

## **Abschlussbericht zum Vorhaben**

Druckbare organische thermoelektrische Generatoren

**Akronym:** PrintTEG

**Förderkennzeichen:** 13N12026

Projektleiter:

Prof. Dr. Uli Lemmer

Lichttechnisches Institut  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Engesser Str. 13 · 76131 Karlsruhe  
Tel.: 0721-608 42531 · Fax: 0721-608 42590  
Email: [uli.lemmer@kit.edu](mailto:uli.lemmer@kit.edu)

## **Teil I:**

### **I.1. Aufgabenstellung:**

Aufbauend auf den großen technischen Fortschritten bei den organischen Leuchtdioden (OLEDs), den organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) und der organischen Photovoltaik (OPV), waren organische Halbleiter zum Zeitpunkt der Antragstellung dabei, auch für weitere Anwendungsbereiche interessant zu werden.

In diesem Projekt sollten daher gedruckte thermoelektrischen Generatoren (TEGs) explorativ untersucht werden. Hierzu sollten Messplätze aufgebaut werden, die es ermöglichen, die thermoelektrisch relevanten Parameter (elektrische und thermische Leitfähigkeit sowie Seebeck-Koeffizient) organischer, elektrisch leitfähiger Materialien zu bestimmen.

Weiterhin sollte erforscht werden, wie sich organische TEGs mit Hilfe von Drucktechnologien herstellen lassen. Dies sollte perspektivisch eine großflächige und kostengünstige Prozessierung von organischen TEGs in industriellem Maßstab ermöglichen.

### **I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde:**

Zum Zeitpunkt der Antragstellung existierten weltweit fast keine Arbeiten zur organischen Thermoelektrik, da sich fast die gesamte Wissenschaft auf die Erforschung von anorganischer Thermoelektrik konzentrierte. Zwar konnten erste vereinzelte Publikationen zeigen, dass organische Materialien viel versprechende Kandidaten für thermoelektrische Anwendungen sind[a], es existierten insbesondere jedoch keine Konzepte, wie komplette Thermoelektrische Generatoren (TEGs) aus organischen Materialien aufgebaut werden konnten. Am Lichttechnischen Institut (LTI) in Karlsruhe am KIT bestand eine große Expertise auf dem Gebiet der organischen Halbleiter, während beim Kooperationspartner Innovationlab in Heidelberg die strukturellen Voraussetzungen für eine Rolle-zu-Rolle Prozessierung elektronischer Devices gegeben waren. Aus diesem Grund sollte in einer Kooperation aus KIT und Innovationlab erforscht werden, wie TEGs Rolle-zu-Rolle gedruckt werden können.

### **I.3. Planung und Ablauf der Vorhabens:**

Das Vorhaben wurde in mehrere Arbeitspakete (AP) unterteilt, wobei AP 1-6 Bestandteil des ursprünglichen Antrages waren. Da aufgrund des damaligen Wissensstandes die Komplexität nur schwer abzuschätzen war, wurde gegen Ende der Projektlaufzeit ein Aufstockungsantrag gestellt. Damit sollte sichergestellt werden, dass das Projektziel trotz der sich ergebenden technischen Schwierigkeiten zum geplanten Abschluss gebracht werden konnte.

Eine eingehende Darstellung zu den Arbeitspaketen sowie den Gründen der Aufstockung findet sich in Teil II. 1.

Hier die Arbeitspakete im Überblick:

AP1: Seebeck-Messplatz, AP2: Wärmeleitfähigkeits-Messplatz, AP3: Materialscreening n-typ, AP4: Materialentwicklung p-typ, AP5: Erforschung Druckbarkeit, AP6: Demonstrator (wurde im Rahmen der Aufstockung in AP10 verschoben), AP7 (aus Aufstockung): Wickelmaschine, AP8 (aus Aufstockung): Faltmaschine, AP9 (aus Aufstockung): Tintentrocknung, AP10 (aus Aufstockung): Demonstrator

#### **I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde:**

Der thermoelektrische Effekt ist prinzipiell schon seit fast 200 Jahren bekannt, trotzdem sind Thermoelektrische Generatoren (TEGs) immer noch Gegenstand intensiver Forschung. Bis vor wenigen Jahren konzentrierte sich fast die gesamte Forschung im Bereich der TEGs auf die Weiterentwicklung anorganischer Materialien. Die relevante Größe zur Bewertung der Materialeignung für TEGs ist die „Figure of Merit“  $ZT = (S^2 \cdot \sigma \cdot T) / \kappa$ , in der  $\sigma$  die elektrische und  $\kappa$  die thermische Leitfähigkeit des untersuchten Materials beschreiben und  $T$  die mittlere Arbeitstemperatur ist [b]. Der Seebeck-Koeffizient  $S$  ist ein Maß für das thermoelektrische Verhalten der Ladungsträger und gibt an, welche elektrische Spannung pro Kelvin Temperaturdifferenz entsteht. Bei anorganischen Materialien wurden bereits  $ZT$ -Werte von bis zu 3 erreicht, allerdings sind diese Materialien bisher allesamt zu teuer und aufwändig für eine kommerzielle Anwendung, so dass sie bislang nicht über das Labor-Stadium hinauswachsen konnten. Das einzige kommerziell relevante Material war zum Zeitpunkt der Antragstellung Bismut-Tellurid ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) mit  $ZT = 1$ , welches mit Aufkommen der unbemannten Raumfahrt in den 60er Jahren erforscht wurde. Trotz intensiver Forschung auf diesem Gebiet ist es bis heute nicht gelungen, das  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  noch wesentlich zu verbessern.

