern wiesen Pulverleitfähigkeiten von ca. 100 mS/cm und Seebeck-Koeffizienten von ca. -50 $\mu\text{V/K}$ auf. Die Ergebnisse bestätigen, dass Zinnoxid bereits ein n-halbleitendes thermoelektrisches Material mit brauchbaren Seebeck-Koeffizienten sein kann. Nach Berechnungen mit diesen Ergebnissen ist jedoch die Thermokraft eines thermoelektrischen Elementes aus Minatec®-Pigmenten zu gering für einen brauchbaren TEG. Der Grund dafür ist die zu geringe elektrische Leitfähigkeit der Pulver.

Ein weiterer Aspekt für die Auslegung des Materials ist die Funktion des inerten Substrats in der thermoelektrischen Anwendung. In leitfähigen Beschichtungen bieten der durch das Substrat vorgegebene Formfaktor und die Partikelgröße

erhebliche Vorteile bei der Verarbeitung und bei der Bildung von Leitpfaden. Plättchenförmige Pigmente erfordern wegen ihres Formfaktors einen deutlich geringeren Stoffeinsatz in elektrisch leitfähigen Beschichtungen als sphärische Partikel. Dies kann auch in einer thermoelektrischen Zelle von Vorteil sein.

Für den Fall, dass die Thermospannung in einer solchen Zelle aber ein reiner Volumeneffekt ist, kann die Verdünnung des thermoelektrisch aktiven halbleitenden Materials durch einen Inertstoff ein Nachteil sein. Diese Frage war ein wesentlicher Gegenstand der Untersuchungen.

Um die Fragestellung des Trägereinflusses zu beleuchten, wurden eine Reihe von Modellsubstanzen aus ATO auf plättchenförmigen und sphärischen Trägern sowie auch trägerfreies ATO unterschiedlicher Teilchengröße hergestellt. Dabei wurden die Trägermaterialien, die Schichtdicken, die Teilchengrößen und die Dotierung variiert. Neben Glimmer wurden als Träger auch Quarz und spezielle Siliziumdioxidplättchen von genau eingestellter Dicke verwendet. Diese Materialien wurden in Absprache mit Siemens gezielt synthetisiert und bei Siemens in Verbundwerkstoffen getestet. Über Ergebnisse dieser Untersuchungen wird der Projektpartner im Einzelnen berichten. Details und Ergebnisse der Untersuchungen zu plättchenförmigen Pigmenten in TEG sind bereits veröffentlicht:

[Bastian Plochmann, Steffen Lang, Reinhold Rüger, Ralf Moos, Optimization of thermoelectric properties of metal-oxide-based polymer composites Journal of Applied Polymer Science, 131 (6), 2014, DOI: 10.1002/app.40038.]

Im ersten Jahr des Projektes wurde gezeigt, dass Pigmente aus Antimon-dotiertem Zinnoxid auf plättchenförmigen Trägern brauchbare Seebeck-Effekte von -30 bis -100 $\mu\text{V/K}$ zeigen. Andererseits war aber die elektrische Leitfähigkeit in einem Komposit aus den Plättchen und einem Bindemittel für eine thermoelektrische Zelle in einem Generator zu gering. Dafür gibt es naheliegende Gründe. Schon die Pulverwiderstände der plättchenförmigen Pigmente auf Trägern sind höher als die der trägerfreien Zinnoxide gleicher Zusammensetzung. Ein Grund dafür ist die Mikrostruktur der Metalloxidschichten mit den Korngrenzen der Primärpartikel.

Für den Fall, dass die Thermospannung in einer solchen Zelle ein Volumeneffekt ist, kann die Verdünnung des thermoelektrisch aktiven halbleitenden Materials durch den Träger – wie bereits oben diskutiert - nachteilig sein.

Zur Klärung der Frage wurden aus der Reihe der n-Halbleiter trägerfreie Zinndioxidpulver synthetisiert und untersucht. Wesentliche Parameter für die Untersuchungen waren die Dotierung und die Teilchengröße. Dafür wurde zwei unterschiedliche Syntheserouten eingesetzt, die nasschemische Route über die Fällung in wässriger Suspension und die Hochtemperatursynthese aus Pulvern.

Mit diesen Methoden wurden trägerfreie ATO-Pigmente mit unterschiedlichen Teilchengrößen und Antimondotierungen und FTO (Fluor-dotiertes Zinnoxid) hergestellt. Abbildung 1 zeigt beispielhaft den Einfluss des Dotierstoffgehaltes auf den Pulverwiderstand und die Thermokraft der Zinnoxid-Pulver aus einer Versuchsreihe mit steigendem Antimongehalt. Mit zunehmendem Antimongehalt nehmen der spezifische Pulverwiderstand und die Thermospannung ab, zwischen 10 und 15 Mol% Antimon wird ein flaches Minimum erreicht.

Die Herstellung der Verbundwerkstoffe aus den Pigmenten und deren Untersuchungen in TEG-Zellen waren Gegenstand der Arbeiten beim Projektpartner Siemens. Ziel der Arbeiten war die Minimierung des elektrischen Widerstandes in der TEG-Zelle. Dafür haben sich die trägerfreien Pigmente verglichen mit Pigmenten auf Trägern als die aussichtsreicheren Kandidaten erwiesen. Die Untersuchungen an Kompositen werden vom Projektpartner Siemens berichtet.

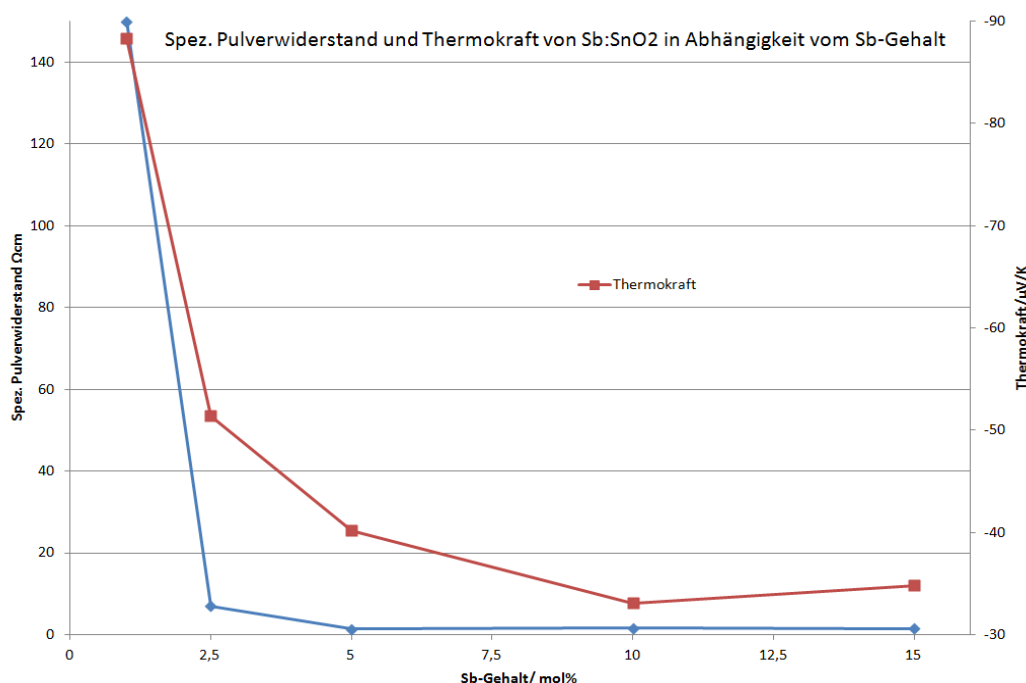


Abbildung 1: Einfluß der Dotierstoffkonzentration auf den spezifischen Pulverwiderstand und den Seebeck-Koeffizienten von Antimon (Sb) -dotiertem Zinnoxidpulver

Für die Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit von Kompositen aus leitfähigem Füllstoff und dielektrischem Bindemittel sind neben den elektrischen Eigenschaften der Füllstoffpartikel (intrinsische Leitfähigkeit plus Grenzflächeneffekte) auch die Partikelform, Partikelgröße und Größenverteilung wichtige Parameter. Die Erkenntnis stützt sich auf Untersuchungen zur Leitpfadbildung von Rußen, Graphit oder ATO-Pigmenten in Lacken [G. Pfaff, M. Kuntz, R. Rüger, *Advances in Coatings Technology, ACT '08, Warschau, Nov. 2008*].

Zur Untersuchung der Parameter Korngröße und Korngrößenverteilung wurden entsprechende Labormuster von ATO-Pigmenten hergestellt und untersucht. Die Untersuchungen zeigen, dass eine Mischung aus Partikeln unterschiedlicher Größe bzw. eine breite Größenverteilung mit Feinanteil eine Verminderung der Übergangswiderstände in Kompositen bewirkt. Einzelheiten dazu werden vom Projektpartner Siemens berichtet. [siehe auch Bastian Plochmann, *Polymer-Oxid-Verbundwerkstoffe für neuartige thermoelektrische Generatoren mit großer Designfreiheit, Dissertation, Universität Bayreuth, 2014*]

Die Abbildungen 2 und 3 zeigen ATO-Pigmente gleicher Zusammensetzung mit einer sehr engen monomodalen und einer breiten bimodalen Größenverteilung der hergestellten Partikel.

