

Schlussbericht

BMBF-Förderprojekt

Förderkennzeichen 03X3553D

Verbundvorhaben

Thermo-Oxid-Power

**Anwendung oxidischer Halbleiter zur Umwandlung der
Abwärme aus Kraftwerks- und Industrietechnologie**

Universität Bayreuth

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Projektleiter: Prof. Dr.-Ing Ralf Moos
Projektwissenschaftler: Thomas Stöcker M.Sc.

Laufzeit des Vorhabens: 01.05.2011 bis 30.04.2014, Kostenneutral verlängert bis 30.09.2014

Inhaltsverzeichnis

1.	Kurze Darstellung	3
1.1	Aufgabenstellung	6
1.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	8
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	9
1.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand	11
1.5	Verwendete Fachliteratur.....	12
1.6	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	13
2.	Darstellung des Projektverlaufs	14
2.1	Erzielte Ergebnisse	14
2.2	Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse	27
2.3	Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	28
2.4	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse	28

1. Kurze Darstellung

In fossil befeuerten Kraftwerken und in Industrieanlagen, wie z.B. der Stahlindustrie werden große Mengen an Energie durch Verbrennung fossiler Brennstoffe wie Kohle, Erdgas und Erdöl bereitgestellt. Die Abwärme, die dabei entsteht, wird meistens ungenutzt an die Umwelt abgegeben, oder es muss sogar Energie aufgewendet werden um das ungenutzte Abgas abzukühlen. Erste Ansatzpunkte zur Energie-Rückgewinnung sind z. B. die

- Nutzung als Fernwärme in der Kraftwerkstechnologie
- Energierückgewinnung aus Abgasen für den effizienteren Betrieb von Otto- und Dieselmotoren
- Kraft-Wärmekopplung bei Industrieanlagen

Der hierdurch beschrittene Weg zu Ressourcenschonung und zum Klimaschutz kann durch die Umwandlung der nieder- und hochenergetischen Abwärme in Elektrizität mit Hilfe thermoelektrischer Generatoren (TEG) fortgeführt werden. Während es bereits in der Automobilindustrie Prototypen gibt, die ungenutzte Energie aus den Abgasen in elektrische umwandeln (bis zu 300 Watt), findet dieses Konzept in der Industrie- und Kraftwerkstechnologie noch keine Anwendung. Die Hauptursache hierfür ist die Tatsache, dass derartige TEG nicht auf eine großflächige Anwendung, sondern eher auf eine hohe Energieeffizienz und auf eine höhere Einsatztemperatur ausgelegt werden. Die dort verwendeten thermoelektrischen Materialien sind darüber hinaus weder hoch verfügbar, noch ist ihre Herstellung beliebig skalierbar, um eine großflächigen Einsatz wirtschaftlich sinnvoll zu realisieren.

Bei der Energieerzeugung stehen jedoch große Energiemengen zur Verfügung die ökologisch und ökonomisch zu nutzen sind. Hier setzt das Projekt Thermo-Oxid-Power (TOP) mit seinen folgenden Zielen an:

- Verbesserung der Wirtschaftlichkeit thermoelektrischer Generatoren zur effizienteren Energienutzung auf Basis preisgünstiger Materialien und Prozessen
- Nutzung und Weiterentwicklung bekannter und anerkannter Materialien und Prozesstechnologie
- Aufbau von thermoelektrischen Generatoren für die Industrie- und Energiewirtschaft mit dem Ziel einer ökologisch und ökonomisch sinnvollen Rückgewinnung der Energie aus Abwärme von volkswirtschaftlicher Bedeutung

Dies soll erreicht werden durch die Weiterentwicklung, Optimierung und Anwendung oxidischer Halbleitermaterialien hin zu kunststoffgebundenen Systemen, die mit der kostengünstigen Kunststofftechnik weiterverarbeitet werden können, und deren Implementierung in ökonomisch nutzbare Systeme die sich dadurch auszeichnen, dass sie effizient die Energie eines Abgasstroms nutzen. Gemäß dem Stand der TEG-Technik erfolgt der Aufbau aus elektrisch kaskadierten Einzelmodulen. Wünschenswert ist hierbei eine kompakte Bauweise, die mit weniger Fertigungsschritten auskommt und die es ermöglicht im fertigen Produkt eine möglichst hohe Energiedichte zu erreichen. Dabei weist der hier skizzierte Aufbau aus beschichteten Flächenwerkstoffen (Dicke einer einzelnen Schicht $< 300 \mu\text{m}$) ein besonderes Potenzial auf, da die notwendige Kontaktierung der leitfähigen Schichten via-artig (via = Durchkontaktierung) erfolgen kann, wodurch zugleich Durchströmungskanäle für die heißen Gase entstehen. Die Strömungskanäle können in Form und Dimension so ausgelegt werden, dass die im erwärmten Luftstrom zur Verfügung stehende Energie effizient an den TEG übertragen wird. Dies ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt,

wobei die rot gekennzeichneten Strömungskanäle von heißen Abgasen und die blauen Kanäle von kalter Umgebungsluft durchströmt werden.

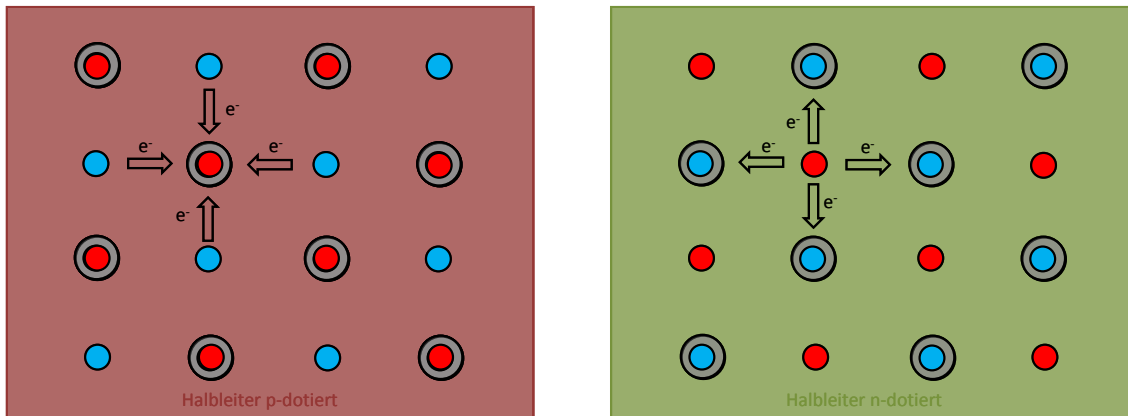


Abbildung 1: Draufsicht auf einen TEG mit flächiger Schichtstruktur und kreisförmige Durchkontaktierungen, die zugleich als Strömungskanäle fungieren. Links die p-halbleitende Schichtebene und rechts die n-halbleitende Schichtebene

Im Schichtaufbau sind halbleitende Schichten durch elektrisch isolierende Schichten voneinander getrennt, so dass ein Stromfluss infolge von Thermodiffusion nur in horizontaler Richtung (entlang des Temperaturgradienten) möglich ist. Die halbleitenden Schichten werden aus kunststoffgebundenen Oxiden zu Folien oder Geweben verarbeitet und mittels Dickschicht- und Laminieretechniken, wie sie in der Hybrid-Elektronik Standard sind, zu TEGs weiterverarbeitet. Als Oxidkeramiken kommen beschichtete teilleitfähige Partikel zum Einsatz.

Derartige Systeme werden auf Basis kunststoffgebundener, halbleitfähiger Materialien hergestellt. Dabei weisen oxidische Halbleitermaterialien im Gegensatz zu metallischen Materialien entsprechend dem Stand der Technik (Bi_2Te_3 , PbTe , SiGe , CoSb_3 , ...) ein großes Potential hinsichtlich folgender Aspekte auf:

- Verbesserung der thermoelektrischen Gütezahl ZT und damit des Wirkungsgrades eines TEG durch Reduktion der Wärmeleitfähigkeit (bei oxidischen Keramiken deutlich geringer als bei Metallen).
- Ideale Materialpaarung (keramische p- und n-Halbleiter lassen sich maßschneidern, um den thermoelektrischen Effekt zu vergrößern).

Dies soll durch den Einsatz von halbleitfähig beschichteten Partikeln (z.B. n- und p-Beschichtungen auf Glimmer) in einer Kunststoffmatrix, wie z.B. Lacken oder Bändern realisiert werden. Die im Rahmen des Projektes weiterzuentwickelnden plättchenförmigen teilleitfähigen Partikel führen aufgrund ihres großen Aspektverhältnisses über einen größeren Konzentrationsbereich zu einer Perkolation, so dass es mit Hilfe entsprechender Beschichtungen möglich ist, die für einen großen thermoelektrischen Effekt benötigten Leitfähigkeiten für n- und p-Halbleiter einzustellen (Abbildung 1).

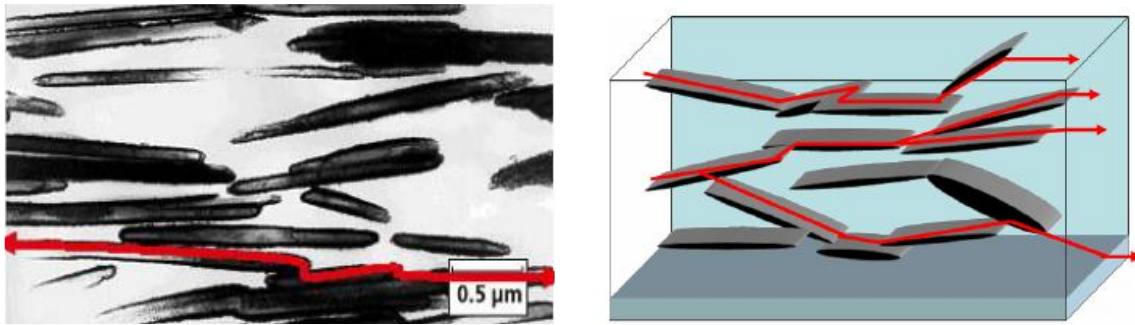


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Ausbildung von Leitpfaden in p- und n-Halbleitermaterialien auf Basis beschichteter Glimmerpartikel

Neben der Form der Partikel kommt ihrer Beschichtung eine zentrale Bedeutung für die elektrische Leitfähigkeit zu. Durch exakte Applikation des n-dotierten Metalloxids und dessen Dotierung ist eine definierte Einstellung der elektrischen Leitfähigkeit möglich. Durch die Verwendung hoch-verfügbarer und flexibel einsetzbarer thermoelektrischer Materialien, ergeben sich für das Projekt folgende technischen Vorteile bzw. Neuerungen:

- Gute Trennung von elektrischer Leitfähigkeit (hoch) und Wärmeleitfähigkeit (niedrig), wie für thermoelektrische Generatoren angestrebt
- Hohe Designfreiheit
- Durch eine thermische Parallel- und eine elektrische Serienschaltung der beschriebenen Einzelmodule lässt sich ein TEG mit einer für den kommerziellen Einsatz nutzbaren Leerlaufspannung fertigen
- Verbesserung des Formfaktors:
Oxidische Halbleiter, die in eine Kunststoffmatrix eingebettet sind, können als Beschichtung auf isolierende Flächenwerkstoffe aufgebracht werden, wodurch sich Freiheitsgrade in der Produktion der Systeme ergeben:
 - ⇒ Einfache elektrische Kaskadierung von Einzelmodulen mittels Schichttechnologien.
- Wirtschaftlichkeit:
Geringe Materialkosten durch den Einsatz kommerziell verfügbarer Trägersubstrate.
 - ⇒ Einsatz von Nano-Beschichtungstechnologien zur effizienten Abscheidung von n-Halbleitern.
 - ⇒ Gesinterte Keramikmaterialien stellen seit Jahrzehnten die Basis von (Kraftfahrzeug-)Katalysatoren dar.
 - ⇒ Applikation von p- und n-Halbleiterstrukturen und -beschichtungen auf Kunststoffträgersysteme für Niedertemperaturanwendungen (< 250 °C).

Die Kombination der aufgelisteten Erfolgsfaktoren ermöglicht eine wirtschaftliche Anwendung von TEGs gerade bei niedrigen Temperaturen (< 250 °C), wie sie typischerweise in Abgasschloten auftreten.

1.1 Aufgabenstellung

Für das Projekt wurden ausgehend von den definierten Projektzielen folgende Arbeitspakete vereinbart.