Um TEGs zu einem Durchbruch im Massenmarkt zu verhelfen, bedurfte es einerseits kostengünstiger Materialien, wie auch skalierbarer Produktionsprozesse, um diese Materialien zu funktionierenden Generatoren zu verarbeiten. Hierzu existierten zum Projektstart keine etablierten Verfahren. Da sich organische Materialien perspektivisch extrem kostengünstig herstellen lassen und Drucken als das ideale Produktionsverfahren für eine kostengünstige und skalierbare Produktion gilt, war es offenkundig, diese beiden Forschungsfelder miteinander zu vereinen und auf die Thermoelektrik zu übertragen.

#### **I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Da beim Kooperationspartner Innovationlab in Heidelberg die strukturellen Voraussetzungen für eine Rolle-zu-Rolle Prozessierung elektronischer Devices gegeben waren, wurden viele der Arbeiten in intensivem Austausch mit diesem Partner durchgeführt. In der Beschreibung der Arbeitspakete wird näher erläutert, wie diese Arbeiten durchgeführt wurden.

### **Teil II**

#### **II.1. Die Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele**

Die folgende Darstellung erfolgt getrennt nach den vereinbarten Arbeitspaketen.

##### **AP1: Aufbau eines Seebeck Messplatzes:**

In AP1 sollte ein Messplatz zur Ermittlung von Seebeck-Koeffizienten aufgebaut werden. Seebeck-Koeffizienten geben an, welche Thermospannung ein Material erzeugt, wenn es einer Temperaturdifferenz ausgesetzt wird. Um hohe Wirkungsgrade bei Thermoelektrischen Generatoren (TEGs) zu erzielen, sollten möglichst hohe Seebeck-Koeffizienten angestrebt werden. Die Messung erfolgt, in dem das zu untersuchende Material an zwei Punkten einer Temperaturdifferenz ausgesetzt wird und die sich einstellende Spannungsdifferenz an diesen Punkten gemessen wird.

Es wurde ein Messplatz aufgebaut, mit dem es möglich ist, schon ab geringen Temperaturdifferenzen von ca. 1 - 3 K Seebeck-Koeffizienten zu ermitteln. Diese Temperaturdifferenzen können über einen weiten Temperaturbereich von ca. 0 – 140 °C angelegt werden und werden mit Hilfe von zwei Peltier-Elementen erzeugt, die über einen Peltier-Controller mit der benötigten Spannung versorgt werden. Sobald sich die Temperaturdifferenz eingestellt hat, wird die entstandene Seebeck-Spannung mit Hilfe eines Keithley Nanovoltmeters gemessen.

Die Ansteuerung des Messplatzes erfolgt über einen Computer, so dass Messzyklen über längere Zeiten automatisiert abgefahren werden können. Über eine Labview-Oberfläche können alle benötigten Parameter eingestellt werden.

Zur Kontaktierung wurde ein spezieller Messkopf entworfen, der über Federkontaktstifte den elektrischen Kontakt zur Probe herstellt. Dieser wurde so design't, dass er auch zur Messung der Wärmeleitfähigkeit verwendet werden kann (siehe Arbeitspaket 2).

Während der Messung befindet sich die Probe in einer Vakuumkammer, so dass gezielte Unterdrücke eingestellt werden können, damit die Messung nicht z.B. durch schwankende Luftfeuchtigkeit beeinträchtigt wird.



*Abbildung 1: Der Seebeck Messplatz befindet sich in einer Vakuumkammer, so dass die Messungen im Vakuum durchgeführt werden können.*

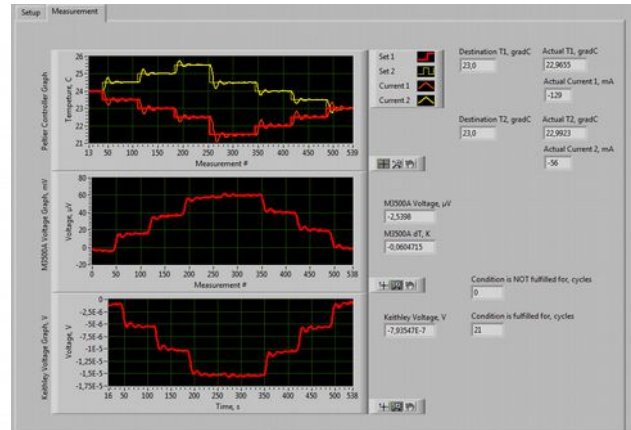
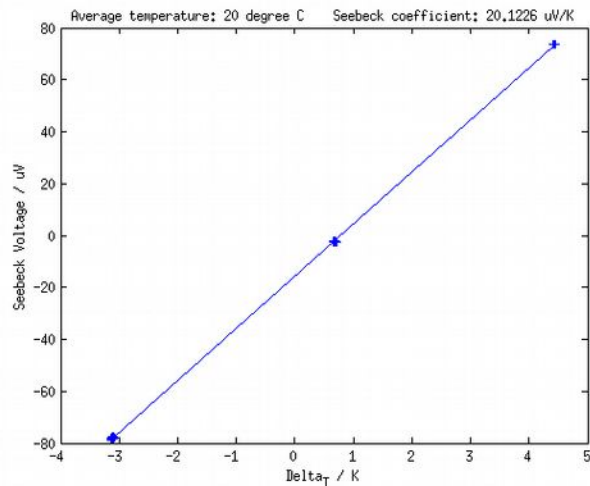