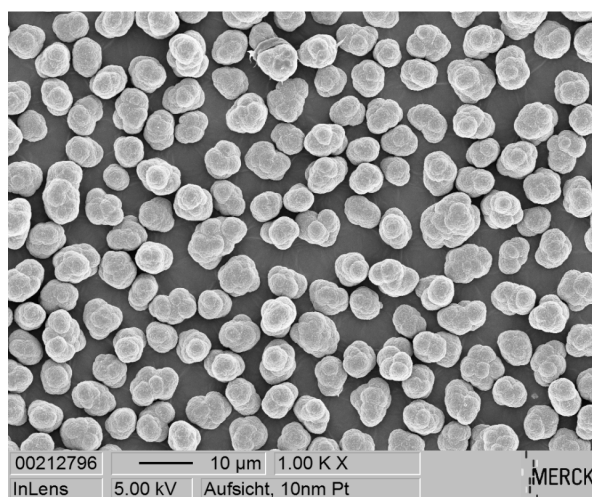


Abbildung 2: ATO – Pigment mit enger monomodaler Teilchengrößenverteilung

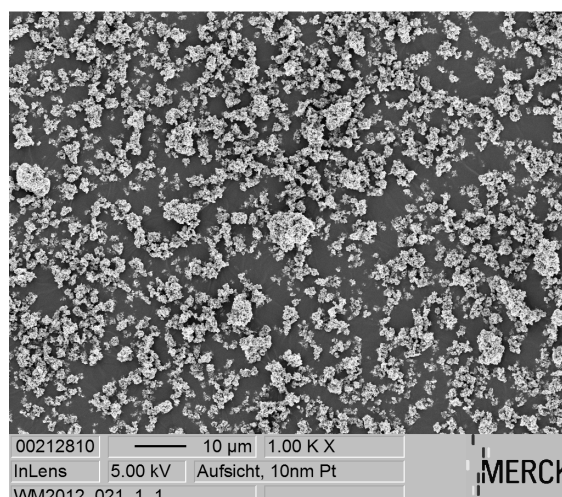


Abbildung 3: ATO-Pigment mit breiter Teilchengrößenverteilung

Die Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften der trägerfreien ATO-Pigmente von den Prozessparametern bei der Herstellung wurde in einer Versuchsreihe mit einem statistischen Versuchsplan (DOE, Box-Behnken design, 3 Variable, 15 Versuche) untersucht. Die Abbildungen 4 und 5 zeigen Auswertungen dieser Versuchsreihe in Form von 3D-Konturplots.

Eine gute Orientierung für die elektrische Leitfähigkeit der Pigmente in TEG-Kompositen liefert der Pulverwiderstand von Pulverpresslingen der Pigmente. Das Verfahren zur Messung des Pulverwiderstandes ist beispielsweise in der EP 0567868 B1, Seite 5 und 6, beschrieben. In Abbildung 4 ist die Abhängigkeit des Pulverwiderstandes von der Temperatur und der Dosierrate der Edukte dargestellt.

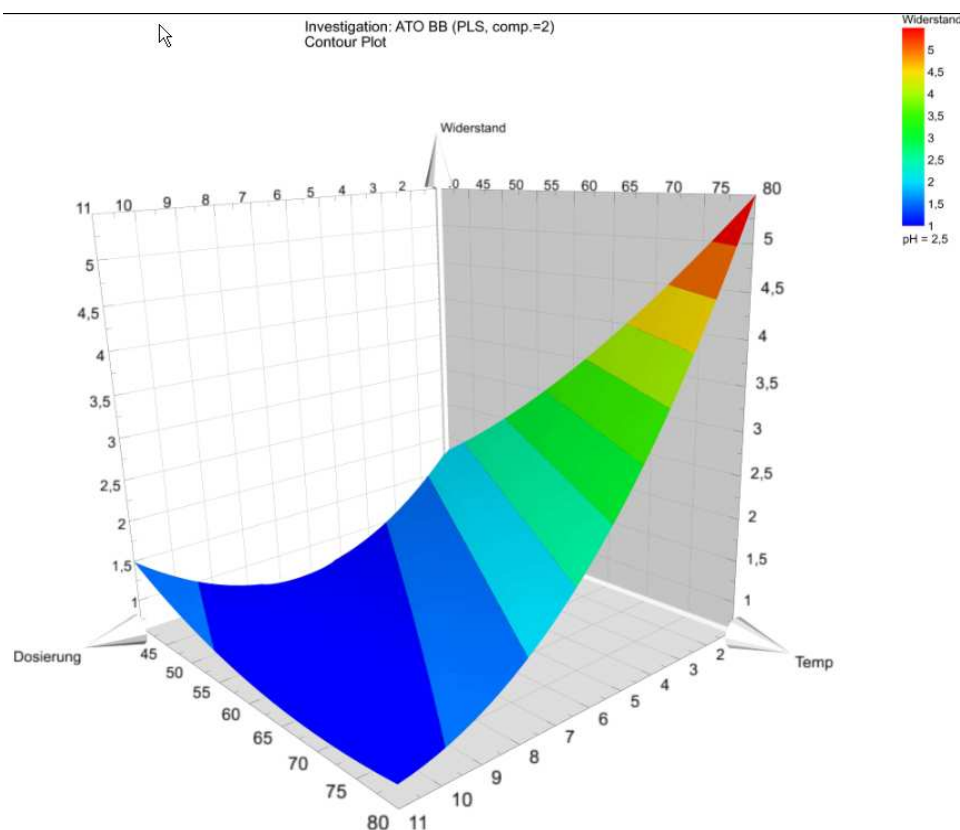


Abbildung 4: Abhängigkeit des Pulverwiderstandes von ATO-Pigmenten von Temperatur und Dosierrate

Abbildung 5 zeigt die Abhängigkeit vom pH und der Temperatur. Man erkennt, dass die Fällungstemperatur und die Dosierrate die wesentlichen Einflussgrößen für den Pulverwiderstand sind. Mit optimierten Prozessparametern konnte der Widerstand gegenüber dem früheren Stand auf ein Zehntel verringert werden.

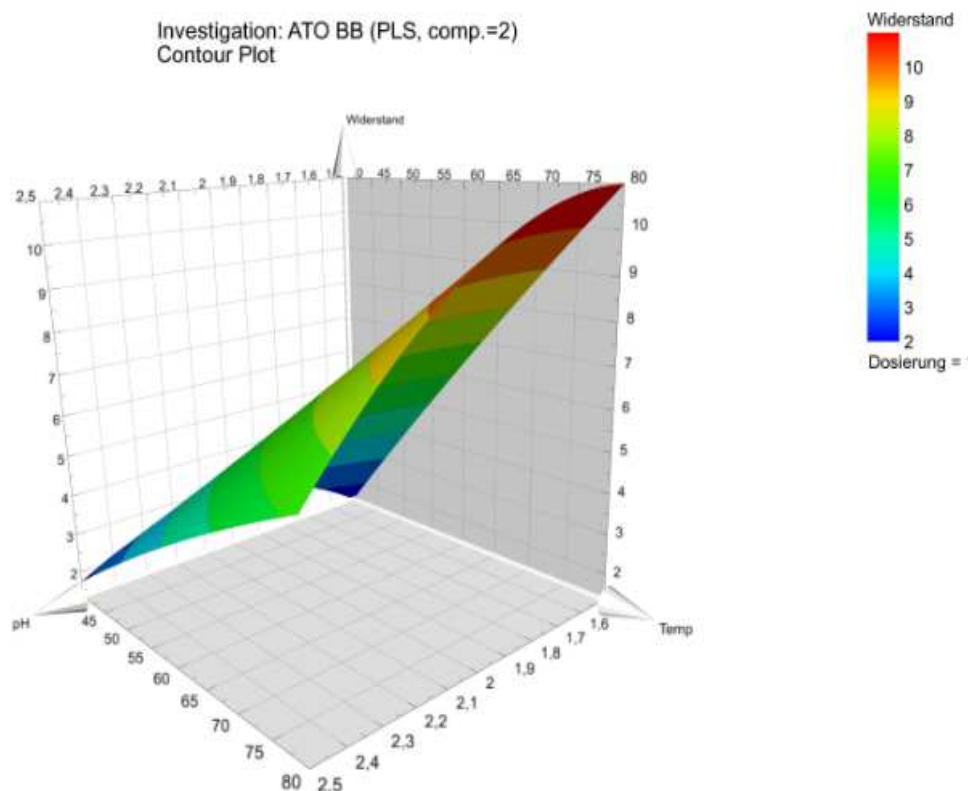


Abbildung 5: Abhängigkeit des Pulverwiderstandes von ATO-Pigmenten von Temperatur und pH-Wert

Es wurden sowohl die trägerfreien ATO- als auch FTO-Pigmente (siehe nächsten Abschnitt) bezüglich ihrer Pulverleitfähigkeiten optimiert. Auch die Teilchengrößenverteilungen wurden so eingestellt, dass in den Kompositen die dichtest mögliche Packung zu erreichen war. Dies ist mit einer bimodalen Teilchengrößenverteilung mit hohem Feinanteil möglich. Damit konnten die Übergangswiderstände in den Kompositen minimiert werden.

Es ist gelungen, feinteilige ATO-Pulver mit Pulverleitfähigkeiten von 1 S/cm (dies entspricht einem Pulverwiderstand von 1 Ω cm) herzustellen, eine Verbesserung um den Faktor 10 gegenüber dem früheren Stand. Durch Verpressen unter höherem Druck konnten in Tabletten aus den Materialien Leitfähigkeiten von ca. 10 S/cm erreicht werden.

Nach den Ergebnissen der Optimierung wurde gemeinsam mit den Projektpartnern ein bevorzugter Kandidat für das n-halbleitende Pigment festgelegt - WM 2012-29 - ein trägerfreies ATO mit hohem Feinanteil. Für diesen Kandidaten wurden Versuche

zur Aufskalierung der Synthese durchgeführt und das Produkt im Kg-Maßstab mehrfach hergestellt. Die Eigenschaften des Laborkandidaten wurden im Wesentlichen reproduziert. Das in Kg-Mengen erhaltene Produkt wurde bei Siemens in der Entwicklung der Komposite aus Pigment und Polymer eingesetzt.

Anders als im reinen Pulver sind die Teilchen in Kompositen mit Polymeren mit Isolierstoff umgeben und die Übergangswiderstände steigen auf etwa das Einhundertfache der Werte der reinen Pulver. Eine wichtige Aufgabe in der Entwicklung der Komposite ist die Verringerung dieser Übergangswiderstände. Die Arbeiten zur Entwicklung der Generatorzellen mit dem optimierten ATO-Pigment beim Partner Siemens haben zu Kompositen mit bessern Leifähigkeiten geführt, die aber für die praktische Anwendung als TEG trotz der Fortschritte immer noch nicht ausreichen.