Zunächst sollten halbleitende thermoelektrische p- und n-Materialien vor dem Hintergrund des Einsatzes in flexiblen TEG ermittelt werden. Darauf Aufbauend sollten dann die thermoelektrischen Eigenschaften dieser Materialien optimiert und ihre mögliche Applikation auf Glimmerpartikel oder anderen plättchenförmiger Substrate evaluiert werden. Hier hat der Projektpartner Merck KGaA bereits große Erfahrung, so dass dieses Arbeitspaket in enger Kooperation durchgeführt werden sollte. Hierbei sollte dieses Arbeitspaket in drei Phasen untergliedert werden.

In der ersten Phase wird Merck eine Auswahl an bekannten p-leitenden Oxiden oder Mischoxiden treffen, die unter Berücksichtigung der Verfügbarkeit, des Preises, der Umweltrelevanz und der möglichen großtechnischen Herstellprozesse sich für die Entwicklung eignen. Diese sind vorzugsweise Mischoxide, die Kobalt enthalten. Aber auch Cu(I)-Mischoxide sind bekannt und kommen in Betracht. Es ist aber wenig bekannt, wie diese Materialien sich in Form feinteiliger Pulver oder als dünne Schicht auf einem anorganischen Träger verhalten. Merck beabsichtigt, unterstützt von Siemens Erlangen und der Universität Bayreuth, im ersten Schritt der Materialentwicklung in einem Screening aussichtsreiche Zusammensetzung zu synthetisieren und auf Trägern, vorzugsweise Plättchen, abzuscheiden.

Dabei sind folgende Fragen zu klären:

- Sind die gewünschten Mischoxide auf anorganische Substrate auffällbar?
- Wird die stöchiometrische Zusammensetzung beibehalten?
- Gelingt es durch eine geeignete thermische Behandlung die gewünschten Zusammensetzungen und Phasen sicherzustellen?
- Ist dies der Fall, gilt es zu prüfen, ob die so erhaltenen komplexen Mischoxide die gewünschten thermoelektrischen Eigenschaften aufweisen.
- Welche Träger/Beschichtungs-Zusammensetzungen erfüllen am besten die Anforderungen an niedrige thermische Leitfähigkeit, hohe elektrische Leitfähigkeit und hohem Seebeck-Effekt?

Merck wendet bei den Synthesen vorzugsweise großtechnisch etablierte und erprobte Verfahren an, damit im Erfolgsfall eine rasche Umsetzung möglich ist und ein kostengünstiges Ausgangsmaterial für die weitere Entwicklung und Herstellung eines thermoelektrischen Generators zur Verfügung steht.

In diesem Stadium sollen frühzeitig erste Materialproben an Siemens und die anderen Projektpartnern (Uni Bayreuth) abgegeben, damit die Entwicklung und Erprobung eines Zellaufbaus erfolgen kann, wobei es von entscheidender Bedeutung ist, dass alle Partner zu Beginn des Projektes alle erforderlichen Messverfahren und Techniken aufbauen, damit aus der Vielzahl der Materialkombinationen/Materialpaarungen möglichst frühzeitig diejenige ausgewählt und weiter bearbeitet werden kann, die am erfolgversprechendsten sein wird.

In der zweiten Projektphase der Materialentwicklung geht es darum p-n-Materialpaarungen, die in der ersten Phase als aussichtsreich herausgearbeitet wurden, zu optimieren und deren Potential zu überprüfen. Parallel soll das Upscaling-Potenzial für p-Leiter durch Versuchsreihen im Labortechnikum und gegebenenfalls im Produktionstechnikum überprüft werden. Die dadurch gewonnenen Materialmengen werden den Versuchspartnern für die Erprobung thermoelektrischer Generatoren zur Verfügung gestellt.

Mit diesen thermoelektrischen Materialien sollten dann Bänder und Lacke in Form beschichteter Träger entwickelt werden. Dies soll unter der Federführung des Projektpartners Siemens AG erfolgen. In enger Zusammenarbeit mit der Uni Bayreuth und der Fa. Merck soll das im Konsortium verfügbare Know-how zur Realisierung von halbleitenden Systemen genutzt werden. Hierfür sollen reaktive Formulierungen der thermoelektrischen Materialien unter Berücksichtigung der Zielanwendung und der für eine spätere Kommerzialisierung zu berücksichtigenden Anforderungen hergestellt werden. Danach sollen die Compositeigenschaften charakterisiert und optimiert werden, wobei der Fokus auf der Verbesserungen der elektrischen Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Reduktion der Wärmeleitfähigkeit liegen soll. Nach der geeigneten Auswahl von Trägermaterialien soll die Formulierung der thermoelektrischen Lacke insoweit angepasst werden, dass eine Applikation als wickelbare Bänder möglich ist. Außerdem soll ein Applikationsverfahren erarbeitet werden, bei dem die Überführung der Lacke und Bänder zum Aufbau thermoelektrischer Einzelmodule ermöglicht wird.

Aus diesen Einzelmodulen sollten dann Demonstratoren für TEGs der Größe 10 cm x 10 cm hergestellt werden. Dabei sind die Schichten in der funktionell-korrekten Reihenfolge anzuordnen, partielle Durchkontaktierungen (vias) sind anzubringen und Isolationsschichten sind einzuarbeiten. Schlussendlich muss das Bauteil noch mit Medienanschlüssen (Warm- bzw. Kaltluft (oder -wasser) zur Einstellung einer Temperaturdifferenz) versehen werden. Angewendete Techniken bestehen in der Folienlamination, im Stanzen von Folien und Durchkontaktierungen (im Versuchsstadium evtl. auch Lasern) sowie im Aufrakeln (Siebdrucktechnik) von Isolations- und Leitschichten. Die zu bewältigende Problemstellung wird v.a. darin liegen, die abschnittswise elektrischen Durchkontaktierungen innerhalb einer Bohrung so sicherzustellen, dass kein Kurzschluss zwischen den einzelnen Schenkeln auftritt. Gleichzeitig muss aber auch eine sichere Kontaktierung der leitfähigen Lagen sichergestellt sein, und dies gleich mehrfach. Vermutlich wird hier eine Lösung mittels Siebdrucktechnik gefunden werden.

Für eine zielgerichtete Material- und Komponentenentwicklung ist es notwendig aussagekräftige Messgrößen festzulegen und mit geeigneten Verfahren zu messen. Dies soll hier vor allem im Hinblick auf elektrische und thermoelektrische Eigenschaften geschehen. Die Materialparameter sollen in Modelle eingehen, mit denen sich das Übertragungsverhalten zunächst einzelner Thermoschenkel und sodann ganzer Module vorhersagen lässt. Ziel der Modellbildung, die teils analytisch, teils numerisch (Finite-Elemente-Methode) erfolgen kann, ist es, Entwurfsrichtlinien für den Modulwurf abzuleiten. Dazu sind verteilte elektrische, thermische und strömungstechnische Aspekte für den stationären Zustand zu berücksichtigen, denn bei den geplanten flächigen Strukturen bilden sich zweidimensionale Potential-, Strömungs- und Temperaturfelder aus. Idealerweise entstehen einfach zu handhabende Regeln für den Zusammenhang zwischen dem Modulwirkungsgrad und den Entwurfsfreiheitsgraden. Diese Freiheitsgrade sind in erster Linie die thermoelektrischen Materialparameter, die effektive Länge der Thermoschenkel (wichtig für Temperaturgradienten), die Dicke der Metallisierungen (wichtig für Kontaktwiderstände und die elektrische Anpassbarkeit), die Anzahl der Thermoschenkel und die Lage und Verteilung der Strömungskanäle durch das Modul. Für festzulegende Anwendungsumgebungen sollen optimale TEG-Module entworfen werden, die dann als Demonstratoren aufgebaut und in ein Gesamtsystem integriert werden können. Schließlich wird ein geeignetes Messverfahren implementiert, mit dem sich die Demonstratoren unter realitätsnahen Bedingungen charakterisieren lassen.

Für das geplante Design des TEG muss ein Verteilersystem für die Kaltluftzufuhr entwickelt werden, das es ermöglicht, die kalte Frischluft so in den TEG zu leiten, dass der heiße Abgasstrom ungehindert in den TEG eintreten und nach dem TEG auch den Kühlturm bzw. Abgasschlot verlassen kann. Hierzu ist eine Kontaktierung nötig, die es ermöglicht, mit möglichst geringem Peripherieaufwand die gesamten Kaltluftkanäle mit Frischluft zu beschicken. Abbildung 3 zeigt exemplarisch diese Anbindung.

Dabei werden je vier Kaltluftkanäle an der TEG-Unterseite, an der die Heißluft in den TEG eintritt, kreuzförmig verbunden, wobei Überschneidungen und Mehrfachverbindungen möglich sind und den Kaltluftdurchsatz positiv beeinflussen (Abbildung 3, links). Auf der Oberseite des TEG, an der die heiße Abluft wieder austritt, werden die Kaltluftkanäle spinnenförmig von einem, die gesamte TEG-Struktur umgebenden, Ring mit Frischluft versorgt, welche von außen mittels Ansaugstutzen herangeführt und in den Ring geleitet wird (Abbildung 3, rechts). Auch bei der Verteilerstruktur profitiert man von der großen Designfreiheit durch die Wahl des die Verarbeitbarkeit prägenden Werkstoffs Kunststoff.

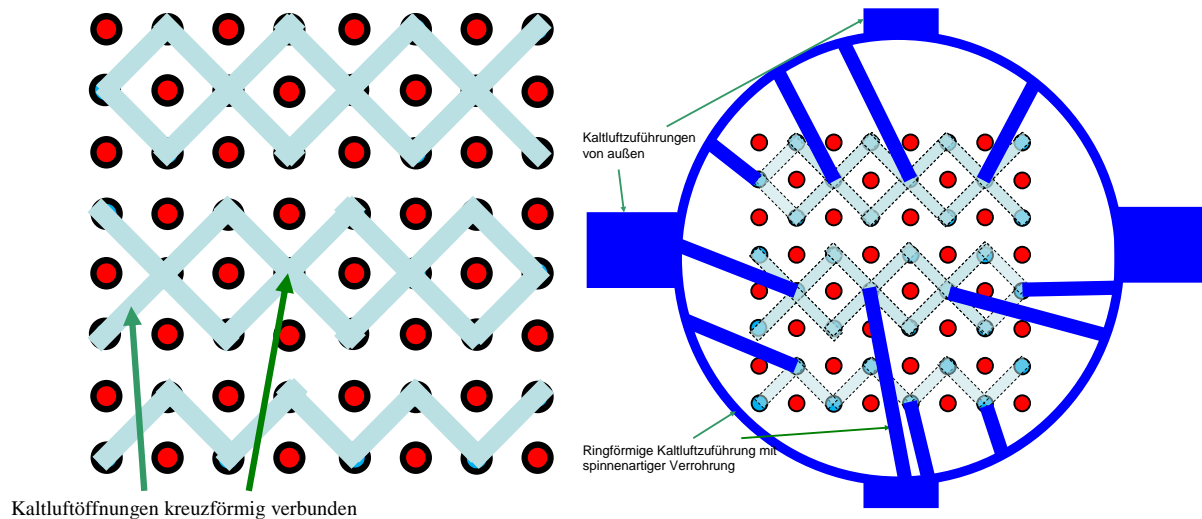


Abbildung 3: Schematischer Aufbau einer Kaltluftanbindung für den Labordemonstrator; links: Unterseite, Heißlufteintritt; rechts: Oberseite, Heißluftaustritt

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Der Einsatz oxidischer Keramiken zum Aufbau thermoelektrischer Generatoren ist publiziert, aber bisher in der kommerziellen Anwendung nicht dokumentiert. Es besteht ein jahrzehntelanges Know-how im Bereich der Halbleitermaterialien, das für verschiedenste Technologien, wie z. B. die elektrostatische Ausrüstung von Bodenbelägen oder Lacken, ebenso eingesetzt wird, wie in der elektrischen Potenzialsteuerung von Hochspannungsisolationssystemen. Dabei können Oberflächenquadratwiderstände von 102 bis 1012 Ohm eingestellt gezielt werden. Die Materialien besitzen Temperaturstabilitäten größer 700 °C und weisen ein hohes technisches Potenzial aufgrund ihrer vergleichsweise geringen thermischen Leitfähigkeit auf. Die im Rahmen des Projektes TOP zu entwickelnden Materialien sind kostengünstig nahezu unbegrenzt verfügbar, besitzen keinerlei spezielle toxikologische oder umwelttechnische Risiken und weisen eine breite Marktdurchdringung auf. Die zu entwickelnden Materialien können aufgrund ihrer einfachen Applikation mittels Kunststoffstandardprozessen zeitnah realisiert werden und durch die Designfreiheit in der Formgebung einen effizienten Wärmeübergang der Energie des Abgasstroms zum TEG hin ermöglichen. Dies ist eine Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Umsetzung, da im Bereich der Abgasführung von Kraftwerken zur TEG-Implementierung lediglich moderate Modifikationen durchgeführt werden müssen.