Abbildung 2: Ermittlung des Seebeck-Koeffizienten für PEDOT:PSS PH-1000 + 3% DMSO. Die Seebeck-Spannung wird über der Temperaturdifferenz aufgetragen, der Seebeckkoeffizient ergibt sich aus der Steigung der Ausgleichsgeraden. In diesem Fall ergibt sich ein Wert von 20  $\mu\text{V/K}$ . Das rechte Bild zeigt eine automatische Messreihe, die bei verschiedenen Temperaturen jeweils die Seebeck-Koeffizienten ermittelt.

## AP2: Aufbau eines Wärmeleitfähigkeits-Messplatzes:

In AP2 sollte ein Messplatz zur Ermittlung der thermischen Leitfähigkeit aufgebaut werden. Die thermische Leitfähigkeit thermoelektrischer Materialien geht direkt in den Wirkungsgrad der daraus aufgebauten TEGs mit ein, daher ist eine genaue Charakterisierung der verwendeten Materialien notwendig. Standardmäßig wird in der Literatur die Wärmeleitfähigkeit mit Hilfe von optischen Methoden wie TDTR oder der 3-Omega-Methode vermessen. Da diese Messmethoden jedoch aufwändig und teuer sind, wurde eine neue Messmethode entwickelt, die es erlaubt mit Hilfe von aufgedampften Metallfilamenten die Wärmeleitfähigkeit dünner Schichten direkt zu ermitteln. Hierzu wird ein Substrat halbseitig mit dem zu untersuchenden Material beschichtet. Wird nun ein elektrischer Strom durch die beiden Metallfilamente geleitet, erhitzen sich diese unterschiedlich stark, je nachdem ob sie auf dem zu untersuchenden Material oder direkt auf dem Substrat positioniert sind. Aus der unterschiedlich starken Erwärmung kann nun die Wärmeleitfähigkeit des zu untersuchenden Materials berechnet werden.

Die Kontaktierung der Probe erfolgt über den gleichen Messkopf, der auch zur Messung des Seebeck-Koeffizienten aus AP1 verwendet wird. Daher können zur Messung auch der gleiche Vakuumrezipient sowie die gleichen Messgeräte verwendet werden.

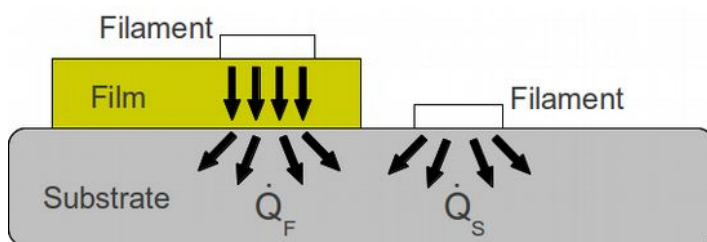
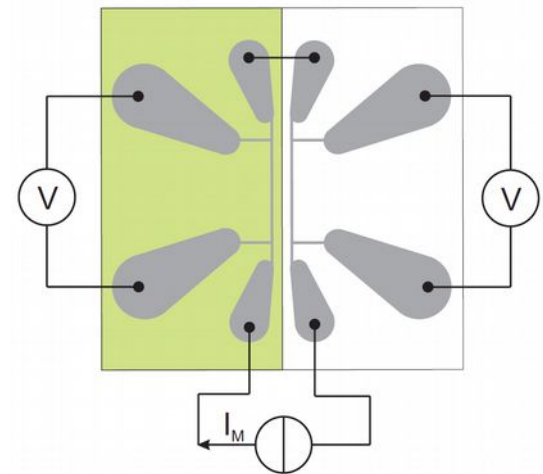
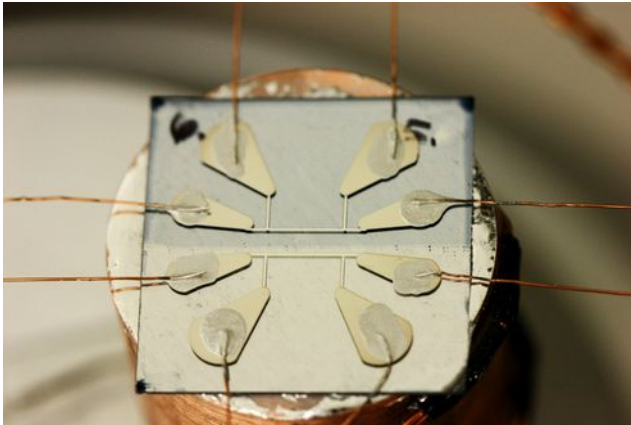


Abbildung 3a: Zwei Metallfilamente werden auf ein Substrat aufgedampft, das einseitig mit dem zu untersuchenden Material beschichtet wurde. Fließt ein Strom durch die Filamente, kann aus der Differenz ihrer Temperatur auf die Wärmeleitfähigkeit des zu untersuchenden Materials geschlossen werden.