Ein technisches Problem, das sich bei der Verarbeitung der ATO-Pigmente mit hohem Feinanteil ergab, war die signifikante Viskositätserhöhung der Polymerzubereitungen mit diesen Füllstoffen. Dies ist eine Folge der höheren Teilchenzahl und der größeren Partikeloberfläche bei gleicher Einwaage. Damit war die Verarbeitung von Kunststoffzubereitungen mit hohen ATO-Gehalten im Spritzguss nicht mehr möglich.

In aushärtenden Vergussmassen hingegen ist dieses Problem nicht relevant. Mit den Erkenntnissen aus den Anwendungsversuchen musste die Auswahl der bevorzugten Kandidaten im Hinblick auf die Verarbeitungseigenschaften nochmals überprüft werden.

Wegen des hohen Feinanteils und der Porosität der Aggregate weist der wegen seiner Leitfähigkeit bevorzugte ATO-Kandidat eine BET-Oberfläche von ca. 50 m²/g auf, ein für ein solches Material sehr hoher Wert.

Daher wurde ein früherer Kandidat der ATO-Pigmente mit geringerer spezifischer Oberfläche (geringer Feinanteil) und damit einhergehend geringerer Pulverleitfähigkeit, nochmals in größerer Menge für die Versuche bei Siemens hergestellt. Die geforderten Leitfähigkeiten Kompositen konnten damit aber nicht erreicht werden. Wegen seiner sehr guten elektrischen Eigenschaften blieb das ATO-Pigment WM 2012-29 trotz der bestehenden Schwierigkeiten der bevorzugte

Kandidat. Die anwendungstechnischen Probleme waren gelöst, nachdem das Spritzgussverfahren zur Herstellung der TEG-Elemente durch andere Verfahren ersetzt wurde.

Fluordotiertes Zinnoxid (FTO)

Neben Antimon sind noch weitere Dotierstoffe für die Herstellung von leitfähigem Zinnoxid bekannt. Der mit Abstand technisch wichtigste Dotierstoff für leitfähiges Zinnoxid ist Fluorid (Fluor-dotiertes Zinnoxid, FTO). Wegen seiner guten elektrischen Leitfähigkeit wurde FTO von Beginn an als ein aussichtsreicher Kandidat für das Materialscreening angesehen. Allerdings konnte FTO bislang mit den bei Merck gebräuchlichen Verfahren nicht auf silikatischen Trägern abgeschieden werden. Der Grund ist die im Prozess vorhandene Flusssäure, die mit den silikatischen Trägern reagiert.

Die Synthese von trägerfreiem FTO mit sehr guter Leitfähigkeit ist aber dennoch möglich. Über verschiedene bekannte Methoden [EP0448946], meist Feststoffreaktionen bei höherer Temperatur, wurden trägerfreie FTO-Pigmente hergestellt und bei den Partnern getestet.

FTO und ATO zeigen bei gleicher elektrischer Leitfähigkeit ähnliche Seebeck-Koeffizienten (30 – 100 $\mu\text{V/K}$), die niedrigsten Widerstände wurden aber mit ATO-Pulvern erreicht. In einer Versuchsreihe (DOI mit 3 Parametern) mit Fluorid-Konzentrationen von 3,7 – 12,5 Mol% (Gehalt an F bezogen auf die Summe aus Sauerstoff und Fluor) wurde die Abhängigkeit des Widerstandes und der Seebeck-Koeffizienten von der Dotierung untersucht. Als weitere Parameter wurden die Glüh Temperatur und die Glühdauer untersucht.

Die Herstellung der Pigmente erfolgte durch Feststoffsynthese aus gemahlener pulverförmigen Ausgangsstoffen Zinnoxid und Zinnfluorid. In dem untersuchten Bereich ist die Abhängigkeit der Widerstände und der Seebeck-Koeffizienten von der Fluoridierung relativ gering mit einem Minimum des Pulverwiderstandes (2 Ωcm) bei 7% Fluorid, das Optimum für die Umsetzungstemperatur liegt bei etwa 400 °C.

FTO-Pigmente aus Feststoffsynthesen zeigen BET-Oberflächen von weniger als 10 m^2/g . Solche Pigmente sind dort bevorzugt, wo eine große spezifische Oberfläche nachteilig ist, wie bei der Verarbeitung von Pigment-Kunststoff-Kompositen. Um die Probleme bei der Kunststoffverarbeitung - wie im vorhergehenden Abschnitt bei ATO

diskutiert - zu lösen, wurde ein FTO-Kandidat ebenfalls in den KG-Maßstab aufskaliert und für Spritzgussversuche bei Siemens bereitgestellt. Nach Änderung Zusammensetzungen bei den Kompositen im TEG hatten die FTO-Kandidaten keinen Vorteil mehr.

2. Titanoxide und Titanate

Titanoxide verfügen über interessante elektrische und dielektrische Eigenschaften. Titandioxid TiO_2 ist ein n-Halbleiter mit großer Bandlücke. Der Stoff ist ungiftig, preiswert und in großen Mengen verfügbar. Durch Dotierungen und Reduktion lässt sich die Leitfähigkeit theoretisch bis in den metallischen Bereich steigern [Junghähnel, M.; Kopte, T.; Zywitzki, O., Transparentes leitfähiges $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ - ein TCO-Material der Zukunft?, Vakuum in Forschung und Praxis 23 (2011), Nr.4, S.22-28].

Auch die thermoelektrischen Eigenschaften der verschiedenen Suboxide und niederen Titanoxide sind Gegenstand aktueller Forschungen. [Y. Lu, Y. Matsuda, K. Sagara, L. Hao, T. Otomitsu, H. Yoshida, Advanced Materials Research Vols. 415-417 (2012) pp 1291-1296].

Titanate mit Perowskit-Struktur, z. B. Strontiumtitanat, sind als n-Halbleiter mit hoher Elektronenbeweglichkeit bekannt und gut untersucht [Ralf Moos, Donatordotierungen im Strontiumtitanat: elektrische Eigenschaften und modellhafte Beschreibung, Fortschrittberichte VDI, Reihe 5, Nr. 362, 1994].

Nach Bewertung der Literatur und den ersten eigenen Ergebnissen erschien das Feld der Titanoxide und Titanate sehr aussichtsreich für das Auffinden leistungsfähiger p- und n halbleitender TEG-Materialien. Die meisten der dotierten Titanoxide und Titansuboxide sind aber nur über Hochtemperatursynthesen unter inerte oder reduzierender Atmosphäre zugänglich. Auf diese Weise wurde eine Reihe von Suboxiden und Titanaten hergestellt. Die Synthese erfolgt in der Regel aus Pulverzubereitungen durch Glühen unter definiert reduzierenden Bedingungen, bevorzugt im Vakuum. Die Produkte wurden nach dem Glühen durch Mahlung wieder zu feinteiligen Pigmentpulvern verarbeitet und als solche dann eingesetzt.

Unter den niederen Titanoxiden ist Ti_2O_3 ein p-Halbleiter mit einem Seebeck-Koeffizienten von 220 $\mu\text{V}/\text{K}$. Titandioxid und die Suboxide im Bereich der Magnelli-Phasen sind n-halbleitend, ebenso Ti_3O_5 und das TiO . Die synthetisierten Titanoxide zeigen hohe elektrische Leitfähigkeiten bis hin zur metallischen Leitfähigkeit. Ti_2O_3

erwies sich bzgl. des Power-Faktors als einer der besten p-Halbleiter unter den untersuchten Materialien (weiteres siehe nächstes Kapitel, p-halbleitende Materialien).

TiO hat die höchste Leitfähigkeit dieser niederen Titanoxide, gemessen bei Raumtemperatur. Wegen seiner metallischen Leitfähigkeit und dem damit einhergehenden niedrigen Seebeck-Koeffizienten hat TiO aber einen sehr niedrigen Power-Faktor und ist deshalb als Material für thermoelektrischen Generator nicht geeignet. Im Bereich der TiO-Phase wurden Materialien mit Sauerstoffunterschuss und -überschuss, $\text{TiO}_{0,9}$ und $\text{TiO}_{1,1}$, hergestellt und untersucht.

Ziel war die Verminderung der Leitfähigkeit zu Gunsten eines höheren Seebeck-Koeffizienten. Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizienten der Kandidaten waren aber ähnlich zu denen vom stöchiometrischen TiO. Die Kandidaten wurden als wenig aussichtsreich eingeschätzt und nicht weiter verfolgt.

Wird TiO_2 mit Stickstoff dotiert, kann ein Seebeck-Koeffizient von $-176 \mu\text{V/K}$ erreicht werden (Abbildung 6).

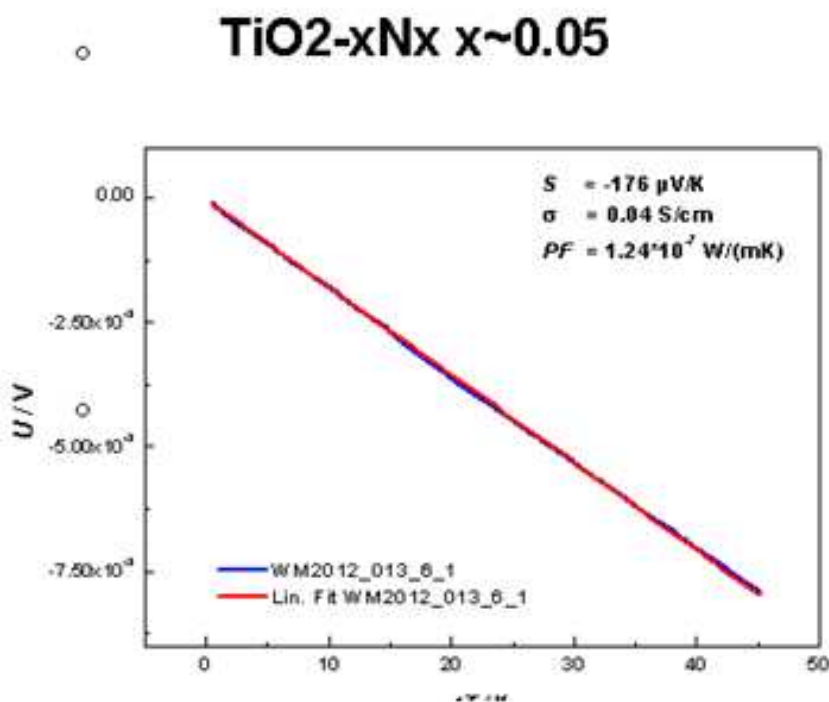


Abbildung 6. Stickstoffdotiertes Titandioxid ($\text{TiN}_{0,05}\text{O}_{1,95}$) ist ein n-Halbleiter

Als weitere n-Halbleiter aus der Gruppe der Titanate wurden dotierte Strontiumtitanate, Lanthantitanate, und Zinkoxid synthetisiert und untersucht. Zu den thermoelektrischen Eigenschaften dieser Materialien besteht bereits eine umfangreiche Literatur (siehe S. 7).