Zur Nutzung thermoelektrischer Effekte kommen häufig intermetallische Verbindungen als Substanzen mit hohem Umwandlungskoeffizienten zum Einsatz. Allerdings ist die thermoelektrische Umwandlungseffizienz etwa bei Bi_2Te_3 nur ca. 10 %. Aktuelle Forschungsarbeiten fokussieren sich auf die Verbesserung des Wirkungsgrades: Um die Effizienz zu steigern, mischt man Bleitelluriden Spuren von Thallium bei. Die Zugabe von Thallium verdoppelt die Fähigkeit des Materials, Wärme in elektrische Leistung umzuwandeln, weil sich dadurch die Spannung erhöht. Ein Nachteil des neuen

Materials ist allerdings, dass Thallium extrem giftig ist. Die häufig zum Einsatz kommenden Wismut- und Bleitellurid-Legierungen sind unter Umweltgesichtspunkten nicht zukunftsfähig. Beim heute am meisten verfolgten Ansatz werden nanometerdünne Lagen aus thermoelektrisch unterschiedlich aktivem Material aufeinandergelegt. Die dadurch entstehenden Grenzflächen behindern den Wärmetransport, nicht aber den Strom. Durch den Einsatz von Skutteruditen wird die thermische Leitfähigkeit bis nahe an die theoretische Grenze gesenkt. Allerdings enthalten diese und ähnliche Verbindungen giftige Elemente wie Arsen oder sehr teure Elemente wie Platin. Über die Anwendung derartiger Materialien in polymergebundenen System mit dem Fokus auf die effiziente Nutzung der Energie von Abgasströmen im Temperaturbereich $< 250\text{ °C}$ ist nichts bekannt.

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 geplanten Teilaufgaben sowie der Projektzeitplan setzen eine aktive Beteiligung aller Hochschulpartner über die gesamte Laufzeit voraus, da stetig notwendige Korrekturen bzw. Optimierungen sowohl der Materialsysteme als auch der Prozesstechnologien zu erwarten sind. Die enge Verknüpfung zwischen Grundlagenforschung und industrieller Umsetzung gewährleistet zudem einen intensiven und stetigen Wissenstransfer und ermöglicht zeitgleich ein effektives und gemeinsames Erarbeiten. 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 (AP) ab:

- AP1: Auswahl und Optimierung halbleitender thermoelektrischer p- und n-Halbleiter-Materialien 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

Nach 18 Monaten ist ein erster Meilenstein geplant, der den Nachweis effizienter Energieübertragung eines Wärmegasstroms auf ein TEG mit einer Reduktion der Gastemperatur von 150 auf 120 °C erbringen soll.

Ein zweiter Meilenstein ist nach 24 angesetzt mit dem Ziel des Nachweises eines Wirkungsgrades $> 3\%$. In Abschlussuntersuchungen soll letztlich der Nachweis der Performance-Verbesserung an den beschriebenen Demonstratoren in Form von produktspezifischen elektrischen Tests erbracht werden.

Tabelle 2: Arbeitspakete und die Fokussierung der Partner

	Beteiligter Partner	SIE	MER	LS FM	LS MRT
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 und Meilensteine 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 umfangreicher Forschungsarbeiten stehen Basismaterialien und das Know-how zum Aufbau von TEGs international zur Verfügung. Trotz großer Anstrengungen ist es aber noch nicht gelungen, thermoelektrische Materialien mit genügend großen Gütezahlen zu finden, die TEGs mit Wirkungsgraden vergleichbar denen anderer Umwandlungsprozesse wie ORC (Organic Rankine Cycle) ermöglichen würden. Grundziel der Materialforschung muss daher sein:

- Die Entkoppelung von thermischer und elektrischer Leitfähigkeit für TEGs mit möglichst hohem Wirkungsgrad (Materialfrage).

Dennoch existieren Anwendungen, für die die bekannten Basismaterialien ausreichen könnten, wenn sie durch eine Materialentwicklung (nicht -forschung!) praktisch einsetzbar gemacht werden. Dies gilt immer dann, wenn ansonsten ungenutzte Abwärme verfügbar ist. In der Tat stehen große industrielle Abgasströme in einem Temperaturbereich unterhalb 200 °C quasi als kostenlose Energiequelle zur Verfügung bzw. erfordern sogar noch eine energieintensive Kühlung, bevor sie an die Umwelt abgegeben werden dürfen. Für eine ökonomische Breitenanwendung von TEGs in diesem Bereich müssen aber zusätzliche Faktoren erfüllt werden:

- Der Aufbau von TEGs muss mittels kostengünstiger und „kommerziell verfügbarer“ Prozesse, Materialien und bzgl. Modulherstellung erfolgen
- Die zur Verfügung stehenden Energiemengen, z.B. in der Abluft von Kraftwerken und Industrieanlagen, müssen effizient genutzt werden. Hier ist das Design von TEGs von herausragender Bedeutung, um die Energie eines Gasstroms effizient an einen TEG zu übertragen
- Der größte Teil der weltweiten TEG-Forschung befasst sich mit Hochtemperaturanwendungen. Die Spezifika von Material- und Entwurfsfragen für Niedertemperatur-TEGs ($T < 250$ °C) erfordern eigenständige Forschungsanstrengungen (applikationsspezifische TEG-Entwicklung).
- Die verwendeten Materialien müssen den zunehmenden gesellschaftlichen Anforderungen an deren nachhaltige Verwendung gerecht werden (Umweltverträglichkeit, was Materialien großer Gütezahlen häufig nicht leisten).

Die Bedeutung einer Gesamtbetrachtung über reine Materialfragen hinaus kann nicht überschätzt werden. Ergänzend zur oben erwähnten thermischen Systemauslegung seien zwei elektrische Systemfragen genannt, die für die praktische Anwendung von TEG-Modulen gelöst werden müssen:

- Elektrische Anpassung (Lastwiderstand $R_L =$ Innenwiderstand R_g des TEG [ohne Kontaktwiderstände]). Je nach Anwendungsfall, z. B. bei wechselnden Temperaturen, sind regelungstechnische Konzepte wie in der Photovoltaik nötig.
- U. U. Heraufsetzen der TEG-Ausgangsspannung durch Gleichspannungs-(DC/DC-)Wandler. Diese lassen sich schon mit Schwellenspannungen von 20 mV realisieren, wenngleich der Wirkungsgrad dann nur 30 % beträgt.

1.5 Verwendete Fachliteratur

- [1] R. Moos, A. Gnudi, K. H. Härdtl: Thermopower of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ceramics, *Journal of Applied Physics*, **78**, 5042–5047 (1995)
- [2] F. Rettig: Direkte thermoelektrische Gassensoren. Aachen: Shaker, Okt. 2008 (zugleich Diss. Univ. Bayreuth)
- [3] F. Rettig, R. Moos: Morphology dependence of thermopower and resistance in semiconducting oxides with space charge regions, *Solid State Ionics*, **179**, 2299–2307 (2008)
- [4] F. Rettig, R. Moos: Direct thermoelectric hydrocarbon gas sensors based on SnO_2 , *IEEE Sensors Journal*, **7**, 1490–1496 (2007)
- [5] U. Röder-Roith, F. Rettig, T. Röder, J. Janek, R. Moos, K. Sahner: Thick-film solid electrolyte oxygen sensors using the direct ionic thermoelectric effect, *Sensors and Actuators B*, **136**, 530–535 (2009)
- [6] J. Kita: Advanced Processing of LTCC-Materials - Possibilities and Limitations, *Proc. 2nd MacroNano-Colloquium on Ceramic Microsystems*, Ilmenau, 9.–10. Sept. 2009
- [7] S. Achmann, M. Hämmerle, J. Kita, R. Moos: Miniaturized low temperature co-fired ceramics (LTCC) biosensor for amperometric gas sensing, *Sensors and Actuators B*, **135**, 89–95 (2008)
- [8] J. Kita, E. Gollner, R. Moos: Laser Processing of Materials for MCM-C Applications, *Proc. 2nd Electronic System-Integration Technology Conf. (ESTC 2008)*, London, S. 149–154, 1.–4. Sept. 2008
- [9] P. A. Lieberzeit, Ch. Palfinger, F. L. Dickert, G. Fischerauer: SAW RFID-Tags for Mass-Sensitive Detection of Humidity and Vapors, *Sensors*, **9**, 9805–9815 (2009)
- [10] G. Fischerauer: Mikroakustische Sensoren, *Technisches Messen*, **73**, 325–331 (2006)
- [11] U. Wolff, F. L. Dickert, G. Fischerauer, W. Greibl, C. C. W. Ruppel: SAW sensors for harsh environments, *IEEE Sensors Journal*, **1**, 4–13 (2001)
- [12] A. Gollwitzer, A. Fischerauer, Ch. Schwarzmüller, G. Fischerauer: Kalibrierungsfreie Messung der Amplitude und Phase hochfrequenter Schwingungen, *Technisches Messen*, **76**, 300–307 (2009)
- [13] F. Thalmayr, G. Fischerauer: Sensor signal processing for gravimetric chemical sensors based on a state-space model, *Sensors and Actuators B*, **144**, 27–36 (2010)
- [14] G. Fischerauer, M. Förster, R. Moos: Sensing the Soot Load in Automotive Diesel Particulate Filters by Microwave Methods, *Measurement Science and Technology*, **21**, 035108 (2010)
- [15] R. Moos, M. Wedemann, M. Spörl, S. Reiß, G. Fischerauer: Direct Catalyst Monitoring by Electrical Means - an Overview on Promising Novel Principles, *Topics in Catalysis*, **52**, 2035–2040 (2009)
- [16] A. Fischerauer, A. Gollwitzer, F. Thalmayr, G. Hagen, R. Moos, G. Fischerauer: An initial physics-based model for the impedance spectrum of a hydrocarbon sensor with a zeolite/ Cr_2O_3 interface, *Sensor Letters*, **6**, 1–4 (2008)
- [17] M. Liess, H. Steffes: The modulation of thermoelectric power by chemisorption, a new detection principle for microchip chemical sensors, *Journal of The Electrochemical Society*, **147**, 3151–3153 (2000)
- [18] J. Smulko, J. Ederth, Y. Li, L. Kish, M. Kennedy, F. Kruis: Gas sensing by thermoelectric voltage fluctuations in SnO_2 nanoparticle films, *Sensors and Actuators B*, **106**, 708–712 (2005)
- [19] S. Lany, A. Zunger: Theory of doping, defects, and non-stoichiometry in transparent conducting oxides, *2. International Conference on TCO*, Heraklion, 2008
- [20] D. O. Scanlon, B. J. Morgan, A. Walsh and G. W. Watson: Electronic structure of $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.5, 1$): A DFT + U study, *2. International Conference on TCO*, Heraklion, 2008
- [21] G. Pfaff, M. Kuntz, R. Rürger: Electro-Conductive Pigments for Coating Applications, *Advances in coating technologies AACT 08*, Warschau, 2008
- [22] D. O’Neil: Optoelectronic properties of ternary transparent conducting oxides, Dissertation, Oxford, 2008