Um die Funktionsfähigkeit dieser Methode zu demonstrieren, wurde ein SU-8 Fotolack in Schichtdicken von ca. 100 – 1000 nm vermessen. Hierbei zeigte sich eine von der Schichtdicke unabhängige Wärmeleitfähigkeit, sowie ein zusätzlicher thermischer Widerstand, der ebenfalls von der Schichtdicke unabhängig ist. Diesen führen wir auf die Phononenstreuung an der Grenzfläche des SU-8 zum Substrat zurück. Die Ergebnisse sollen im Journal „Review of Scientific Instrument“ publiziert werden.

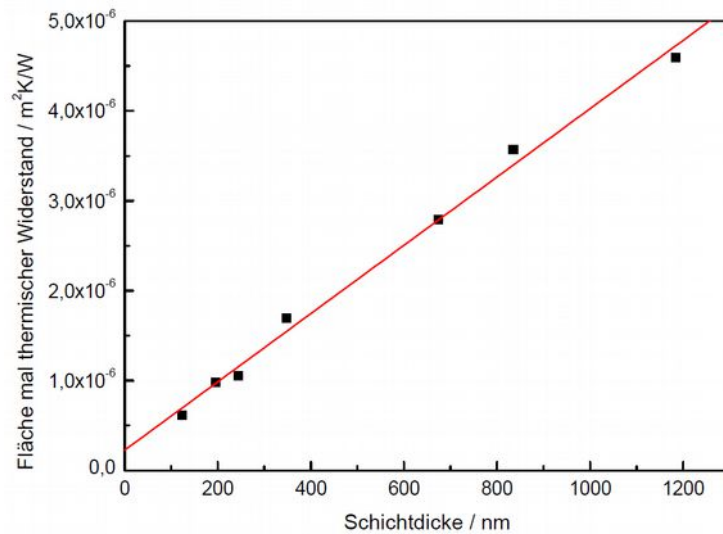


Abbildung 3b: Die ermittelten thermischen Widerstände werden über der Schichtdicke aufgetragen. Die Steigung der resultierenden Ausgleichsgeraden ergibt die Wärmeleitfähigkeit des zu untersuchenden Materials. Für SU-8 konnte ein Wert von 0,26 W/mK ermittelt werden, was sehr gut mit der Herstellerspezifikation von 0,2 – 0,3 W/mK übereinstimmt. Der Y-Achsenabschnitt zeigt die Streuung der Phononen an der Grenzfläche zwischen SU-8 und Substrat.

Um die Zuverlässigkeit dieser Messmethode zu überprüfen wurde eine Finite-Elemente-Simulation auf der hierzu angeschafften FE-Workstation durchgeführt. Hierbei ergab sich, dass die Temperaturverteilung unterhalb der Probe hinreichend konstant ist, was eine wichtige Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode darstellt.

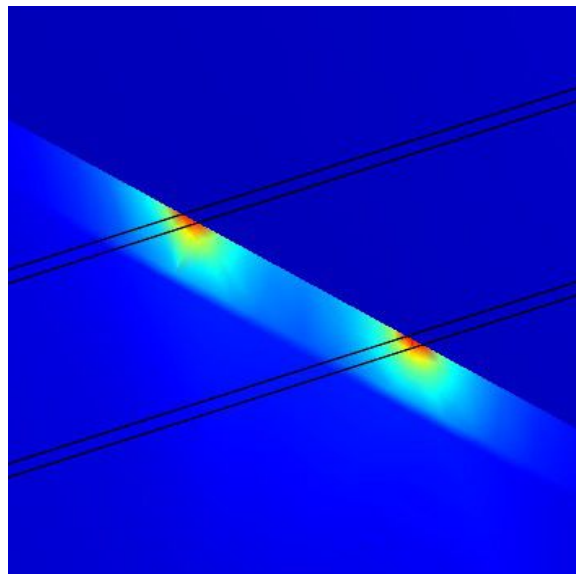


Abbildung 4: In einer Comsol-Simulation wurde auf der angeschafften Simulations-Workstation die Temperaturverteilung innerhalb der Probe simuliert.

### **AP3: Materialscreening n-dotierte Halbleiter:**

Ein TEG ist prinzipiell aus zwei Materialien mit unterschiedlichen Seebeck-Koeffizienten aufgebaut. Je größer die Differenz der Seebeck-Koeffizienten, desto höher der Wirkungsgrad des Generators. Deshalb werden i.d.R. sowohl n- wie auch p-leitende Materialien verwendet, da sich hierdurch die größten Differenzen ergeben. Prinzipiell lässt sich ein Generator jedoch auch aus zwei Materialien mit Seebeckkoeffizienten mit gleichem Vorzeichen aufbauen. Dies hat zwar einen geringeren Wirkungsgrad zur Folge, erlaubt jedoch einen größeren Spielraum bei der Materialauswahl.