Zunächst wurden die Materialien über Hochtemperaturfeststoffsynthesen hergestellt. Für die Herstellung von Titanaten mit Perowskit-Struktur, z. B. dotierte Strontiumtitanate, wurden auch nasschemische Routen angewandt [G. Pfaff, *Peroxide route to synthesize strontium titanate powders of different composition*, J. EUR. CERAM. SOC. 01/1992; 9(2):121-125].

Abbildung 7 zeigt ein feinteiliges Strontiumtitanat, welches auf nasschemischem Weg über Peroxide hergestellt wurde. Die Primärpartikel wurden dann bei 1200 °C zu einem porösen Körper versintert (Abbildung 8).

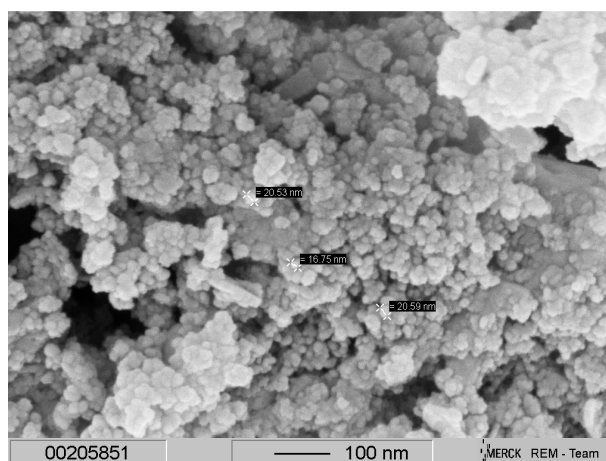


Abbildung 7: Gefälltes Strontiumtitanat

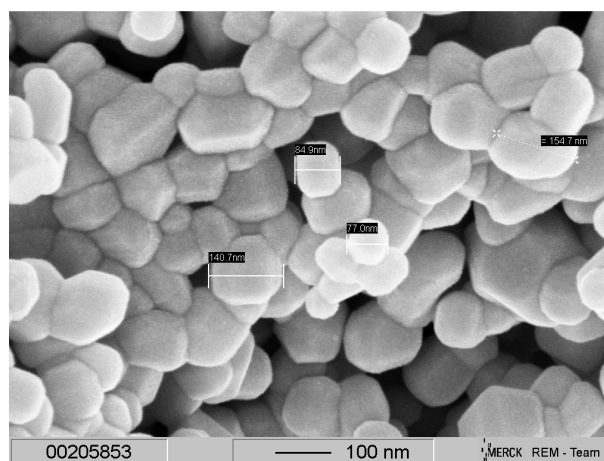


Abbildung 8: Strontiumtitanat bei 1200 °C gesintert

Für Zinkoxid-Pigmente wurden ebenfalls nasschemische Syntheserouten erprobt. Auf diesem Weg sind feinteilige Pulver bis hin zu nanoskaligen Pulvern zugänglich. Auch lassen sich die erhaltenen Produkte bei sehr viel niedrigeren Temperaturen und deutlich schneller als bei der Hochtemperatursynthese aus Pulvermischungen (Methode „Mix and Fire“) verarbeiten.

Bei Versuchen mit Zinkoxid konnten keine brauchbaren Pigmente erhalten werden. Keines der Pulver aus Zinkoxid zeigte elektrische Leitfähigkeiten im gewünschten Bereich.

Fazit

Neben den elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften der Materialien sind auch die Verfügbarkeit der Stoffe, deren Umweltverträglichkeit und die Machbarkeit im industriellen Maßstab Kriterien für die Materialauswahl.

Das für den TEG optimierte, sowohl in seinen Eigenschaften als auch bzgl. der Synthese bevorzugte Material ist das trägerfreie Antimon-dotierte Zinnoxid (Pulver: WM 2012-29) in bimodaler Teilchengrößenverteilung und einer freien spezifischen Oberfläche von ca. 50 m²/g. Der elektrische Pulverwiderstand beträgt 1 Ωcm und der Seebeck-Koeffizient liegt bei -28 µV/K.

p-halbleitende Materialien

Bereits in der Screening-Phase wurde Ti_2O_3 als ein Kandidat für einen p-Halbleiter im TEG identifiziert. Ti_2O_3 verfügt über eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit und über eine hohen Seebeck-Koeffizienten von ca. $+ 220\mu\text{V}/\text{K}$.

1. Dotierte Titan(III)oxide (Ti_2O_3)

Zur Optimierung der Eigenschaften dieses p-Halbleiters für die Anwendung im TEG wurden Versuchsreihen zur Dotierung von Ti_2O_3 durchgeführt. Dotierstoffe waren Vanadium, Magnesium, Stickstoff und Mangan. Einzelheiten zu den untersuchten Materialien sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die angeführten Ergebnisse wurden an den Pulvern gemessen. Zusätzlich wurden von einigen Typen auch Tabletten gepresst. Die Leitfähigkeiten der Tabletten waren in der Regel um rund 2 Zehnerpotenzen besser als die der Pulver, in manchen Fällen für eine genaue Messung mit der vorhandenen Messvorrichtung zu hoch. Durch die Vanadium-Dotierung konnte die elektrische Leitfähigkeit der Pulver um eine Zehnerpotenz gegenüber dem undotierten Ti_2O_3 gesteigert werden. Allerdings verhält sich in allen Proben mit Metallionendotierung der Seebeck-Koeffizient umgekehrt proportional zur elektrischen Leitfähigkeit. Der niedrigere Seebeck-Koeffizient schlägt für den in der Anwendung entscheidenden Powerfaktor stärker (im Quadrat) zu Buche als die verbesserte Leitfähigkeit. Damit bringen Dotierungen wenig oder keinen Nutzen. Dotierte Typen hatten keine oder keine signifikant besseren Power-Faktoren als das undotierte Ti_2O_3 .

Zusätzlich zur Dotierung mit Metallionen wurde Ti_2O_3 mit Stickstoff dotiert. Anders als die mit Metallionen dotierten Varianten zeigt stickstoffdotiertes Ti_2O_3 gegenüber dem undotierten Ti_2O_3 eine verbesserte Leitfähigkeit bei wenig verändertem Seebeck-Koeffizienten. Damit konnte die Thermokraft des Materials gegenüber dem Ti_2O_3 auf das Fünffache gesteigert werden (Abbildung 9).

Zusammensetzung	Pulver- widerstand [Ωcm]	Seebeck- Koeffizient S [$\mu\text{V/K}$]	Elektrische Leitfähigkeit σ [S/cm]	Power Factor [W/mK ²]
TiO	1,6			
TiO _{1,4}	14	75	0,1	5,80E-08
Ti₂O₃	40	224	0,05	2,30E-07
TiO _{1,6}	90	-36	0,03	3,40E-09
TiO _{1,7}	39	-183	0,07	2,20E-07
Ti ₄ O ₇	9	-95	0,01	1,10E-08
Ti _{1,8} V _{0,2} O ₃	1	19	0,65	2,10E-08
Ti _{1,95} V _{0,05} O ₃	2	46	0,36	7,50E-08
Ti _{1,99} V _{0,01} O ₃	5,5	108	0,11	1,24E-07
Ti _{1,95} Mg _{0,05} O ₃	12	114	0,064	8,30E-08
Ti _{1,98} Mg _{0,02} O ₃	7	134	0,071	1,30E-07
Ti _{1,95} Mn _{0,05} O ₃	19	122	0,046	6,90E-08
Ti _{1,98} Mn _{0,02} O ₃	12	122	0,086	1,27E+07
Ti _{1,99} Mn _{0,01} O ₃	8			
Zn _{1,97} Al _{0,03} O	3,10E+05			
Zn _{1,98} Al _{0,02} O	3,30E+06			
Zn _{1,99} Al _{0,01} O	1,00E+08			
CuFe _{0,96} Ni _{0,04} O ₂	16			
CuFe _{0,98} Ni _{0,02} O ₂	16			
CuFe _{0,99} Ni _{0,01} O ₂	12			
LaTiO ₃	24	-24	0,068	3,90E-09
LaTi ₂ O _x	10	-23	0,564	3,00E-08
SrTi _{0,97} Nb _{0,03} O ₃	2	-28	0,54	>4,2E-8
Sr _{0,97} La _{0,03} TiO ₃	4	-31	0,81	>7,8E-8

Tabelle 3: Synthetisierte Metalloxide mit thermoelektrischen Kennwerten

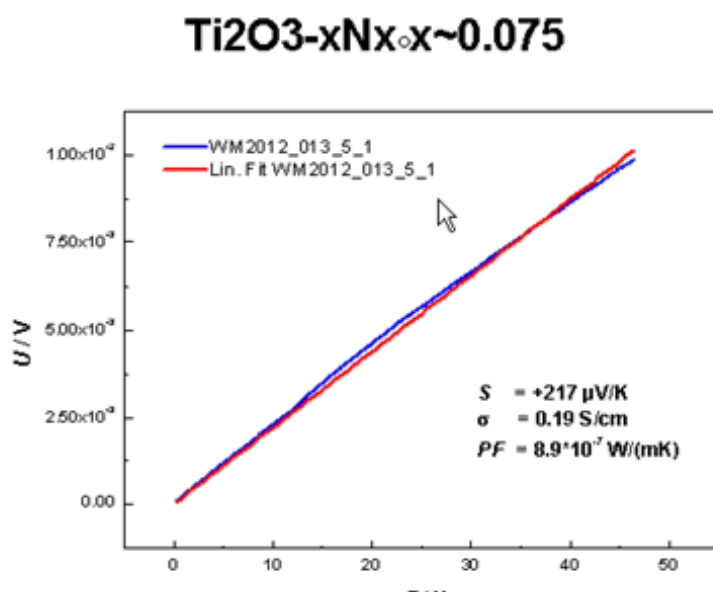


Abbildung 9: Stickstoff-dotiertes $\text{Ti}_2\text{N}_{0,075}\text{O}_{2,925}$ ist ein p-Halbleiter

Da die gegenüber dem Grundstoff verbesserten Eigenschaften des Stickstoff-dotierten Ti_2O_3 erst später im Projektverlauf gefunden wurden, war die Herstellung größerer Mengen von undotiertem Ti_2O_3 für Anwendungsuntersuchungen bereits in Arbeit. Dies ist im Maßstab von 4 x 200 g erfolgt. Aufgrund des aufwendigen Glühprozesses und des bestehenden Ofens waren größere Ansätze nicht machbar.