-
- [23] Bubnova, Z. Ullah Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, X. Crispin, Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Nature Materials*, **10**, 429–433 (2011)
- [24] J. W. Fergus, Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion, *Journal of the European Ceramic Society*, **32**, 525–540 (2012)
- [25] W. Zeier, M. Panthöfer, J. Janek, W. Tremel, Thermoelektrische Verbindungen. Strom aus Abwärme, *Chemie in unserer Zeit*, **45**, 188–200 (2011)
- [26] T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani, Electronic Structure and Thermoelectric Properties of the Delafossite-Type Oxides $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$, *Journal of Electronic Materials*, **38**, 1282–1286 (2009)
- [27] T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani, Thermoelectric Properties of Delafossite-Type Oxide $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$), *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **40**, 1205–1209 (2007)
- [28] T. Okuda, N. Jufuku, S. Hidaka, N. Terada, Magnetic, transport, and thermoelectric properties of the delafossite oxides $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$), *Physical Review B*, **72**, 144403 (2005)
- [29] F. Benko, F. Köfkyberg, Opto-electronic properties of p- and n-type delafossite, CuFeO_2 , *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **48**, 431–434 (1987)
- [30] A. P. Amrute, Z. Łodziana, C. Mondelli, F. Krumeich, J. Pérez-Ramírez, Solid-State Chemistry of Cuprous Delafossites: Synthesis and Stability Aspects, *Chemistry of Materials*, **25**, 4423–4435 (2013)
- [31] N. A. Ashmore, D. P. Cann, Electrical and structural characteristics of non-stoichiometric Cu-based delafossites, *Journal of Materials Science*, **40**, 3891–3896 (2005)
- [32] E. Mugnier, A. Barnabe, P. Tailhades, Synthesis and characterization of $\text{CuFeO}_{2+\delta}$ delafossite powders, *Solid State Ionics*, **177**, 607–612 (2006)
- [33] J. Akedo, Room Temperature Impact Consolidation (RTIC) of Fine Ceramic Powder by Aerosol Deposition Method and Applications to Microdevices, *Journal of Thermal Spray Technology*, **17**, 181–198 (2008)

1.6 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Aufgrund der hohen Interdisziplinarität des aufgestellten Arbeitsplanes war eine sehr enge Kooperation aller beteiligten Projektpartner nötig und möglich. Die von der Merck KGaA synthetisierten thermoelektrischen Materialien, wurden an der Universität Bayreuth vom Lehrstuhl für Funktionsmaterialien thermoelektrisch Charakterisiert. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde die Materialien erneut bei dem Projektpartner Merck KGaA optimiert und auf die für das Projekt relevanten Parameter verändert. Dieser iterative Prozess fand grundsätzlich während der gesamten Projektlaufzeit statt. Mit der Siemens AG fand vor allem der Austausch hinsichtlich der Verarbeitbarkeit der thermoelektrischen Materialien im Vordergrund. Diese stellte zuerst einzelne Demonstratormodule auf Grundlage der optimierten Thermoelektrika her, die an der Universität Bayreuth vom Lehrstuhl für Mess- und Regeltechnik an einer Testanlage thermoelektrisch vermessen wurden. Zusätzlich wurden vom Lehrstuhl für Mess- und Regeltechnik Materialsimulationen und Modelle erstellt, um das optimale Design des TEG in Kombination mit den optimierten Thermoelektrika zu ermitteln.

2. Darstellung des Projektverlaufs

2.1 Erzielte Ergebnisse

Während des ersten Förderjahres beschäftigte sich der Lehrstuhl für Funktionsmaterialien zunächst intensiv mit Literaturrecherchen vor dem Hintergrund oxidischer Thermoelektrika. Dabei wurde der Fokus auf eine hohe Figure-of-Merit der Oxide gelegt, im späteren Verlauf jedoch auch auf eine gute Verarbeitbarkeit und Synthese im industriellen Maßstab. Dies geschah vor allem in enger Zusammenarbeit mit dem Projektpartner Merck KGaA. Hierzu wurden bereits zahlreiche informelle Treffen zwischen dem Lehrstuhl für Funktionsmaterialien und der Merck KGaA in diesem frühen Stadium des Projekts abgehalten.

Neben dieser ersten groben Literaturrecherche wurden von der Merck KGaA bereits kommerziell erhältliche Oxide dem Lehrstuhl für Funktionsmaterialien bereitgestellt, um daran erste thermoelektrische Messungen vorzunehmen und deren Potenzial hinsichtlich des Einsatzes in einen TEG zu evaluieren. Für diese Messungen wurden dazu zwei thermoelektrische Messplätze aufgebaut. Mit diesen konnten zum einen die elektrische Leitfähigkeit und der Seebeck Koeffizient pulverförmiger Proben oder die thermoelektrischen Eigenschaften gesinteter Vollkörper untersucht werden.

Zunächst wurde ein Materialscreening von pulverförmigen Halbleitern durchgeführt, die von Merck KGaA zur Verfügung gestellt wurden. Die untersuchten n-Halbleiter zeigten um mehrere Größenordnungen zu geringe thermoelektrische Eigenschaften, um die geforderte Effizienz zu erzielen. Hauptursache ist die zu geringe Dichte der in Pulverform vorliegenden Materialien und damit einhergehend eine zu geringe elektrische Leitfähigkeit aufgrund zu wenig Perkulationspfaden. Auch das Aufbringen des Halbleiters auf Trägerpartikel (Glimmer), zur Erhöhung der Perkulation, zeigte keine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit.

Neben den n-halbleitenden Materialien wurden ebenfalls pulverförmige p-Halbleiter (bereitgestellt von Merck KGaA) hinsichtlich ihrer thermoelektrischen Eigenschaften charakterisiert. Auch hier zeigte sich eine zu geringe elektrische Leitfähigkeit, um ausreichend effiziente thermoelektrische Generatoren realisieren zu können.

Um die elektrischen Eigenschaften zu verbessern, wurden verschiedene Optimierungsmöglichkeiten bei der Materialnachbehandlung durchgeführt. Diese beinhalteten das Glühen der untersuchten Pulver bei verschiedenen Temperaturen und bei unterschiedlichen Gasatmosphären. Eine Steigerung der thermoelektrischen Materialparameter konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Aufgrund der oben beschriebenen Probleme, wurden, ausgehend von der Literaturrecherche und in Zusammenarbeit mit Merck KGaA, neue Materialien am Lehrstuhl Funktionsmaterialien ausgewählt und synthetisiert. Da die elektrische Leitfähigkeit bei pulverförmigen Proben aufgrund der zu hohen Porosität keine ausreichend hohe thermoelektrische Effizienz zulässt, wurden die weiteren Untersuchungen an gesinterten Probenkörpern durchgeführt. Abbildung 4 zeigt den Power-Factor der untersuchten pulverförmigen n-Halbleiter.

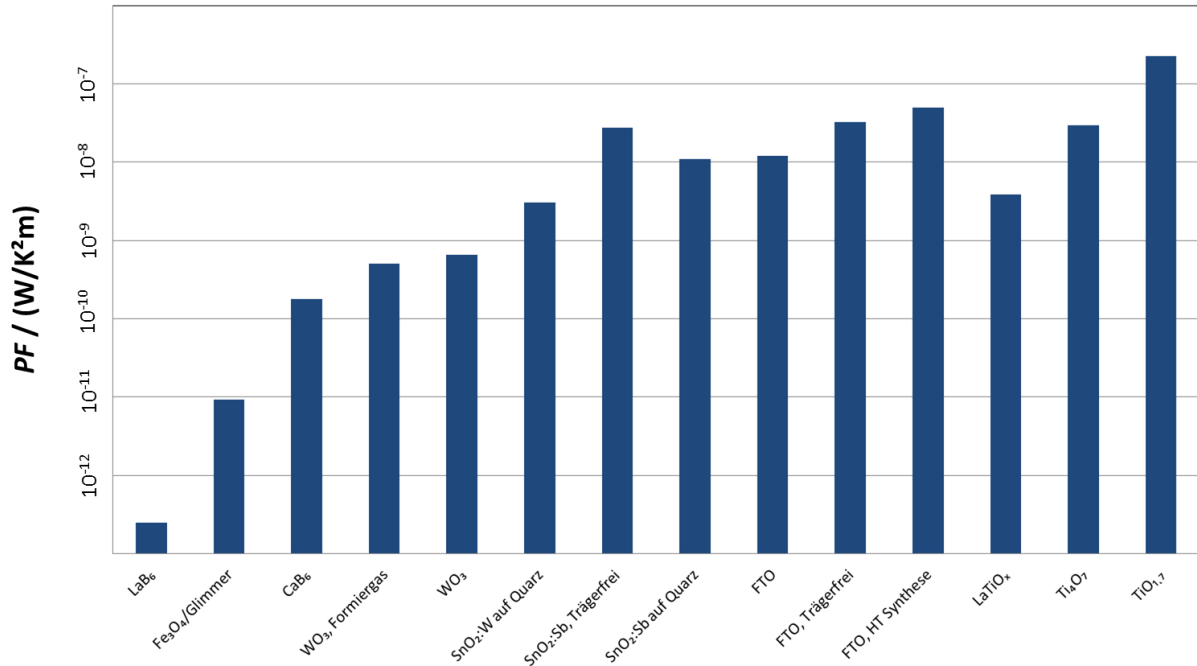


Abbildung 4: Power-Factor der untersuchten n-Halbleiter (Pulver)

Für den p-Halbleiter zeigten Titan(sub-)oxide (Ti₂O₃) zwar die besten thermoelektrischen Eigenschaften (Seebeck-Koeffizient, elektrische Leitfähigkeit), jedoch liegen diese weiterhin drei Größenordnungen unterhalb der notwendigen Kennwerte (Power-Factor, Figure-of-Merit) für eine effiziente Energiekonversion. Untersuchungen am Lehrstuhl Funktionsmaterialien von dotierten Cu-Delafossiten (z.B. CuFe_{0.98}Ni_{0.02}O₂), die unter verschiedenen Sauerstoffatmosphären behandelt wurden, zeigten die besten Materialeigenschaften, mit denen sich auch die geforderte thermoelektrische Effizienz realisieren lässt. Durch die verschiedenen Dotiermöglichkeiten und die Herstellung bei unterschiedlichen Sinterbedingungen wurde davon ausgegangen, dass noch weiteres Optimierungspotential vorhanden sei. Abbildung 5 zeigt den gemessenen Power-Factor dieser p-Halbleiter.

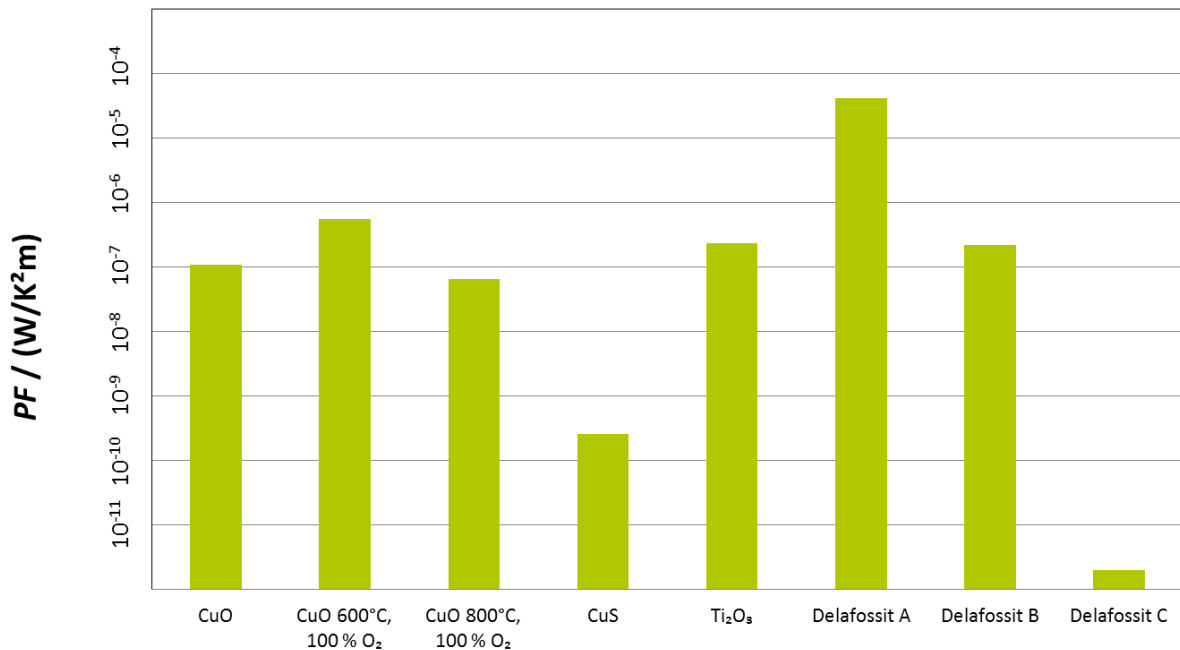


Abbildung 5: Power-Factor der untersuchten p-Halbleiter (Pulver)

Ebenfalls hergestellt und untersucht wurden (dotierte) Cobaltit-Verbindungen. Erste Untersuchungen zeigen sehr gute thermoelektrische Eigenschaften von dotierten Na_xCoO_2 und dotierten $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

Durch die sehr einfache Herstellungsrute (Mixed-Oxide-Route) und die kostengünstigen Ausgangsstoffen, wurde in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner Merck KGaA folgende Prioritätenliste von p-halbleitenden Materialien ausgearbeitet, die genauer untersucht werden sollen:

- 1) dotierte, Cu-basierende Delafossite - $\text{CuFe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_2$
- 2) p-leitende Titan(sub-)oxide
- 3) dotiertes Na_xCoO_2
- 4) dotiertes $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

Die Untersuchung der thermoelektrischen Transporteigenschaften (z.B. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten) von $\text{CuFe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_2$ (bei Variation der Sinterbedingungen) wurde, neben kristallographischen Untersuchungen, am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien durchgeführt. Die Materialien konnten mit der verwendeten Herstellungsrute (Mixed-Oxide-Route) reproduzierbar hergestellt werden.