N-leitende Materialien aus organischen Verbindungen haben zum heutigen Zeitpunkt allesamt das Problem, nur sehr geringe elektrische Leitfähigkeiten aufzuweisen und zudem sehr schnell bei Kontakt mit Luft zu degradieren.

Auch unsere eigenen Experimente konnten keinen aussichtsreichen, rein organischen Kandidaten identifizieren. Daher wurden Experimente durchgeführt, den anorganischen Halbleiter  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , der klassischerweise in herkömmlichen anorganischen Peltier-Elementen und TEGs zum Einsatz kommt, zu einer verdruckbaren Paste zu verarbeiten. Hierzu wurde er als n-Leiter in Form von Mikropartikeln einer PEDOT:PSS-Lösung beigegeben, so dass eine organisch/anorganische Hybriddispersion entsteht (siehe Abbildung 5). Hiermit konnten zwar thermoelektrisch funktionale Schichten hergestellt werden, diese wiesen jedoch nur eine schlechte Performance auf. Das Problem war hierbei die Oxidation der Mikropartikel an den Grenzflächen, wodurch die elektrische Leitfähigkeit stark herabgesetzt wurde.

In den folgenden Experimenten und Arbeitspaketen wurde daher auf die Verwendung einer N-Halbleiters verzichtet. Stattdessen kamen verschiedene Silbertinten zum Einsatz. Silber hat zwar einen nur geringen Seebeckkoeffizienten, hat dafür jedoch auch einen geringen elektrischen Widerstand und ist einfach zu prozessieren. Da es als druckfähige Paste bzw. Tinte kommerziell erhältlich ist, eignete es sich optimal für alle weiteren Versuche zur Herstellung von TEGs.





Abbildung 5:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  in Form von Mikropartikeln dispergiert in PEDOT:PSS S-V4. Je nach Mischungs- und Verarbeitungsparametern ergeben sich Filme mit unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften, die von hart und brüchig bis zu weich und elastisch reichen und sich somit für den Einsatz auf flexiblen Substraten eignen würden.

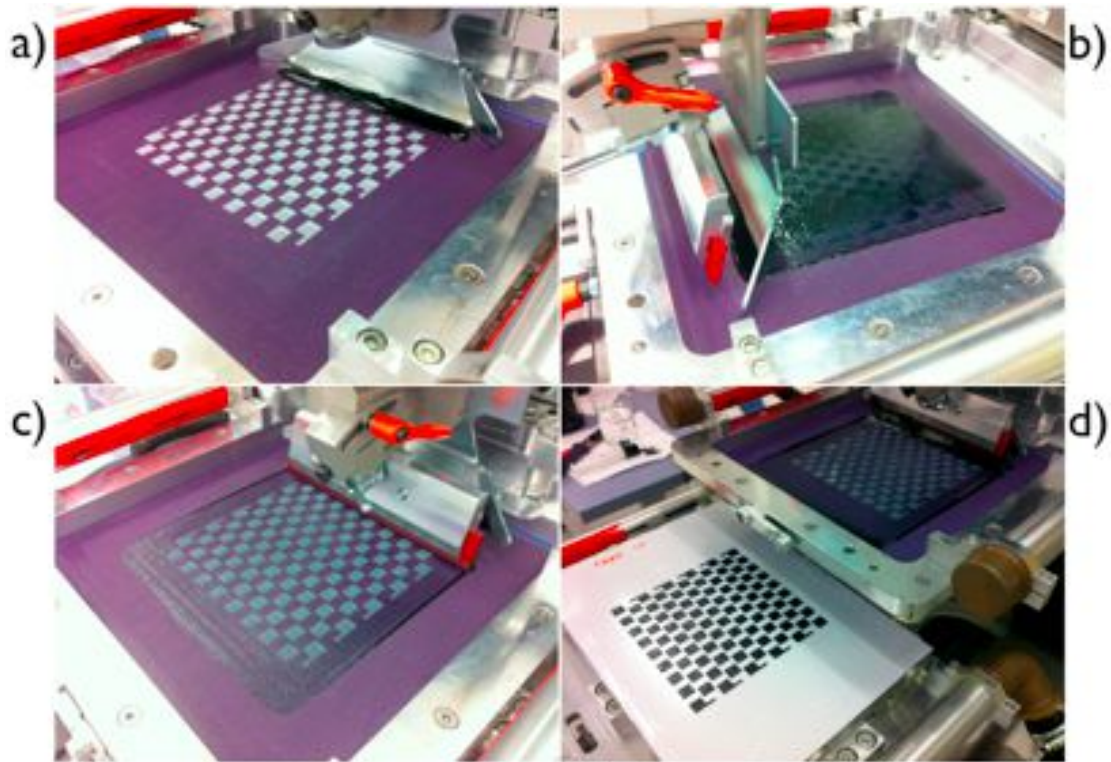
#### AP4: Materialentwicklung p-dotierter Halbleiter:

Im Gegensatz zu den in AP3 untersuchten n-leitenden Materialien, gibt es p-leitende Materialien, die sich sehr gut für den Einsatz in organischen TEGs eignen. Allen voran ist hier PEDOT:PSS zu nennen, da dieses Materialsystem stabil und in großen Mengen kommerziell verfügbar ist. Da PEDOT:PSS in verschiedenen Formulierungen mit unterschiedlichen Eigenschaften erhältlich ist, eignete es sich hervorragend für die Versuche zur Herstellung eines TEG-Demonstrators. Ein Screening weiterer P-dotierter Materialien ergab, dass PEDOT:PSS bereits den aussichtsreichsten Kandidaten darstellt. In der Literatur wurden die höchsten Effizienzen ebenfalls mit PEDOT erreicht[c], weshalb für alle weiteren Versuche PEDOT:PSS zum Einsatz kam. Dieses wurde kommerziell von der Firma Heraeus als siebdruckfähige Paste bezogen.