Das Material wurde der Universität Bayreuth für Beschichtungsversuche mit einem Sprayverfahren und der Firma Siemens für die Herstellung von Kompositen für TEG zur Verfügung gestellt. Über die Beschichtungsversuche in Bayreuth wird die Universität Bayreuth berichten. Auch beim Partner Siemens wurden mit dem Material umfangreiche Entwicklungsarbeiten durchgeführt, über die der Partner im Einzelnen berichtet [Bastian Plochmann, *Polymer-Oxid-Verbundwerkstoffe für neuartige thermoelektrische Generatoren mit großer Designfreiheit, Dissertation, Universität Bayreuth, 2014*].

2. Kupferoxide und -sulfide

Kupferoxide und – sulfide sind ebenfalls potentielle thermoelektrische Materialien. So ist die elektrische Leitfähigkeit von Kupfersulfiden lange bekannt, Kupfer(I)-oxid

(Cuprit) ist als Halbleiter bekannt und wurde schon in den 1920er Jahren für den Bau von Gleichrichterdiolen verwendet („Kupferoxydul-Gleichrichter“). Die halbleitenden Eigenschaften von Kupfer(I)oxid wurden intensiv erforscht [u. a.: H. Nieke: Über die Halbleitereigenschaften des Kupferoxyduls; XV. Kupfer-Oxydul-Gleichrichter aus einkristallinem Kupfer, [Annalen der Physik. 478, Nr. 5-6, 1969, S. 244–250, doi:10.1002/andp.19694780505].

Auch die Thermokraft und die Defektchemie von Kupfer(I)oxid sind gut untersucht [O. Porat, I. Riess, Defect chemistry of Cu_2O at elevated temperatures. Part II: Electrical conductivity, thermoelectric power and charge point defects, Solid State Ionics, Vol. 117, 47-55, 1999].

Kupfer(II)oxid (Tenorit) ist bekannt als intrinsischer, vorwiegend durch Kupferleerstellen gebildeter p-Halbleiter, der u. a. als Elektrodenmaterial und in Gassensoren Verwendung findet [B. K. Meyer et al., Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices, Physic Status Solidi B, Vol. 249, 1487-1509, 2012]. Allein die sich beim Kristallwachstum spontan bildenden Kupferleerstellen sorgen im intrinsischen p-Halbleiter CuO für eine Löcherleitung mit freien Ladungsträgern im Bereich von 10^{19} bis 10^{20} cm^{-3} [Y.K. Jeong and G.M. Choi. Nonstoichiometry and electrical conduction of CuO. J. Phys. Chem. Solids Vol. 57, No.1, pp. 81-84,1996], dem theoretisch optimalen Bereich für ein Thermoelektrikum. Im Gegensatz zu Cu_2O ist aber CuO als Halbleiter bisher vergleichsweise wenig erforscht und war erst in jüngerer Zeit Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen.

Sowohl die Kupferoxide als auch Kupfersulfide lassen sich leicht und in großen Mengen herstellen, auch nicht-stöchiometrische Zusammensetzungen oder Defektstrukturen lassen sich leicht erzeugen.

Kupfersulfide

Die in der DE 10 2005 008 867 an modifizierten Kupfersulfiden berichteten Kennwerte von 150 S/cm und $S = 300 - 500 \mu\text{V/K}$ ließen diese Stoffe als sehr aussichtsreich für TEGn erscheinen. Kupfersulfide lassen sich einfach modifizieren und so Defektstrukturen erzeugen, z. B. über das Verhältnis Kupfer zu Schwefel. Kupfersulfide mit stöchiometrischem Schwefelgehalt und mit Schwefelunterschuss, und ein gemischtes Kupfer-Zink-Sulfid (80:20, siehe Abbildung 10), wurden

hergestellt und elektrisch charakterisiert. Die Kupfersulfide zeigten die erwartete sehr hohe elektrische Leitfähigkeit, jedoch hatten die synthetisierten Muster nur sehr kleine Seebeck-Koeffizienten zwischen 8 und 16 $\mu\text{V}/\text{K}$ (p-Halbleiter). Damit war auch die Thermokraft zu gering, was zum Ausschluss der Kupfersulfide führte.

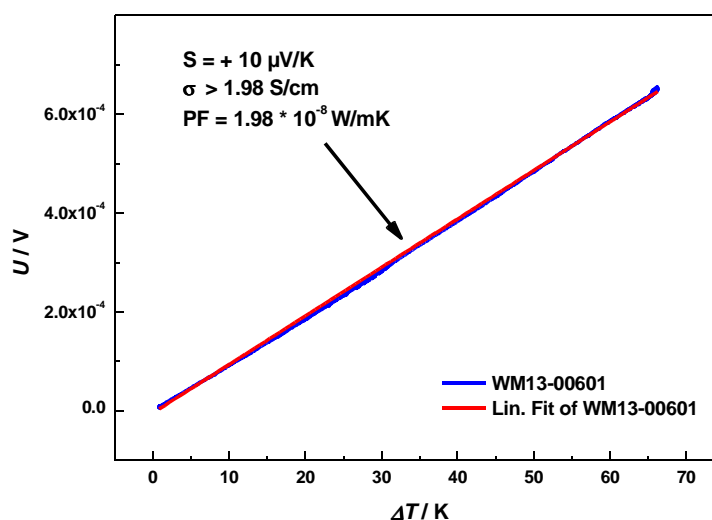


Abbildung 10: Thermospannung und Kennwerte des gemischten Kupferzinksulfid

Kupferoxide

Auch von Kupferoxiden wurden in der Phase des Materialscreenings Muster in Form von Pulvern hergestellt und getestet. Am einfachsten zugänglich ist Kupfer(II)oxid, Tenorit. Im Gegensatz zu den Kupfersulfiden mit sehr hoher elektrischer Leitfähigkeit und geringen Seebeck-Koeffizienten zeigten die untersuchten Kupferoxide Cu_2O und CuO sehr hohe Seebeck-Koeffizienten (+200 bis +800 $\mu\text{V}/\text{K}$), aber sehr geringe elektrische Leitfähigkeit (< 1/100 der Leitfähigkeit von ATO im Pulver).

Die Konzentration der freien Ladungsträger in p-halbleitendem Kupferoxid lässt sich über das Maß und die Art der Defekte im Kristall beeinflussen. Durch Dotierung von CuO mit einwertigen Ionen wird beim Ersatz eines Cu^{2+} -Ions ein Elektronenloch eingebracht und befördert so die Löcherleitung. Bevorzugte Dotierelemente hierfür sind die einwertigen Ionen aus der ersten Hauptgruppe Lithium (Li^+), Natrium (Na^+) und Kalium (K^+). Mit den Dotierungen lässt sich die elektrische Leitfähigkeit des Kupferoxids um Größenordnungen erhöhen [S. Suada et al., *The effect of atmosphere and doping on electrical conductivity of CuO* , *Jap. J. of Appl. Phys.*, 31,

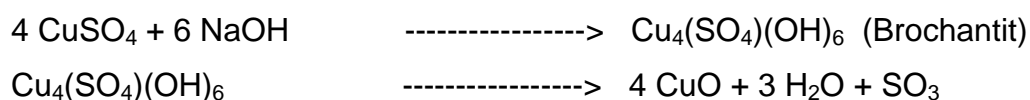
2488-2491, 1992]. Aber auch die Morphologie sowie die Prozessparameter bei der Herstellung beeinflussen die elektrischen Eigenschaften des Kupferoxids.

Diese Voraussetzungen und die nahezu unbegrenzte Verfügbarkeit, die einfache Herstellbarkeit auch größerer Mengen und die bereits bekannten halbleitenden Eigenschaften rechtfertigten eine umfassendere Untersuchung zur Herstellung und Optimierung von p-halbleitenden Kupfer(II)oxid zur Verwendung im thermoelektrischen Generator. Im Idealfall könnte Kupfer(II)oxid ein preiswertes und leistungsstarkes Thermoelektrikum für den niederen bis mittleren Temperaturbereich sein.

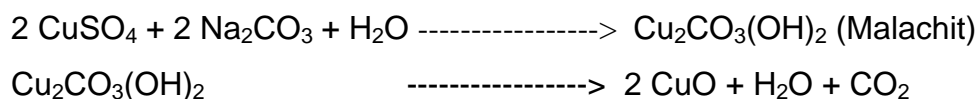
Für die Herstellung von Kupferoxid sind in der Literatur zahlreiche Varianten bekannt. [*Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System Nummer 60: Kupfer, Teil B, Lieferung 2. Weinheim/Bergstraße, 8. Auflage, 1961*]. Bevorzugte Herstellprozesse für die Kupferoxid-Pigmente im Projekt waren Fällungsreaktion aus wässriger Lösung. Nur unter speziellen Bedingungen lässt sich Kupfer(II)oxid über Fällungsreaktionen (mit Hydroxiden bei höherem pH) direkt herstellen. Mehr Möglichkeiten bieten Syntheserouten über schwerlösliche Vorstufen, die in einer anschließenden thermischen Behandlung in Kupfer(II)oxid übergehen („Precursor-Route“). Auch Dotierstoffe lassen sich auf diesen Wegen einbringen.