Für Materialien, die als n-Halbleiter genauer charakterisiert werden sollen, wurde folgende Prioritätenliste erstellt:

- 1) (dotiertes) SnO_2
- 2) (dotiertes) SrTiO_3
- 3) (Al-dotiertes) ZnO

Diese Materialien zeigten, ausgehend von der der Literaturrecherche, das größte thermoelektrische Potential für oxidische n-Halbleiter.

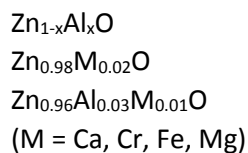
Nach Rücksprache mit dem Projektpartner Merck KGaA wurde beschlossen, dass für die n-halbleitenden Materialien verschieden dotierte Zinnoxide in Zusammenarbeit mit der Siemens AG evaluiert werden sollen, während die Materialcharakterisierung der Strontiumtitanate und Zinkoxide von der Universität Bayreuth am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien durchgeführt werden.

Die Herstellung der Cu-basierenden Delafossite und der Cobaltite wurde an der Universität Bayreuth am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien durchgeführt und deren thermoelektrische Eigenschaften bestimmt. Aufgrund der Erfahrung der Merck KGaA auf dem Gebiet der Titanoxide, wurde entschieden, dass die Herstellung der unterschiedlich dotierten Titansuboxide dort erfolgt, die thermoelektrische Charakterisierung jedoch an der Universität Bayreuth stattfindet.

n-halbleitenden Materialien

Vom Projektpartner Merck KGaA wurden Strontiumtitanat Proben in Pulverform bereitgestellt, die mit 3 at% Niob bzw. Lanthan dotiert waren. Der gemessene Power-Factor lag für beide Materialien im Bereich von $10^{-8} \text{ W}/(\text{mK}^2)$ und ist damit um vier Größenordnungen kleiner, als er für eine Effizienz von 3% (2. Meilenstein) im fertigen TEG Modul sein müsste. Die Hauptursache hierfür liegt in der ebenfalls um vier Größenordnungen kleineren elektrischen Leitfähigkeit im Vergleich zu den Literaturdaten, was wiederum an der Verwendung von Pulvern und der damit verbundenen geringen Dichte, vor allem aber an zu hohen Kontaktwiderständen liegt. Weitere Untersuchungen an dotierten SrTiO_3 wurden aus diesem Grund nicht weiter verfolgt.

Neben Strontiumtitanat wurden verschiedene Dotierungen von Zinkoxid mit Hilfe der Misch-Oxide-Route hergestellt. Es wurden folgende Verbindungen untersucht:



In Abbildung 6 ist der gemessene Power-Factor der untersuchten dotierten Zinkoxide zu sehen. Im Vergleich zur den Angaben aus der Literatur zeigen die vorliegenden Werte einen um mehrere Größenordnungen kleineren Power-Factor. Da vor allem die elektrische Leitfähigkeit deutlich unter den zu erwartenden Materialwerten liegt, wird angenommen, dass die schlechten thermoelektrischen Kennwerte auf sich bildende elektrisch isolierende Oxidschichten zurückzuführen sind. Aus diesem Grund und da die betrachteten dotierten Zinkoxide an Luft nicht stabil sind wurde eine weitere Evaluation für deren Verwendung im thermoelektrischen Generator als nicht zielführend angesehen.

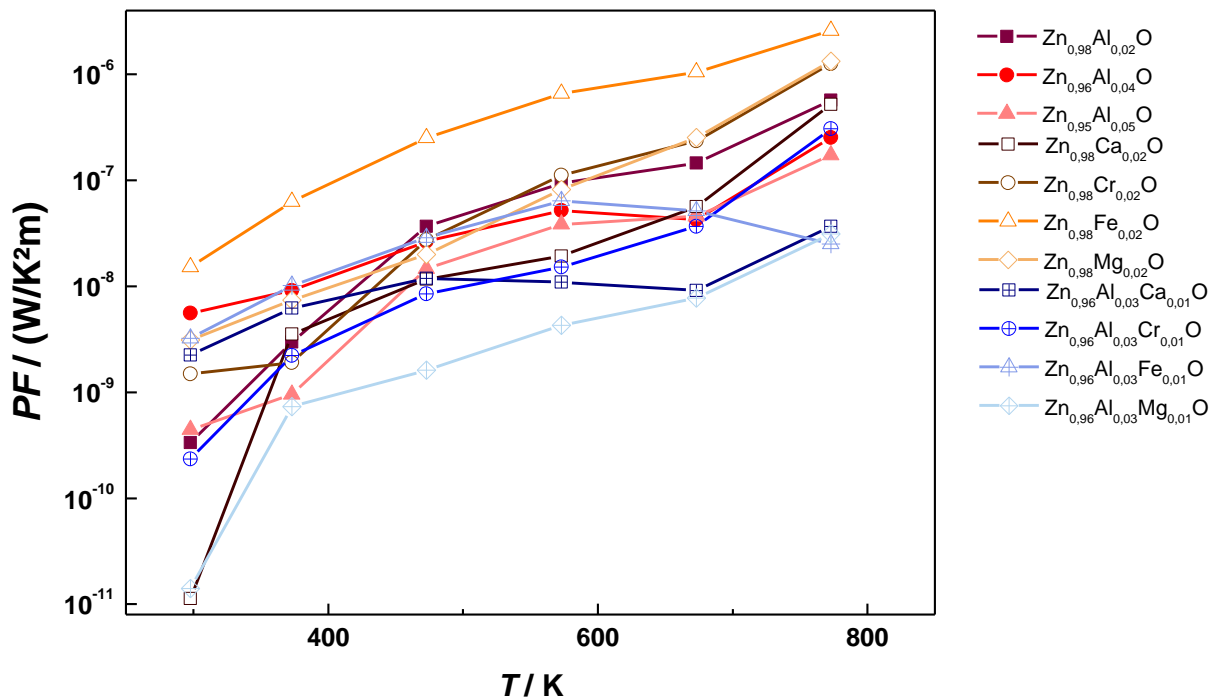


Abbildung 6: Power-Factor der untersuchten Zinkoxide in Abhängigkeit von der Temperatur (logarithmische Skalierung)

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde entschieden, dass für die weitere Entwicklung des thermoelektrischen Moduls, der Fokus für die Optimierung des n-leitenden Materials bei dotiertem Zinnoxid, das vom Projektpartner Merck KGaA hergestellt wird, liegt. Als Alternativmaterial, jedoch mit geringerer Priorität, wurde weiterhin die Verwendung von dotiertem Strontiumtitanat, das speziell in reduzierenden Atmosphären präpariert wird, so dass hochohmige Korngrenzen vermieden werden, in Erwägung gezogen.

Untersuchung der p-halbleitenden Materialien

Hinsichtlich des p-halbleitenden Materials wurden verschiedene Dotierungen von Kobaltiten am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien hergestellt und thermoelektrisch vermessen.

Da Natriumkobaltoxid (Na_xCoO_2) bereits im undotierten Zustand nach einen Power-Factor im Bereich von $10^{-4} \text{ W}/(\text{mK}^2)$ bei Raumtemperatur aufweist, wurden verschiedene Dotierungen von Na_xCoO_2 mit Hilfe der Misch-Oxid-Route hergestellt, um diesen unter Umständen weiter zu erhöhen. Zusätzlich zu Natriumkobaltoxid wurden verschiedene Calciumkobaltoxide ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) untersucht, die laut Literatur ebenfalls sehr gute thermoelektrische Kennwerte aufweisen. Die Herstellung erfolgte analog zu den Natriumkobaltoxiden und es wurden folgende Dotierungen untersucht:

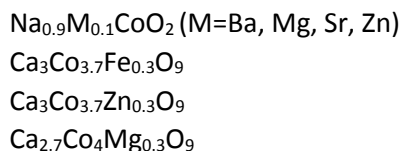


Abbildung 7 zeigt den gemessenen Power-Factor der hergestellten Kobaltoxide als Funktion der Temperatur. Eingetragen sind ebenfalls Mischungen der beiden undotierten Kobaltoxide.

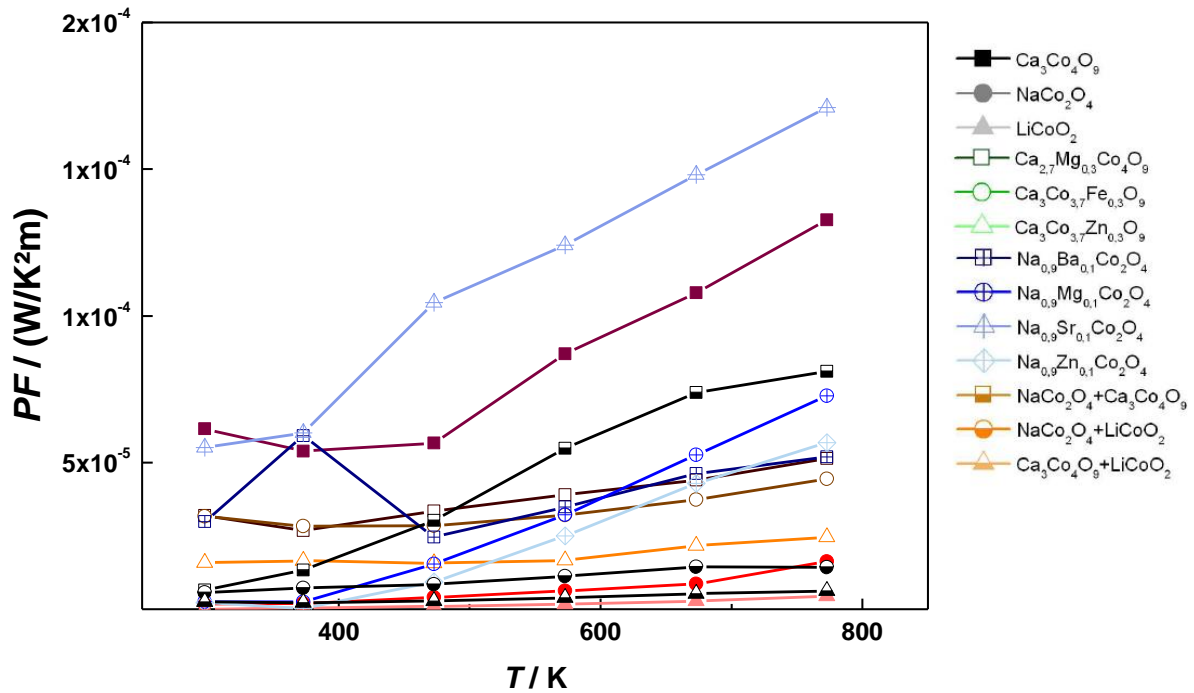


Abbildung 7: Power-Factor der untersuchten Kobaltoxide als Funktion der Temperatur

Die Ergebnisse zeigten, dass die Werte aus der Literatur erreicht wurden und strontiumdotiertes Natriumkobaltoxid die besten thermoelektrischen Kennwerte aufweist. Der Power-Factor liegt im Bereich von $10^{-5} \text{ W}/(\text{mK}^2) - 10^{-4} \text{ W}/(\text{mK}^2)$, was für einen theoretischen Wirkungsgrad von ca. 3 % im fertigen Modul ausreichend ist. Aufgrund der Problematik bei der Verarbeitung von Kobalt, vor allem Co_3O_4 in den Ausgangsstoffen, wurde jedoch entschieden, Kobaltoxide nur noch mit einer geringen Priorität weiter zu untersuchen.