#### AP5: Erforschung der Druckbarkeit organischer TEGs:

Im Fokus dieses Arbeitspaketes lag die Evaluation von Konzepten, wie organische TEGs gefertigt werden können. Hierbei entschieden wir uns für eine schachbrettartige Geometrie, die mittels Siebdruck auf dünne Polyesterfolien aufgedruckt wurde. Diese hat den Vorteil, dass trotz der verhältnismäßig dünnen Schichtdicken trotzdem dicke Generatoren zu ermöglichen. Dies geschieht durch nachträgliches Wickeln und Falten nach dem Druckprozess. Eine bedruckte Fläche von

13 cm x 14 cm ergibt so einen Block von ca. 1 cm Kantenlänge. In dieser Geometrie sind abwechselnd unterschiedliche Materialien elektrisch in Reihe geschaltet. Hierzu kamen alternierend PEDOT:PSS Clevios S-V4 als p-Leiter sowie Silbertinte von Inktec als n-Leiter zum Einsatz.



*Abbildung 6: Mittels Siebdruck wird PEDOT:PSS auf eine Polyesterfolie aufgebracht.*

- a) PEDOT:PSS befindet sich als hockviskose Tinte vor dem Flutrakel*
- b) Das Flutrakel hat die Tinte über das gesamte Sieb verteilt*
- c) Das Druckrakel hat die Tinte durch das Sieb gedrückt*
- d) Das Sieb wird entfernt und das bedruckte Polyester wird sichtbar*

Nach dem Drucken und Trocknen wurde das Schachbrett-Muster entlang der Gitterperiode aufgewickelt. Hierdurch liegen mehrere funktionale Schichten übereinander, die jeweils durch das Polyester Grundsubstrat elektrisch voneinander getrennt sind. Anschließend wird der gewickelte Streifen mäanderförmig aufgefaltet und zu einem Block kompaktiert. Im hier gezeigten Beispiel konnten auf diese Weise 187 Thermoschenkel in einem Generator verbaut werden, die allesamt parallel von Wärme durchströmt werden.



Abbildung 7: Das komplett mittels Siebdruck hergestellte Layout wird aufgerollt, so dass ein langer Streifen entsteht, der aus mehreren übereinander liegenden Lagen besteht.

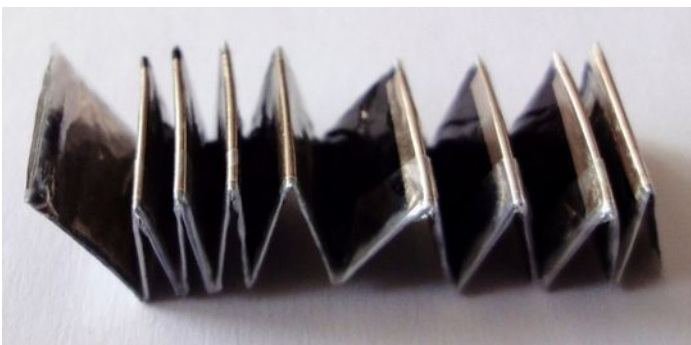


Abbildung 8: Der Streifen wird mäanderförmig aufgefaltet und zu einem kompakten Block verpresst.

Der hier gezeigte organische TEG vereint die Vorteile herkömmlicher Dünnschicht-Drucktechnologie, wie z.B. schnelle und großflächige Prozessierbarkeit mit den Vorteilen von



dicken Generatoren, wie z.B. der hohen erreichbaren Temperaturdifferenz zwischen heißer und kalter Seite.

Um die Robustheit des Generators zu überprüfen, wurden mehrere Temperaturzyklen zwischen 20 °C und 140 °C gefahren, bei denen sich keine signifikante Degradation zeigte.