Folgende Syntheserouten für die nasschemische Herstellung von CuO und dotiertem CuO wurden genauer untersucht:

a) Herstellung über basisches Kupfersulfat (Brochantit) durch Fällung mit Hydroxid bei pH 5-6 und thermischer Zersetzung der Zwischenstufe bei 700 - 800 °C nach den Gleichungen:



und b) über basisches Kupfercarbonat (Malachit) durch Fällung mit Carbonat nach und thermischer Zersetzung der Zwischenstufe Malachit nach den Gleichungen



Eine Besonderheit dieser Syntheserouten ist, dass sie zu plättchen- und stäbchenförmigem Kupfer(II)oxid führen. Die in den kristallinen Zwischenstufen anfallende Morphologie der Kristalle bleibt bei deren thermischer Umwandlung zu Kupferoxid überraschenderweise bestehen, so dass die Kupferoxid-Pulver mit unterschiedlichsten Kristallformen, Teilchengrößen, Formfaktoren und spezifischen Oberflächen erhalten werden können. So lassen sich beispielsweise ultradünne Plättchen über die Brochantit-Zwischenstufe herstellen (Abbildung 11).

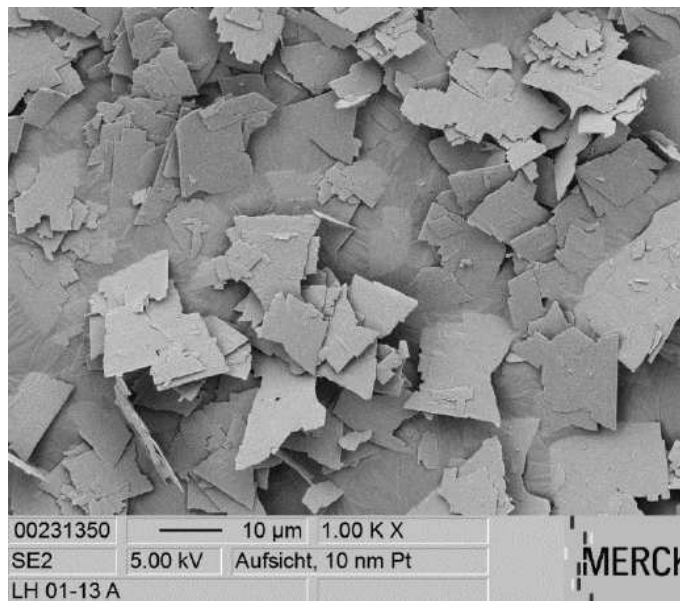


Abbildung 11: Plättchenförmiges CuO, hergestellt über basisches Kupfersulfat

Abbildung 12 zeigt ein über die Vorstufe Malachit hergestelltes Kupferoxid in Abhängigkeit der Zersetzungstemperatur. Es ist zu erkennen, dass die ursprüngliche Stäbchenform der Malachitkristalle erhalten bleibt und durch die Zersetzung hochporöse Stäbchen entstehen. Die Zersetzungstemperatur hat einen starken Einfluss auf die Porosität der Kristalle. Bei der thermischen Zersetzung des Malachits werden CO_2 und Wasser frei. Dabei entstehen bei 300 °C Nanoporen, die durch längere Glühdauer und höhere Temperaturen zu größeren Poren wachsen.

Die entstehende poröse Struktur der Kristalle setzt deren Wärmeleitfähigkeit herab und bietet damit einen deutlichen Nutzen bei der Verwendung in thermoelektrischen Generatoren. So wurden an einem komprimierten Pulverpressling aus einem porösen Kupferoxid-Pigment ein Wert von 1,45 W/m²*K gemessen, während für das Bulkmaterial CuO Werte zwischen 17 und 32 W/m²*K berichtet werden.

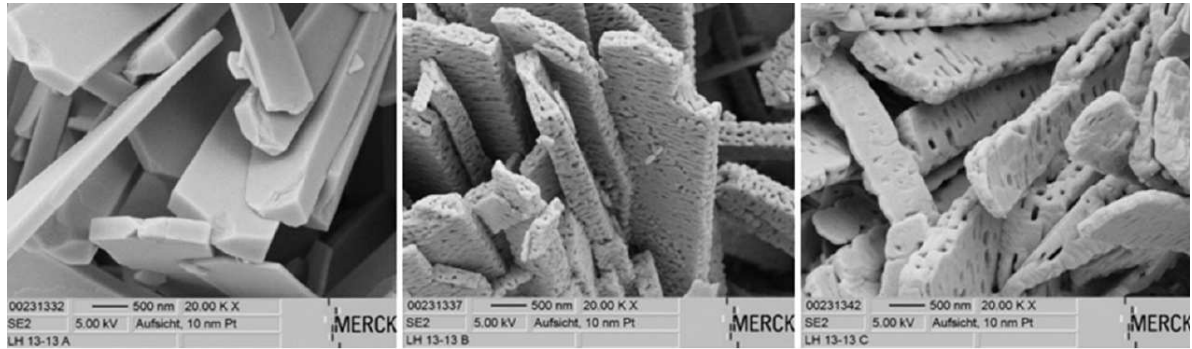


Abbildung 12: Zersetzung von Malachit (linkes Bild) zu Kupferoxid bei 500 °C (Mitte) und bei 700 °C (links)

Bei Temperaturen oberhalb von 700 °C ändert sich dann die Morphologie der Kristalle (Abbildung 13).

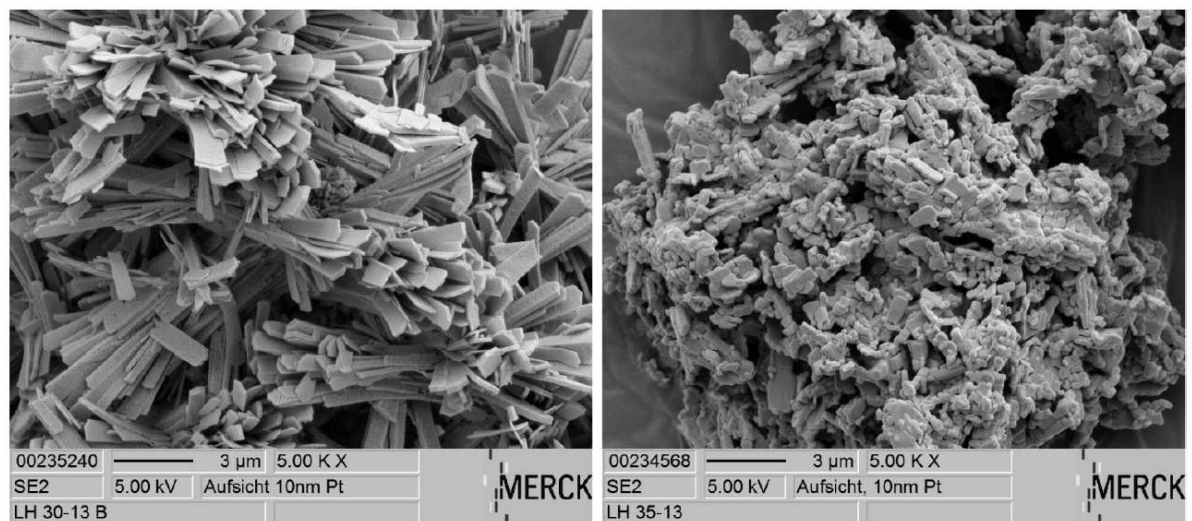


Abbildung 13: Morphologieänderung bei der Pyrolyse von Li-dotiertem Malachit bei Temperaturen über 700 °C (rechts)

Auch die Pyrolysedauer beeinflusst die Porosität der CuO-Pigmente. Die Bilder in Abbildung 14 zeigen die Ergebnisse der Zersetzung von Malachit bei 400 °C nach 15 Minuten (links, sehr feinporige Struktur) und nach 90 Minuten (rechts, große Poren).

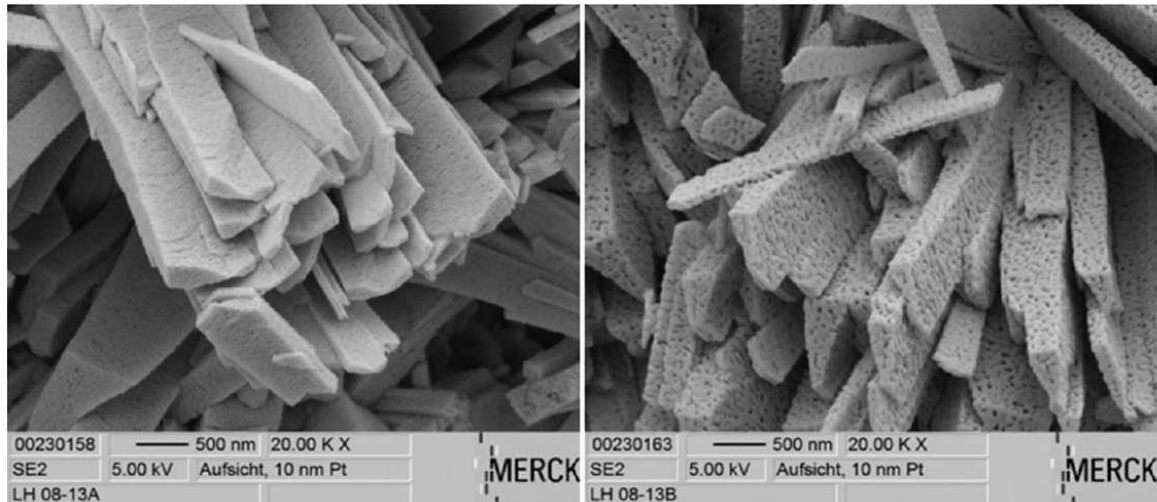


Abbildung 14: Thermische Zersetzung des Malachits nach 15 Minuten (links, sehr feinporige Struktur) und nach 90 Minuten (rechts, große Poren)

Weitere Möglichkeiten zur Beeinflussung von Partikelform und Teilchengröße der Kupferoxid-Pigmente bestehen bereits bei der Fällung der Vorstufen durch Einsatz von Additiven, die das Kristallwachstum beeinflussen. Exemplarisch seien hier Oxalalsäure, Polyvinylalkohol und Polyethylenoxid genannt.