Vom Projektpartner Merck KGaA wurden verschiedene Titansuboxide hergestellt, wobei sich gezeigt hatte, dass Ti_2O_3 ein p-leitendes Verhalten aufweist. Dies ist weitgehend unbekannt, nur wenige Literatur existiert darüber. Ausgehend von dieser Erkenntnis wurde am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien eine Literaturrecherche zu p-leitenden Titansuboxiden durchgeführt. In Zusammenarbeit mit dem Projektpartner Merck KGaA wurde danach abgesprochen, dass Vanadium, Magnesium, Mangan und Stickstoff dotierte Titansuboxide hergestellt und am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien genauer charakterisiert werden sollten. Abbildung 8 zeigt den Power-Factor der hergestellten Titanoxid-Pulver.

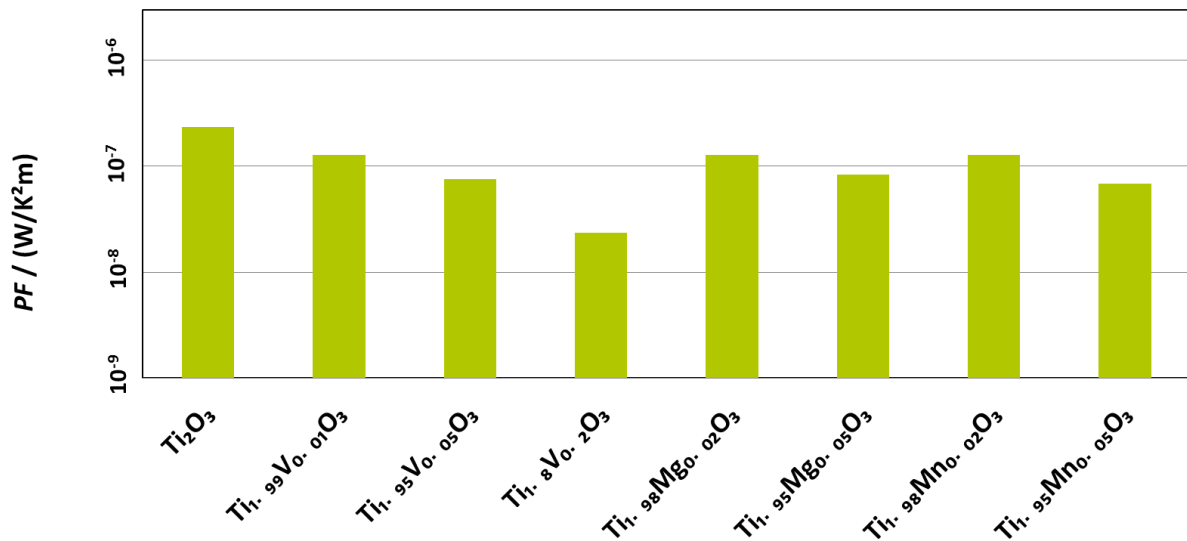


Abbildung 8: Power-Factor der untersuchten Titansuboxide

Es zeigte sich, dass durch eine Dotierung der Titansuboxide zwar eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit erreicht wird, sich jedoch der Seebeck-Koeffizient so stark verringert, dass der Power-Factor im Vergleich zum undotierten Ti_2O_3 sinkt. Eine Nitridierung ($Ti_2O_{3-x}N_x$) der Titansuboxide zeigte dabei die besten thermoelektrischen Kennwerte. Aus diesem Grund wurden Titansuboxide weiter für die Verwendung im thermoelektrischen Modul mit hoher Priorität in Betracht gezogen und sollten bei dem Projektpartner Siemens AG in ersten Tests in einer Polymermatrix eingebracht und zusammen mit den n-halbleitenden Materialien verarbeitet werden.

Als dritte mögliche Materialklasse, die als p-Halbleiter im thermoelektrischen Generator in Betracht kommt, wurden dotierte Cu-Delafossite untersucht. Erste Messungen am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien hatten gezeigt, dass Nickel-dotiertes Kupfereisenoxid ($CuFe_{0.98}Ni_{0.02}O_2$) einen vielversprechenden Power-Factor im Bereich 10^{-4} W/(mK²) aufweist. Aus diesem Grund wurde eine Literaturrecherche am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien durchgeführt, verschieden dotierte Cu-Delafossite hergestellt und thermoelektrisch charakterisiert. Die Herstellung erfolgte mit Hilfe der Misch-Oxid-Route. In einem ersten Versuch wurden folgende Dotierungen von $CuCrO_2$ hergestellt:

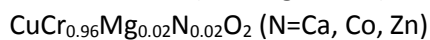
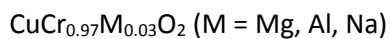


Abbildung 9 zeigt den gemessenen Power-Factor der untersuchten Kupferchromoxide.

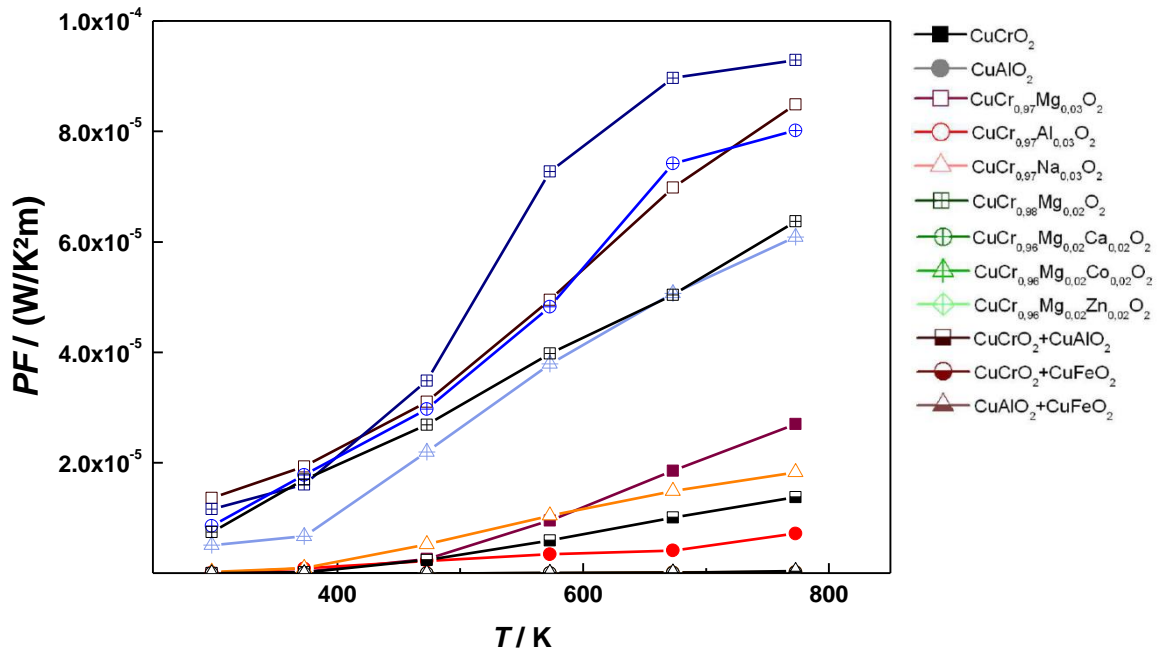


Abbildung 9: Power-Factor der untersuchten Kupferchromoxide

Es hatte sich gezeigt, dass die doppelt dotierten Kupferchromoxide die höchsten Leistungsfaktoren aufweisen und im speziellen $\text{CuCr}_{0.96}\text{Mg}_{0.02}\text{Ca}_{0.02}\text{O}_2$, vor allem bei höheren Temperaturen, die besten thermoelektrischen Kennwerte besitzt. Aufgrund der Doppeldotierung und der damit verbundenen komplexeren Herstellungsrouten, wurde entschieden, Kupferchromoxide mit geringerer Priorität weiterzuverfolgen.

Hinsichtlich der Kupfereisenoxide (CuFeO_2) wurden verschiedene Dotierungen mit Nickel untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass es einen großen Einfluss der Sinterparameter auf das thermoelektrische Verhalten gibt. Es konnte nachgewiesen werden, dass der Sauerstoffpartialdruck während des Calcination- bzw. Sinterschrittes genau kontrolliert werden muss, da sich sonst die elektrische Leitfähigkeit der Delafossite um mehrere Größenordnungen verschlechtert. Der genaue Hintergrund dieses Verhaltens, ebenso wie die genauen elektrischen Transporteigenschaften, ist jedoch noch nicht geklärt und sollte in weiteren defektchemischen Untersuchungen genauer betrachtet werden. Der Herstellungsprozess konnte darüber hinaus dahingehend optimiert werden, dass es nun möglich ist, durch den Einsatz von Quarzglas als Brennhilfsmittel, größere Chargen von CuFeO_2 herzustellen. In früheren Versuchen konnten jeweils nur sehr kleine Mengen calciniert werden, da es notwendig war Platinsubstrate, aufgrund einer Spinellbildung zwischen dem Kupfer aus dem Delafossiten und Aluminiumoxid (Brennhilfsmittel), zu verwenden. Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass die guten thermoelektrischen Eigenschaften früherer Versuche reproduziert und verbessert werden konnten, so dass der Power-Factor dotierter Kupferdelafossite im Bereich von $10^{-4} \text{ W}/(\text{mK}^2)$ liegt.

Neben den anorganischen oxidischen Thermoelektrika wurde in einem Stichversuch auch die Möglichkeit evaluiert organische Funktionsmaterialien als Halbleitermaterial in thermoelektrischen Generatoren einzusetzen. Grund hierfür war die Veröffentlichung eines wissenschaftlichen Artikels [1], der eine $ZT = 0.25$ bei Raumtemperatur vom Polymersystem PEDOT:Tos (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Tosylate) berichtet. Da der Lehrstuhl für Funktionsmaterialien bereits Erfahrung auf dem Gebiet leitfähiger Polymere, insbesondere bei dem Polymersystem PEDOT:PSS [2],

¹ O. Bubnova et al.: *Nature Materials*, **2011**, 10, 429-433

hat, wurde untersucht, inwiefern eine Synthese von PEDOT:Tos möglich ist, und ob die publizierten sehr guten thermoelektrischen Kennwerte reproduzierbar sind.

Die Synthese von PEDOT:Tos erfolgte analog zu den Angaben aus [1]. Nach der Polymerisation sollte mit Hilfe einer gezielten chemischen Reduktion ein Elektronentransfer vom Reduktionsmittel (TDAE) auf die Polymerkette erfolgen. Dabei werden positive Teilladungen des PEDOT:Tos neutralisiert, was eine Abnahme der Ladungsträger zur Folge hat. Die elektrische Leitfähigkeit sinkt und der Seebeck-Koeffizient steigt. Dieses Wechselspiel erfolgt jedoch nicht linear, so dass es einen optimalen Reduktionszustand gibt, bei dem die Figure-of-Merit ein Maximum aufweist [1].

Hierzu wurde die Widerstandsänderung von PEDOT:Tos betrachtet, nachdem dieses mit TDAE in Kontakt gekommen ist. Abbildung 10 zeigt den Verlauf des Widerstandes einer PEDOT:Tos – Probe als Funktion der Zeit. Man kann deutlich die Erhöhung des Widerstandes nach Zugabe des Reduktionsmittels erkennen. Dieser Effekt ist jedoch nicht stabil und es stellt sich nach einer gewissen Zeit wieder der Ausgangswert ein. Dieses Verhalten konnte sowohl an Luft, als auch in einer Schutzgasatmosphäre (Argon) beobachtet werden. Obgleich in einer führenden Zeitschrift (Nature Materials) publiziert erscheinen die Ergebnisse aus [1] nicht nachvollziehbar. Während der Projektlaufzeit ist dies auch keiner anderen Gruppe gelungen.