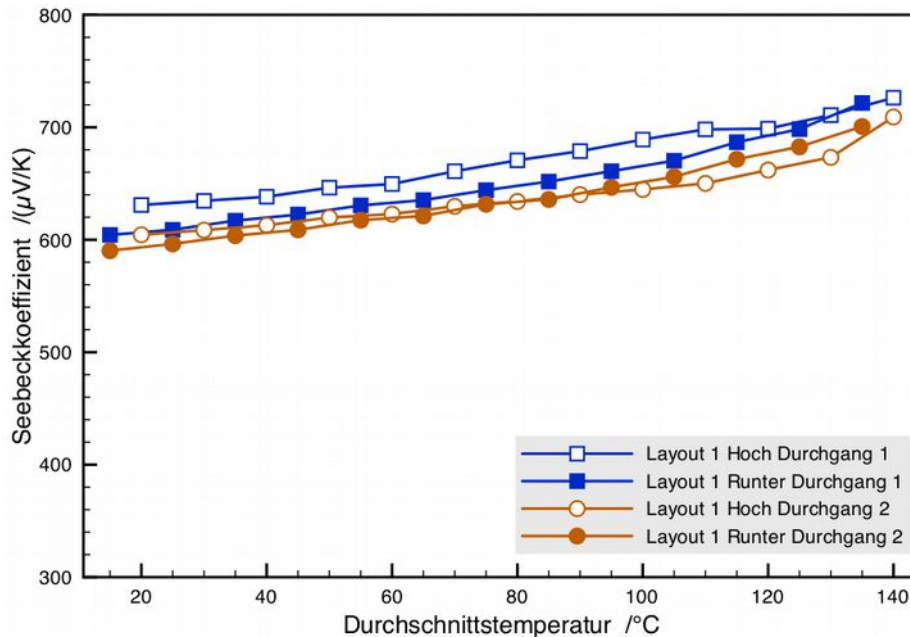


Abbildung 9: Gesamt-Seebeck Koeffizient des gedruckten Generators. Gezeigt werden zwei Temperaturzyklen zwischen 20 und 140 °C.

#### AP6: Realisierung eines Demonstrators:

Im ursprünglichen Projektantrag wurde vorgesehen, dass im Rahmen von AP6 die in AP5 gewonnenen Erkenntnisse auf die Rolle-zu-Rolle Druckmaschine Gallus RCS 330 übertragen werden sollten. Damit sollte das Endziel des Projektes realisiert werden, in dem alle vorherigen Erkenntnisse und Vorarbeiten zusammenfließen und funktionierende Demonstratoren Rolle-zu-Rolle gedruckt werden, d.h. mehrere TEGs, die Strom erzeugen und damit eine reale Anwendung wie z.B. eine Uhr oder einen Funksender betreiben. Nach damaligem Kenntnisstand schien dies ein realistisches Vorgehen zu sein. Im Laufe des Projektes gab es jedoch unvorhersehbare Entwicklungen, welche das Erreichen dieses Gesamtzieles verhinderten. So wurde zwar in AP5 ein thermoelektrischer Generator auf einem Printing-Proofers auf einer Fläche von 13 x 14 cm<sup>2</sup> gedruckt, in einem Ofen getrocknet und von Hand zu einem kompakten Block gewickelt und gefaltet. Die Übertragung dieses Verfahrens auf eine Rolle-zu-Rolle Prozessierung gestaltete sich jedoch deutlich schwieriger, als zunächst erwartet. So ist es z.B. bei den ersten Probedrucken problemlos möglich gewesen, das Substrat nach dem Bedrucken für 30 Minuten im Ofen zu trocknen. Da die Durchlauf Trockner auf der verwendeten Rolle-zu-Rolle Maschine Gallus RCS 330 jedoch nur eine Länge von ca. 50 cm haben, befindet sich das Band nur wenige Sekunden im Trockner. Daher muss hier mit deutlich höheren Temperaturen und anderen Tinten gearbeitet werden, was die Prozessierung aufgrund des thermischen Stresses deutlich verkompliziert und

somit eine Übernahme der auf dem Printing-Proofers ermittelten Parameter unmöglich macht. Weiterhin war das Wickeln und Falten der Generatoren von Hand problemlos möglich, so lange die Substratgröße durch die Druckfläche des Printing-Proofers auf 13 x 14 cm<sup>2</sup> begrenzt war. Auf der Rolle-zu-Rolle Maschine wird jedoch mit Formatgrößen von 33 x 45 cm<sup>2</sup> gearbeitet. Zudem wurde die Folienstärke von 12 µm auf 1,4 µm reduziert, um nicht zu viel Wärme durch einen parasitären Wärmestrom im Substrat zu verlieren. Obwohl es zwar prinzipiell möglich ist, auch diese dünnen Folien in großen Formatgrößen von Hand zu wickeln und zu falten, führt dies unweigerlich zu zahlreichen Fehlern in den Generatoren, wie z.B. eingeschlossenen Luftblasen, Rissen, Kurzschlüssen und Registerfehlern.

Um das Endziel des Projektes nicht zu gefährden und außerdem die Verwertungsperspektive aufrecht erhalten zu können, wurde ein Aufstockungsantrag gestellt. Im Rahmen dieser Aufstockung wurden 3 zusätzliche Arbeitspakete (AP7, AP8 und AP9) definiert. In diesen 3 Paketen sollten die notwendigen Vorarbeiten geleistet werden, um die Ziele des ursprünglichen AP6 erreichen zu können. Zur besseren Übersicht über den zeitlichen Ablauf der Arbeitspakete wurde AP6 in AP10 umbenannt und um die neuen Erfordernisse ergänzt.