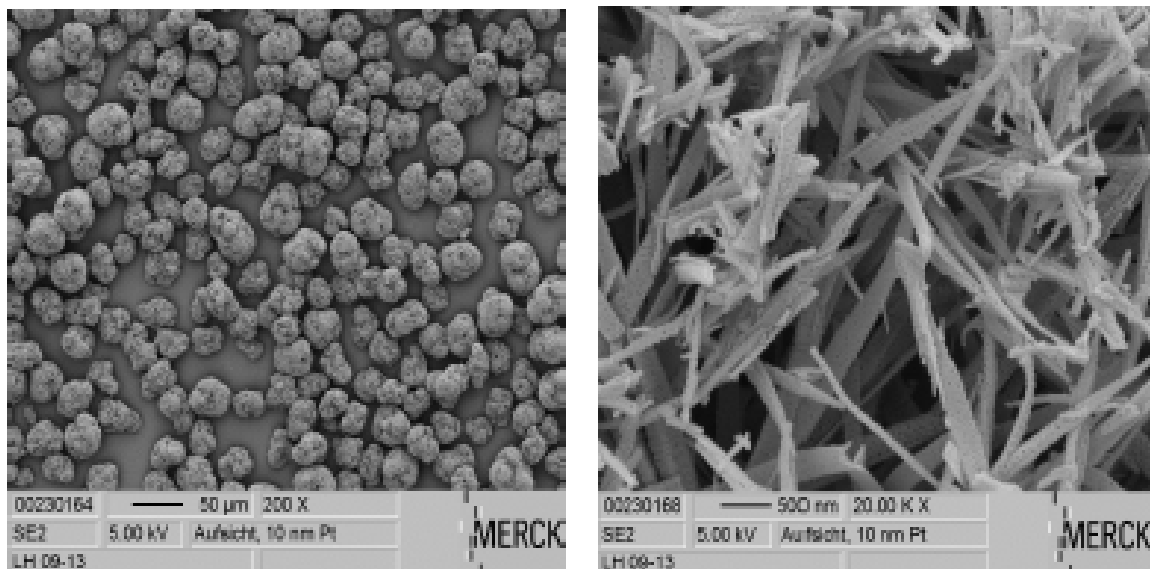


Abbildung 15: Über die Carbonat-Route hergestelltes Kupferoxid, Fällung der Vorstufe Malachit in Gegenwart von Oxalsäure. Die Stäbchen haben eine Breite und Dicke im Bereich von 100 nm und weniger (rechtes Bild) und sind zu kartoffelförmigen Knäueln verfilzt (linkes Bild).

Über die Syntheseparameter und durch Dotierungen konnte die elektrische Leitfähigkeit gegenüber früheren Ergebnissen um rund fünf Zehnerpotenzen verbessert werden, bei sehr hohen Seebeck-Koeffizienten.

Material	Pulverwiderstand	Seebeck-Koeffizient
	[Ωcm]	[$\mu\text{V/K}$]
CuO (über Hydroxid)	10^6	--
Carbonat-Route	645	315
„Na-dotiert“	253	376
Li-dotiert	34	298

Tabelle 4: Beispielhafte Kupfer(II)oxid-Pigmente mit thermoelektrischen Kennwerten

Bevorzugter Dotierstoff für Cu(II)O ist das Lithium-Ion. Ein Grund für die besondere Wirksamkeit der Li-Dotierung ist der Ionenradius des Li^+ -Ions, der weitgehend mit dem von Cu^{2+} übereinstimmt.

	Radius(Cu^{2+})/pm	Radius(Na^+)/pm	Radius(Li^+)/pm
Koordinationszahl 4	57	99	59
Koordinationszahl 6	73	102	76

Tabelle 5: Effektive Ionenradien von Cu^{2+} , Na^+ und Li^+ für verschiedene Koordinationszahlen in Chalkogeniden [nach R. D. Shannon, *Acta Crystallographica A*, 32, 751-767, 1976]

In Abbildung 16 sind die Abhängigkeiten des Pulverwiderstandes, des Seebeck-Koeffizienten und des Power-Faktors vom Li-Gehalt der CuO-Pigmente dargestellt.

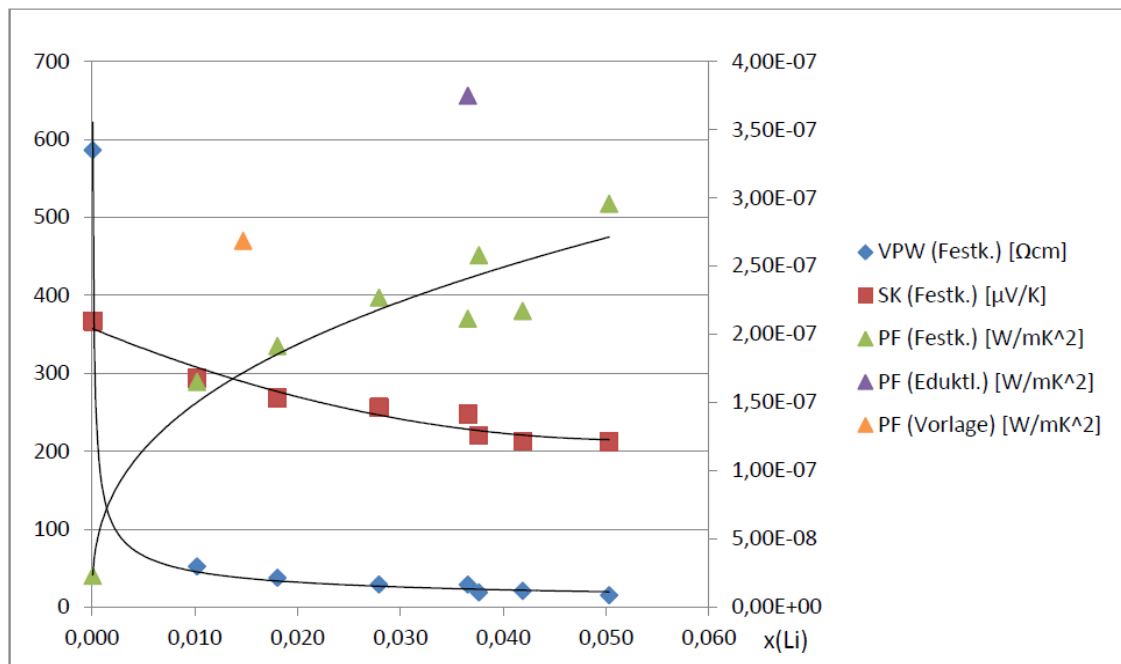


Abbildung 16: Volumenspezifischer Pulverwiderstand VPW, Seebeck-Koeffizient SK und Powerfaktor PF von Li-Gehalt in $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$

Im Ergebnis der Untersuchungen wird festgestellt, dass die Kupfer(II)oxid-Pigmente erfolgversprechende Kandidaten für thermoelektrische Generatoren, aber auch für Sensoren sind. Die Vorteile des Materials gegenüber z. B. dem Ti_2O_3 , liegen in der sehr einfachen Herstellbarkeit der Kupferoxide durch einen leicht aufskalierbaren Fällungsprozess. Für den Bau des Demonstrators konnten die p-halbleitenden CuO-Pigmente aber nicht mehr berücksichtigt werden.

Es wurde ebenfalls untersucht, ob Kupfer(II)oxid auch auf Trägern abgeschieden werden kann. Obwohl für die Synthese Kupferoxid-beschichteter Glimmerplättchen auf verschiedenen nasschemischen Wegen versucht wurde, ist es nicht gelungen, brauchbare Pigmente herzustellen. Der Grund ist, dass die frisch gefällten Kupferverbindungen, Kupferhydroxid, basisches Kupfersulfat und basisches Kupfercarbonat, nicht komplett unlöslich sind, mit der Lösung im Gleichgewicht stehen und in der Reaktionsmischung neben den Plättchen kristallisieren. Die Hauptmenge des Kupfers wird auf diese Weise neben den Plättchen und nicht auf den Plättchen abgeschieden. Am Ende erhält man Mischungen aus trägerfreiem Kupferoxid und Glimmer.

3. Delafossite

Delafossite sind eine aus der Literatur bekannte Materialklasse der oxidischen Kupfer(I)-Verbindungen mit relevanten thermoelektrischen Eigenschaften (siehe Kap. 1.5). Charakteristisch für Kupfereisen- und Kupferaluminium-Delafossite sind hohe Seebeck-Koeffizienten im Bereich von 300-500 $\mu\text{V/K}$ bei einem spezifischen Pulverwiderstand von ca. $10^4 \Omega\text{cm}$. An der Universität Bayreuth ist es gelungen, Kupfereisenoxide mit Delafossit-Struktur und sehr guten thermoelektrischen Kennzahlen herzustellen. Insbesondere in thermoelektrischen Generatoren für den Hochtemperaturbereich erscheinen diese Materialien sehr interessant als konkurrenzfähige Alternative zu bestehenden teuren Materialien.

Die Herstellung von Delafossiten erfolgt nach dem heutigen Stand der Technik über kapazitätsbegrenzte Hochtemperatur-Festkörpersynthesen. Für die Anwendung als TEG Materialien sind jedoch günstigere und leichter aufskalierbare Herstellungsprozesse notwendig. Eine etablierte industrielle Herstellung von Materialien auf Metalloxid-Basis stellt der nasschemische Fällungsprozess dar.

Kupfereisen-Delafossite

Für die Herstellung von Delafossiten über Fällungsreaktionen bietet sich die bei Kupferoxid bewährte „Precursor-Route“ über schwerlösliche, aber thermisch instabile Zwischenstufen an. Für die Herstellung von Kupfereisen-Delafossit CuFeO_2 kommen verschiedene Ausgangsstoffe und Wege in Frage.

Die Syntheserouten eins bis drei gehen von Kupfer(II)-sulfat aus, welches mit verschiedenen Anionen (Carbonat, Hydroxid, Oxalat) in eine wasserunlösliche, zweiwertige Zwischenstufe gefällt und anschließend vom zweiwertigen Eisen zu einwertigen Kupfer reduziert wird. Das aus dem Eisen(II)sulfat stammende Eisen liegt im Endprodukt als Fe(III) vor.