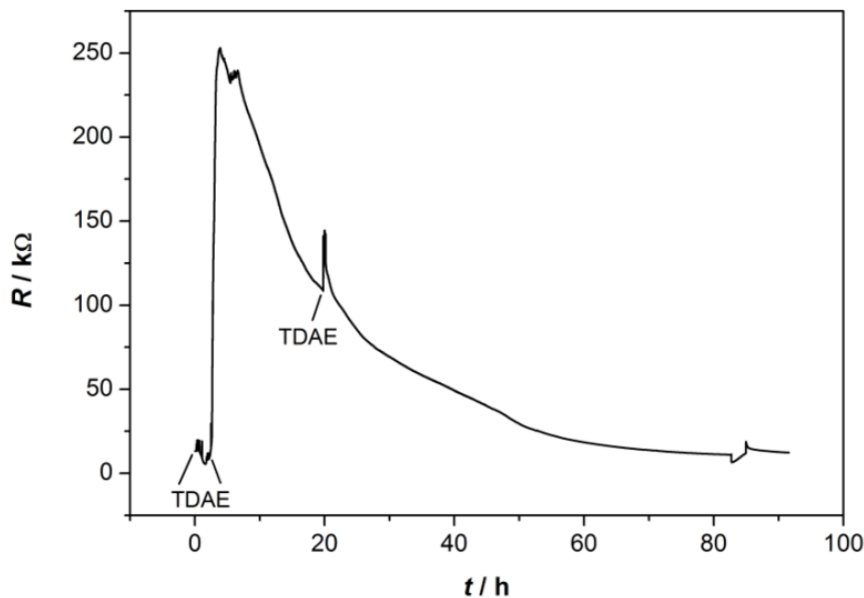


Abbildung 10: Widerstand von PEDOT:Tos unter Schutzgas als Funktion der Zeit

Nach Rücksprache mit den Projektpartnern wurden aufgrund dieser Erkenntnisse keine weiteren Untersuchungen an PEDOT:Tos durchgeführt, sondern zusammen mit den Projektpartnern Merck KGaA und Siemens AG beschlossen, dass in weiteren Versuchen größere Mengen Titansuboxide und Kupferdelafossite hergestellt werden sollen. Diese sollten dann zu Probenkörpern bei der Siemens AG weiterverarbeitet und am Lehrstuhl für Mess- und Regeltechnik der Universität Bayreuth in einer Demonstratoranlage thermoelektrisch charakterisiert werden.

Die Ergebnisse hinsichtlich der thermoelektrischen Effizienz, vor allem in Hinblick auf den 2. Meilenstein („Nachweis eines Wirkungsgrades größer drei Prozent“) waren jedoch selbst im zweiten Projektjahr für den geplanten Einsatz der TEG um einen Faktor 1000 zu gering. Dabei zeigten zwar

² T. Stöcker et al.: *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, **2012**, 50, 976-983

dotiertes Zinnoxid, Kupfer-Delafossite und Titansuboxid in gesinterter Tablettenform vielversprechende Kenndaten, die jedoch nach der Verarbeitung in polymeren Matrizen zu flexiblen Verbundwerkstoffen um mehrere Dekaden schlechter ausfielen. Diese Untersuchungen wurden vom Projektpartner Siemens AG durchgeführt und es hat sich gezeigt, dass der jeweilige Seebeckkoeffizient der untersuchten Verbundwerkstoffe identisch ist mit dem des jeweiligen vollkeramischen Materials. Die Wärmeleitfähigkeit der Verbundwerkstoffe ist deutlich niedriger als die der vollkeramischen Materialien und bewegt sich im Bereich von 0,5 – 1,5 W/mK. Die elektrische Leitfähigkeit nimmt im Verbundwerkstoff jedoch deutlich ab und ist um etwa Faktor 1000 niedriger als im vollkeramischen Ausgangsmaterial und kann durch die reduzierte thermische Leitfähigkeit nicht ausgeglichen werden. Deshalb wurde vor allem vom Projektpartnern Merck KGaA und Siemens AG sehr zeitintensiv daran geforscht den elektrischen Kontaktwiderstand der Partikel im Verbundwerkstoff zu reduzieren. Unter anderem wurden oxidische und metallische Nanopartikel, sowie multimodale Partikelmischungen eingearbeitet und geometrische Formen der Füllstoffpartikel verändert. Jedoch konnten auch diese Optimierungen den angestrebten Wirkungsgrad von 3 % nicht erreichen. Lediglich die gesinterter Vollkeramik Kupfer-Delafossit zeigt bei Temperaturen von 1000 °C eine theoretische Effizienz von 3 %.

Es war jedoch aus anwendungstechnischer und wirtschaftlicher Sicht sinnvoll den Fokus im Projekt Thermo-Oxid-Power (TOP) auf einen TEG, basierend auf einem flexiblen Verbundwerkstoff zu legen. Dieser Verbundwerkstoff kann aber einen Wirkungsgrad von größer drei Prozent nicht erreichen. Aus diesem Grund wurde der thermoelektrische Verbundwerkstoff nicht hinsichtlich seines Wirkungsgrades, sondern seiner Kosteneffizienz unter Berücksichtigung der Herstellungskosten, der einfachen Applikation und dem Einsparungspotential der Peripherie mit aktuellen Referenzmaterialien (z.B. Bi_2Te_3 , PbTe , $\text{Sb-Co}_3\text{Sb}_4$) verglichen, so zeigte sich ein großes Verbesserungspotential.

Vor allem bei Anwendungsmöglichkeiten, bei denen kein hoher Wirkungsgrad, sondern eine Kosteneffizienz und eine große Designfreiheit gefordert sind, wie z.B. bei der Anwendung als autarke Energieversorgung für Sensoren zeigte der thermoelektrische Verbundwerkstoff deutliche Vorteile gegenüber der Referenz. Die Weiterarbeit im Projekt TOP wurde deshalb auf die Herstellung eines Prototyps für eine autarke Energiequelle für Sensoren ausgerichtet. Dafür sollte in einem ersten Schritt ein planarer TEG hergestellt werden, an dem die thermischen Kontaktwiderstände in Abhängigkeit der TEG-Dicke untersucht werden und mit den Simulationsergebnissen vom Lehrstuhl für Mess- und Regeltechnik verglichen werden. In einem zweiten Schritt sollte dann ein tubularer TEG hergestellt und thermoelektrisch am bereits installierten Prüfstand charakterisiert werden. Diese Änderung des Projektzieles wurde mit allen Projektpartner abgestimmt und vom Projektträger bewilligt.

Vor diesem Hintergrund wurden beim Projektpartner Siemens AG in Zusammenarbeit mit der Merck KGaA der n-Halbleiter (dotiertes SnO_2) untersucht, während am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien detailliert die Materialeigenschaften der p-Halbleiter (CuFeO_2 und Ti_2O_3) in Hinblick auf das neue Projektziel studiert wurden. Durch die Erhöhung der möglichen Einsatztemperatur der verwendeten Thermoelektrika wurden am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien die ausgewählten p-Halbleiter auch bei höheren Temperaturen (bis zu 900 °C) thermoelektrisch charakterisiert. Frühere Untersuchungen an Kupfer-Delafossiten haben gezeigt, dass die Herstellungsbedingungen (Sinteratmosphäre, Sintertemperatur, Sinterdauer, Brennhilfsmittel) einen entscheidenden Einfluss auf die thermoelektrischen und kristallographischen Eigenschaften des Delafossites haben. CuFeO_2 bildet mit den üblichen Brennhilfsmitteln (Al_2O_3) eine Spinellphase aus, die sich negativ auf die thermoelektrischen Eigenschaften auswirkt.

Die erfolgreiche, phasenreine Synthese von CuFeO_2 konnte bereits nachgewiesen werden, wobei durch Variation der Synthesebedingungen eine optimierte Herstellungs-Route gefunden werden konnte. Dies ist in Tabelle 1 zusammengefasst, wobei zu erkennen ist, dass es möglich war die

Sintertemperatur um circa 100 °C zu senken und die Sinterdauer um 3 Stunden zu verkürzen. Die elektrische Leitfähigkeit konnte, wie in früheren Berichten bereits erwähnt, durch die Zugabe von 1 % Sauerstoff in die Sinteratmosphäre verdoppelt werden. Die Diffraktogramme des über die Standardbedingungen, sowie über die optimierte Route hergestellten Delafossit und das Referenzspektrum sind in Abbildung 11 dargestellt und zeigen phasenreines Kupfer-Eisen-Oxid für beide Herstellungsrouten.

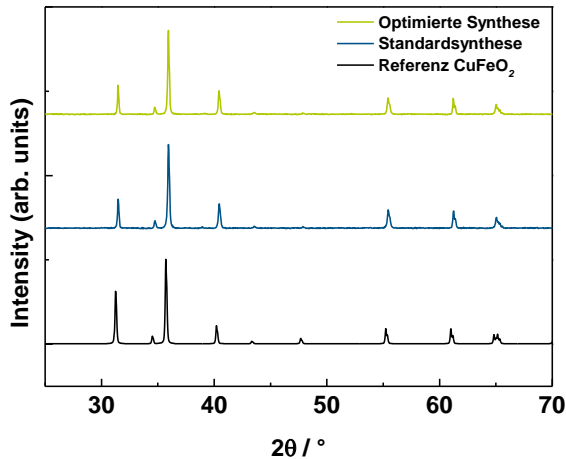


Tabelle 1- Sinterbedingungen von Kupfer-Eisen-Oxid

Sinterparameter	Standardsynthese	Optimierte Synthese
Sintertemperatur	1050 °C	955 °C
Sinterdauer	12 Stunden	9 Stunden
Sinteratmosphäre	100 % N ₂	1 % O ₂ in N ₂
Brennhilfsmittel	Platin	Quarzglas

Abbildung 11: XRD-Spektren von CuFeO₂

Die thermoelektrische Charakterisierung der Delafossite konnte nicht mit der am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien etablierten Dickschichttechnologie erfolgen, da wie oben beschrieben, CuFeO₂ mit den dort üblicherweise verwendeten Al₂O₃-Substraten Spinellphasen ausbildet. Aus diesem Grund wurde auf das neuartige Verfahren der Aerosol-Deposition zurückgegriffen. Mit Hilfe dieser Methode ist es möglich dünne (1 µm bis 100 µm), dichte keramische Schichten bei Raumtemperatur zu erzeugen. Die Schichten werden hierbei direkt aus dem calcinierten Ausgangspulver hergestellt und über einen Gasstrom auf das Substrat geleitet. Durch die Raumtemperatur-Aufprallverfestigung ist es damit möglich keramische Schichten ohne eine weitere Temperaturbehandlung zu erhalten. Details zu diesem Verfahren sind in [2] zu finden. Der schematische Aufbau der am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien verwendeten Anlage ist in Abbildung 12 dargestellt.

Mit Hilfe der Aerosol-Depositionsmethode war es möglich, auf die bestehenden Messaufbauten zur Bestimmung thermoelektrischen Kenngrößen am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien zurückzugreifen und Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 900 °C durchzuführen.

² J. Akedo: *Journal of Thermal Spray Technology*, **2008**, 17, 181–198

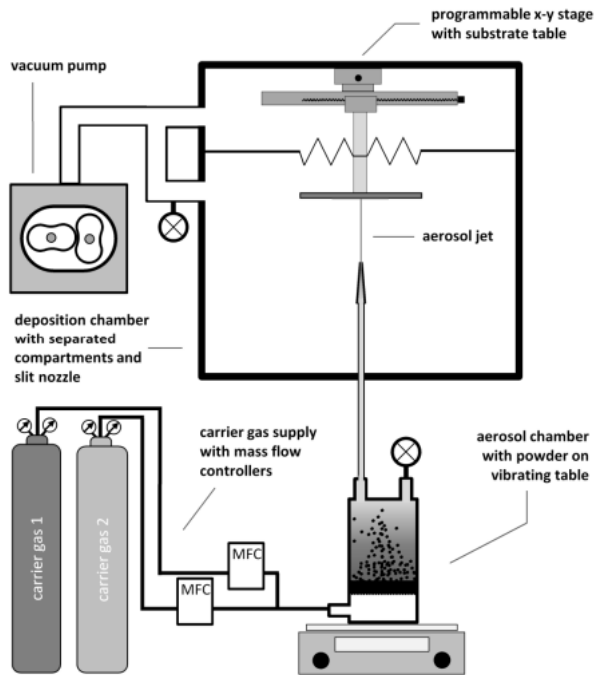


Abbildung 12: Schematischer Aufbau der Aerosol-Depositions-Anlage

In Abbildung 13 ist die elektrische Leitfähigkeit und in Abbildung 14 der Seebeck-Koeffizient von Nickel dotierten CuFeO_2 in Abhängigkeit der Temperatur abgebildet. Die Messungen fanden in einer Stickstoffatmosphäre statt.

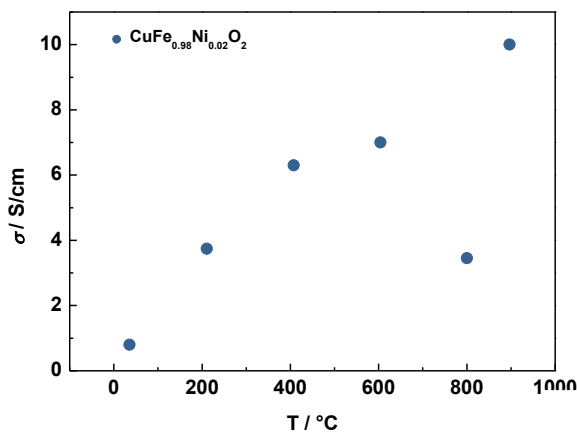


Abbildung 13: Elektrische Leitfähigkeit von CuFeO_2

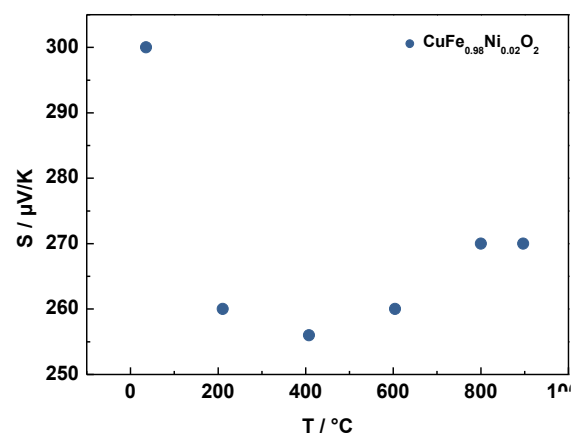


Abbildung 14: Thermokraft von CuFeO_2

Es konnte gezeigt werden, dass die untersuchten Kupfer-Delafossite bis 900 °C stabil sind. Die besten thermoelektrischen Kennwerte zeigt in diesem Zusammenhang CuFeO_2 , das mit 2 at% Nickel dotiert wurde. Zur Bewertung des Materials für eine Verwendung im TEG dient die Figure-of-Merit, die in Abbildung 15 zu sehen ist. Für die Wärmeleitfähigkeit wurde ein Wert von 5 W/mK aus der Literatur [3] angenommen, da eine Messung in diesem Temperaturbereich am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien nicht möglich war.

³ K. Hayashi et al.: *Japanese Journal of Applied Physics*, **2007**, 46, 5226–5229

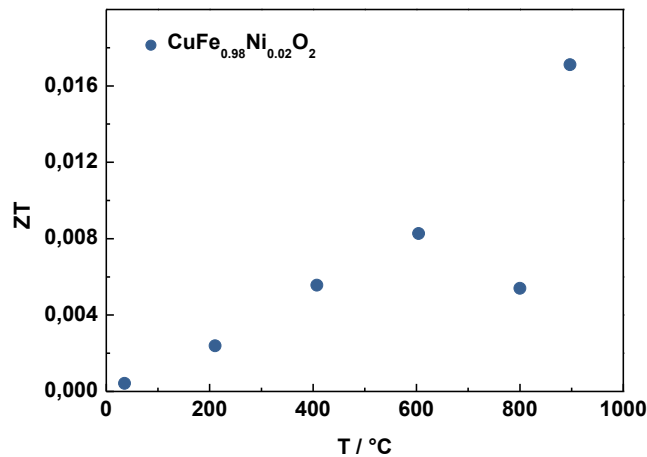


Abbildung 15: Figure-of-Merit von $\text{CuFe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_2$

Es hat sich gezeigt, dass eine maximale ZT-Zahl von 0.017 bei einer Temperatur von 900 °C erreicht wird. Von diesem Material wurden aus diesem Grund größere Pulvermengen synthetisiert und dem Projektpartner Siemens AG zur Verarbeitung in den bereits vorhandenen Demonstrator übergeben. Für die neue Zielsetzung des Projektes war es außerdem notwendig die Eigenschaften von verdichteten, kompakten Ti_2O_3 – Proben zu untersuchen.

Hierfür wurde ebenfalls die Aerosoldepositions-methode (ADM) verwendet, da es weder am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien noch bei dem Partner Merck KGaA, der das Titansuboxid synthetisiert hat, möglich war, kompakte Messkörper in Tablettenform herzustellen. Abbildung 16 zeigt den verwendeten Messtransducer und Abbildung 17 eine REM-Aufnahme eines Querschliffes von aufgesprühten Ti_2O_3 .

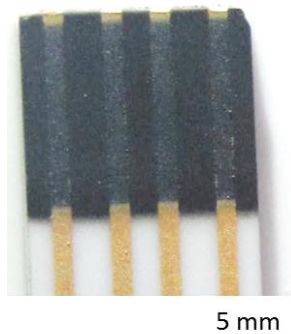


Abbildung 16: Messtransducer - beschichtet mit Ti_2O_3

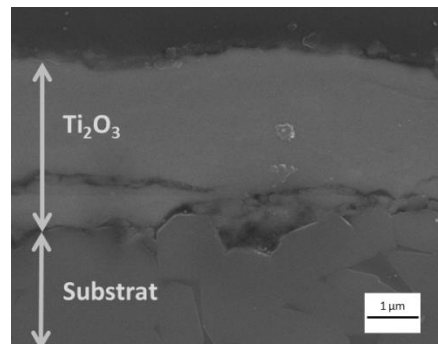


Abbildung 17: REM-Aufnahme, Querschliff von aufgesprühten Ti_2O_3

An den so hergestellten Titansuboxidschichten wurde die elektrische Leitfähigkeit in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 600 °C in Stickstoff bestimmt. Abbildung 18 stellt den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit der ADM-prozessierten Ti_2O_3 -Probe dar. Es hat sich gezeigt, dass sich eine deutliche Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit einstellt, wenn die Probe eine Temperaturnachbehandlung erfährt. Dieses Verhalten konnte bereits bei anderen untersuchten Materialien beobachtet werden, die mit Hilfe der ADM prozessiert wurden. Die gemessene elektrische Leitfähigkeit bewegt sich im Bereich der Literaturangaben [4] und beträgt bei 600 °C circa 900 S/cm. Eine Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten war an dieser Schicht noch nicht möglich, so dass die

⁴ Chandrashekar, G. V. et al.: *Material Research Bulletin*, 1970, 5, 999

Figure-of-Merit noch nicht gemessen werden konnte. Aufgrund der sehr guten elektrischen Leitfähigkeit wurde mit den Projektpartnern Siemens AG und Merck KGaA vereinbart, größere Mengen an Ti_2O_3 bei der Firma Merck KGaA herzustellen und diese in den Demonstrator einzubringen. Die Temperaturnachbehandlung erfolgte am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien und die Messungen zur Moduleffizienz wurde am Lehrstuhl für Mess- und Regeltechnik der Universität Bayreuth durchgeführt.

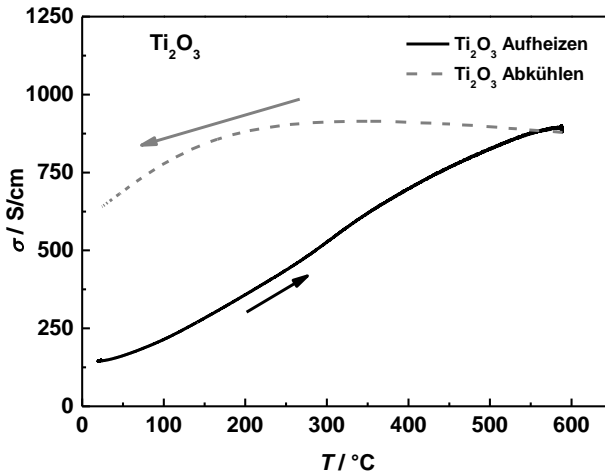


Abbildung 18: Elektrische Leitfähigkeit von Ti_2O_3 beim Tempern (durchgezogene Linie) und im getemperten Zustand (gestrichelte Linie)

2.2 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die Ergebnisse aus dem Projekt „Thermo-Oxid-Power - Anwendung oxidischer Halbleiter zur Umwandlung der Abwärme aus Kraftwerks- und Industrietechnologie“ haben gezeigt, dass oxidische Materialien zwar sehr gute Grundvoraussetzungen für einen mengenmäßig großen Einsatz zeigen, wie z.B. günstige Material und Herstellungskosten, gute Verarbeitbarkeit, Umweltverträglichkeit sowie gesundheitliche Unbedenklichkeit, ihr Einsatz in thermoelektrischen Generatoren bei Raumtemperatur jedoch aufgrund der um Dekaden zu schlechten elektrischen Leitfähigkeit wirtschaftlich nicht sinnvoll ist. Weder materialseitige Optimierungen wie z.B. Dotieren oder Glühen, noch prozesstechnische Variationen der Partikelverteilungen und – formen konnten letztendlich den Effizienz bestimmenden Leistungsfaktor bzw. die Figure-of-Merit dahingehend erhöhen, dass ein Wirkungsgrad von 3 % realisierbar ist. Die Hauptursache hierfür liegt in den großen Kontaktwiderständen des Verbundwerkstoffes begründet. Mit dem neuen Projektziel (z.B. als autarke Energiequelle für Sensoren) zeigen die Ergebnisse des Projektes jedoch ein sehr großes Potential. Es konnten kommerziell hochverfügbare und umweltverträgliche Materialien gefunden und optimiert werden, mit denen ein tubularer Demonstrator TEG von dem Projektpartner Siemens AG realisiert werden konnte. Dieser TEG hat eine Leistungsabgabe von einigen μW bei einer Temperaturdifferenz von etwa $100\text{ }^\circ C$, was für die Verwendung als Energiequelle für Sensoren absolut ausreichend ist.

Durch den Verzicht von Seltend-Erd Metallen, sowie der einfachen Materialsynthese und der damit verbundenen enormen Kostenreduktion besteht das Potential, thermoelektrische Generatoren auf Basis oxidischer Werkstoffe (SnO_2 , Ti_2O_3 und $CuFeO_2$) in großem Maßstab in der energieautarken Sensorik zu verwenden.

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

Während der Projektlaufzeit wurde ein wissenschaftlicher Artikel veröffentlicht, der eine beachtenswerte Figure-of-Merit von 0.25 eines leitfähigen Polymers bei Raumtemperatur beschreibt [1]. Im Hinblick auf die sehr einfache Synthese und gute Verarbeitbarkeit dieses Polymers wurde auch vom Zuwendungsempfänger versucht, diese Werte zu reproduzieren. Dies konnte jedoch innerhalb der Projektlaufzeit nicht realisiert werden. Darüber hinaus existieren immer noch keine weiteren wissenschaftlichen Veröffentlichungen, in denen dieses Polymer erfolgreich als TEG eingesetzt werden konnte.

Im Übrigen sind dem Zuwendungsempfänger keine weiteren neuen Veröffentlichungen oder Fortschritte bekannt, die im Zusammenhang mit dem ursprünglichen Projektziel stehen.

2.4 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Erfolgte Veröffentlichungen:

B. Plochmann, S. Lang, R. Rüger, R. Moos: Optimization of thermoelectric properties of metal-oxide-based polymer composites, *Journal of Applied Polymer Science*, **131**, (2014)

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

T. Stöcker, J. Exner, R. Moos: Influence of Oxygen on the thermoelectric properties of aerosol-deposited CuFeO_2 , *International Conference on Thermoelectrics*, ICT 2014, Nashville, Tennessee, July 6-10 2014

T. Stöcker, B. Plochmann, S. Lang, S. Klein, R. Rüger, R. Moos: Materials for a novel thermoelectric generator with a high degree of design freedom, *International Conference on Thermoelectrics*, ICT 2014, Nashville, Tennessee, July 6-10 2014

B. Plochmann: Polymer-Oxid-Verbundwerkstoffe für neuartige thermoelektrische Generatoren mit großer Designfreiheit, In: R. Moos u. G. Fischerauer (Hrsg.), *Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen*, Bd. 4, Shaker-Verlag, Aachen (2014), ISBN: 978-3-8440-3033-4

Geplante Veröffentlichungen:

T. Stöcker, B. Plochmann, H. Tjoa, S. Lang, S. Klein, R. Rüger, G. Fischerauer, R. Moos: Materials for a novel thermoelectric generator with a high degree of design freedom

H. Tjoa, B. Plochmann, T. Stöcker, S. Lang, S. Klein, R. Rüger, R. Moos, G. Fischerauer: Application of oxide semiconductors to convert waste heat from power plants and industrial facilities