Bei einer anderen vierten Route, die von Kupfer(I)oxid ausgeht, wird ein dreiwertiges Eisensalz eingesetzt.

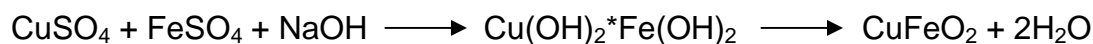
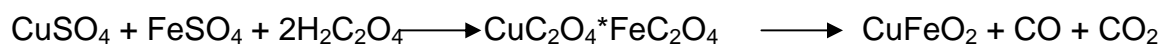
1. Carbonat-Route:*2. Hydroxid-Route:**3. Oxalat-Route:**4. Kupfer(I)oxid-Route:*

Tabelle 6 zeigt die gemessenen Kennwerte der Kupfereisen-Delafossiten aus den verschiedenen Syntheserouten und die Röntgenergebnisse, die bei positivem Befund auf die gewünschte Kristallstruktur hinweisen. Die gezielte und annähernd phasenreine Herstellung von Kupfereisen-Delafossit konnte ausschließlich über die Syntheseroute mit Kupfer(I)oxid-Precursor umgesetzt werden.

Syntheserouten	Pulverwiderstand [Ωcm]	Seebeck- Koeffizient [μV/K]	Delafossit- Phase
Carbonat	2,25*10 ⁴	n.b.	-
Hydroxid	1,63*10 ⁴	439,5	-
Oxalat	3,33	-44,0	-
Cu ₂ O Precursor	4,12*10 ⁴	329,8	+

Tabelle 6 Syntheserouten für CuFeO₂ mit thermoelektrischen Kennwerten

Kupferaluminium-Delafossit

Kupferaluminiumoxid CuAlO₂ konnte prinzipiell nicht auf den nasschemischen Syntheserouten 1- 3 analog zum Kupfereisen-Delafossit gewonnen werden, weil Aluminium nur dreiwertig in seinen Salzen vorliegt.

Eine Möglichkeit, Kupferaluminium-Delafossit herzustellen, ist jedoch die Umsetzung mit Kupfer(I)oxid in Suspension nach der Gleichung:



In Suspension fällt Aluminiumoxidhydrat zunächst amorph auf das Kupfer(I)oxid. Der Niederschlag kann durch Filtration isoliert und gewaschen werden. Beim Glühen entsteht dann phasenreines Delafossit innerhalb von 1 Stunde ab 600 °C.

Tabelle 7 zeigt die gemessenen Kennwerte von Kupferaluminium-Delafossit und die Röntgenergebnisse, die bei positivem Befund auf die gewünschte Kristallstruktur hinweisen.

Syntheserouten	Pulverwiderstand [Ωcm]	Seebeck- Koeffizient [μV/K]	Delafossit- Phase
Cu ₂ O Precursor	6,17*10 ⁵	532,8	+

Tabelle 7 Synthese von CuAlO₂ über nasschemische Fällung und anschließendes Glühen mit thermoelektrischen Kennwerten

Im Hinblick auf die thermoelektrischen Kennzahlen sind die Ergebnisse noch weit entfernt vom Stand der Wissenschaft für die Stoffgruppe. Die Gründe sind fehlende Dotierung und nicht optimale Bedingungen bei der thermischen Behandlung. Mit den Ergebnissen konnte aber prinzipiell die Machbarkeit von nasschemischen Herstellungsverfahren für Delafossite gezeigt werden, die einen einfachen und kostengünstigen Zugang zu den Materialien ermöglichen.

Fazit

Das für den TEG bevorzugte Material ist das niedere Titanoxid Ti₂O₃ mit einem Pulverwiderstand von 40 Ωcm und einem Seebeck-Koeffizienten von +224 μV/K.

Die Herstellung erfolgte im 100er Gramm-Maßstab über die Hochtemperaturfestkörpersynthese im Technikumsofen.

Das Li-dotierte Kupfer(II)oxid - hergestellt über die einfache, energetisch günstigere, nasschemische Carbonatroute - ist mit vergleichbaren Materialeigenschaften wie einem Pulverwiderstand von 34 Ωcm und einem Seebeck-Koeffizienten von +298 μV/K eine mögliche Alternative.

2.2 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse

Merck hat in dem Teilprojekt zahlreiche Kandidaten von n-halbleitenden Materialien hergestellt und deren thermoelektrische Eigenschaften charakterisiert. Es konnten wichtige Erkenntnisse über die thermoelektrischen Eigenschaften lange bekannter Metalloxide, insbesondere dotierter Zinnoxide, Titanate, Titandioxide und Zinkoxid erarbeitet werden, die den Einsatz und die Optimierung der Materialien für thermoelektrische Anwendungen ermöglichen. Ein neuer Ansatz ist auch die Verwendung der Halbleiter in Form feinteiliger Pulver. Die Pulverform bietet Vorteile bei der Verarbeitung zu Kompositen und senkt erheblich die Wärmeleitfähigkeit gegenüber den Bulkmaterialien.

Als aussichtsreichstes Material für die Anwendung im TEG wurde ein dotiertes Zinnoxid mit einem guten thermoelektrischen Eigenschaftsprofil, d. h. mit einem geringen elektrischen Pulverwiderstand von ca. $1 \Omega\text{cm}$ und einem Seebeck-Koeffizienten bis zu $50 \mu\text{V/K}$ identifiziert und im Labor optimiert. Die Herstellung ist einfach und großtechnisch machbar. Auch für p-halbleitende Thermoektrika konnten geeignete Kandidaten entwickelt werden. Für p-halbleitende Kupferoxide und Delafossite wurden auch nasschemische Syntheserouten entwickelt, die eine kostengünstigere Herstellung der Stoffe erlauben.

Mit den sehr guten Ergebnissen der von Siemens gefertigten thermoelektrischen Rohrsegmente (bei einer Rohrlänge von 50 cm und einer Temperaturdifferenz von 100 K ist die Erzeugung von bis zu 1 Watt möglich) ist Merck bestärkt, die Materialien im Markt vorzustellen und zu bewerben.

Sofern es zu einer Produktrealisierung eines thermoelektrischen Generators in der Art des entwickelten Demonstrators und zu einer Massenfertigung kommt, stünden dafür geeignete Thermoektrika zur Verfügung, bei denen nicht auf knappe oder bedenkliche Rohstoffe zurückgegriffen werden muss. Damit erhofft sich Merck eine Erweiterung des Produktprogramms, die Erschließung neuer Kunden, Märkte und Anwendungen.

Daneben wird Merck auch Möglichkeiten zur anderweitigen Verwendung der entwickelten Metalloxide prüfen, wie z. B. die Verwendung als leitfähige oder halbleitende Füllstoffe in Lacken, Drucken und Kunststoffteilen. Des weiteren kann

das Unternehmen durch das gewonnene wissenschaftliche Know-how und die bestätigte Eignung der entwickelten Materialien einen Vorsprung im Wettbewerb erzielen.

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

Thermoelektrische Materialien, ihre Eigenschaften und Anwendungen sind ein hochaktuelles Forschungsgebiet in Forschungseinrichtungen weltweit und die Veröffentlichungsaktivitäten waren während der Projektlaufzeit groß. Wir verweisen auf die zwischenzeitlich erschienen Übersichtsarbeiten:

[W. Zeier, M. Panthöfer, J. Janek und W. Tremel, Chemie in unserer Zeit, 45, 188, 2011]

[K. Schierle-Arndt, W. Hernes, Chemie in unserer Zeit, 47, 92-101, 2013].

Auch an den im Projektkonsortium bearbeiteten Materialien wurde an anderen Stellen geforscht. So wurde z. B. zeitgleich zu den Untersuchungen bei Merck zu Li-dotiertem Kupferoxid das gleiche Thema von einer japanischen Gruppe bearbeitet [N. Yoshida et al., Thermoelectric properties of Li-doped CuO, J. Appl, Phys., 52, Issue 031102, 2013].

Während der Projektlaufzeit sind ca. 80 Patente zu thermoelektrischen Generatoren angemeldet worden, die aber die Materialentwicklung im Projekt nicht direkt betreffen und einen anderen Fokus haben. Drei Patente, die die Entwicklungen im Projekt direkt betreffen, wurden im Projektkonsortium angemeldet:

- (1) DE 102012217166, Siemens AG, Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Generators
- (2) DE 102012208225, Siemens AG, Thermoelektrisches Generatorrohr und Verfahren zum Herstellen des Generatorrohrs
- (3) DE 102010041652, Siemens AG, Thermoelektrischer Generator

2.4 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

- (1) T. Stöcker, R. Moos, R. Rüger: Defect chemistry and thermoelectric properties of doped Delafossite - type oxide CuFeO_2 , 2nd International Conference on Materials for Energy, EnMat II, Karlsruhe, Germany, May 12 - 16, 2013
- (2) T. Stöcker, B. Plochmann, S. Lang, R. Rüger, R. Moos: Materials for a novel thermoelectric generator with a high degree of design freedom, ICT2014 July 6-10 2014, Nashville, TN USA
- (3) B. Plochmann, S. Lang, R. Rüger, R. Moos: Optimization of thermoelectric properties of metal-oxide-based polymer composites, Journal of Applied Polymer Science 2014, 131 (6), DOI: 10.1002/app.40038
- (4) G. Fischerauer, H. Tjoa, T. Stöcker, B. Plochmann, S. Lang, P. Gröppel, S. Klein, R. Rüger, R. Moos: Thermoelektrische Generatoren zur Stromerzeugung aus Abwärme (Poster). In *Symposium „Vernetzte Energieforschung – Verwertung ungenutzter Energieströme“*, Bayreuth, 03.04.2014 (ZET-Tagung)
- (5) H. Tjoa, B. Plochmann, G. Fischerauer: Modeling and design of tubular thermoelectric generator used for waste heat recovery. In *11th European Conference on Thermoelectrics*; Noordwijk, 18.11.-20.11.2013.
- (6) S. Lang: 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.
- (7) B. Plochmann: Polymer-Oxid-Verbundwerkstoffe für neuartige thermoelektrische Generatoren mit großer Designfreiheit, Dissertation, Universität Bayreuth, 2014.