#### **AP7 (aus Aufstockung): Aufbau einer Maschine zur Wicklung der bedruckten Substratfolien:**

Der ursprüngliche Projektplan sah nach dem Bedrucken der Substratfolie eine händische Weiterverarbeitung vor, d.h. die Folie sollte durch rein manuelle Schritte zu einem funktionsfähigen Generator weiterverarbeitet werden. Im Laufe der Arbeiten wurde jedoch festgestellt, dass die Folien hierdurch oft beschädigt wurden und die Genauigkeit der Verarbeitung per Hand nicht ausreichend war. Daher wurde in diesem Arbeitspaket eine Maschine aufgebaut, die die Folien automatisiert weiterverarbeiten kann. Wichtigste Eigenschaft der Maschine ist dabei die Tatsache, dass die Folie während des gesamten Prozesses nicht vereinzelt wird, d.h. die Folie wird nach dem Bedrucken auf eine Wickelhülse gespult und komplett in die Wickelmaschine eingesetzt. Dort wird sie registergenau gewickelt, so dass alle Thermopaare im fertigen Generator sinnrichtig der Temperaturdifferenz ausgesetzt sind. Am Ausgang der Maschine entsteht so ein endlos-Wickel, der kontinuierlich abgegriffen werden kann.

Da solch eine Maschine bislang nirgends existiert und daher auch nicht kommerziell erworben werden kann, wurde sie komplett in Eigenregie aus Einzelteilen aufgebaut. Die wesentliche Funktionsweise der Maschine ist hierbei die Tatsache, dass mehrere rotierende Bewegungen exakt aufeinander abgestimmt. Dies wurde erreicht, in dem die Maschine von mehreren Motoren betrieben wird, deren Positionen und Geschwindigkeiten mit Hilfe von Drehgebern und Microcontrollern exakt miteinander synchronisiert werden. Mit Hilfe des Steuerungscomputers können alle Parameter kontrolliert werden.

Mit dieser Maschine ist es nun möglich, aus dem bedruckten Substrat einen endlosen Streifen herzustellen, der bereits sämtliche Thermopaare des fertigen Generators enthält und nur noch gefaltet werden muss, um funktionierende TEGs herzustellen.

### **AP8 (aus Aufstockung): Aufbau einer Maschine zur Faltung der bedruckten und gewickelten Substratfolien**

Entsprechend dem Aufstockungsantrag sollte im Anschluss an den Aufbau der Wickelmaschine aus AP8 eine Faltmaschine zur automatischen Faltung der TEGs aufgebaut werden sollen. Diese hätte den gewickelten Streifen, der von der Wickelmaschine produziert worden war, aufnehmen und weiterverarbeiten sollen. Diese Maschine wurde jedoch aus den folgenden 3 Gründen nicht aufgebaut:

1. Der Aufbau der Faltmaschine erwies sich als komplizierter, als ursprünglich geplant. Zu ihrem Aufbau waren mehr personelle Ressourcen notwendig, um die Maschine in der gegebenen Zeit und in der geforderten Qualität fertig zu stellen. Diese personellen Ressourcen fehlten anschließend für den Aufbau der Wickelmaschine.
2. Trotz verschiedener theoretischer Konstruktionen konnte kein Plan erarbeitet werden, wie die Faltmaschine aufzubauen ist. Dies ist unter anderem der Tatsache geschuldet, dass der von der Wickelmaschine produzierte Streifen auf der Oberfläche deutlich empfindlicher ist als ursprünglich geplant und bei maschineller Berührung schnell Schaden nehmen kann.
3. Der von der Wickelmaschine hergestellte Streifen eignet sich sehr gut für eine händische Weiterverarbeitung, sodass auch ohne die Faltmaschine gute Ergebnisse bei der Faltung der TEGs erzielt werden können.

Aufgrund dieser 3 Erkenntnisse wurde beschlossen, mehr Ressourcen in die Fertigstellung der Wickelmaschine zu investieren und den anschließenden Faltschritt von Hand auszuführen. Am Ende des Projektes zeigte sich, dass diese Entscheidung richtig gewesen ist, da es möglich war mit dieser Vorgehensweise die geplanten Demonstratoren herzustellen und somit das Gesamtziel des Projektes zu erreichen.

### **AP9 (aus Aufstockung): Ermittlung der optimalen Parameter für die Trocknung und Sinterung der Silbertinte:**

Für die Bedruckung der Substratfolie mit metallischen Strukturen zur Verbindung der einzelnen p-leitenden Thermoschenkel aus PEDOT hat sich die Silbertinte TEC-PR010 der Firma Inktec als optimal herausgestellt. Es konnte eine optimale Kombination aus IR-Strahlungsintensität und Heißlufttemperatur ermittelt werden. Hierzu wurde ein Durchlaufofen konstruiert, siehe Abbildung 11. Hiermit kann die Silbertinte getrocknet und gesintert werden, ohne dass sich das Substrat durch zu große Hitze verzieht oder schrumpft. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für die anschließende Prozessierung in der Wickel- und Faltmaschine, die auf konstante geometrische Abmessungen der bedruckten Folie angewiesen sind. Dabei wird eine Arbeitsgeschwindigkeit von 2 m/min auf der Druckmaschine erreicht, bei der die Silbertinte zuverlässige Leitfähigkeiten erreicht. Auch das Bedrucken mit PEDOT ist kompatibel mit den für den Silberdruck erforderlichen Parametern, so dass Silber und PEDOT in einem Durchlauf gedruckt werden können. Dieses Ergebnis ist in Abbildung 12 zu sehen.

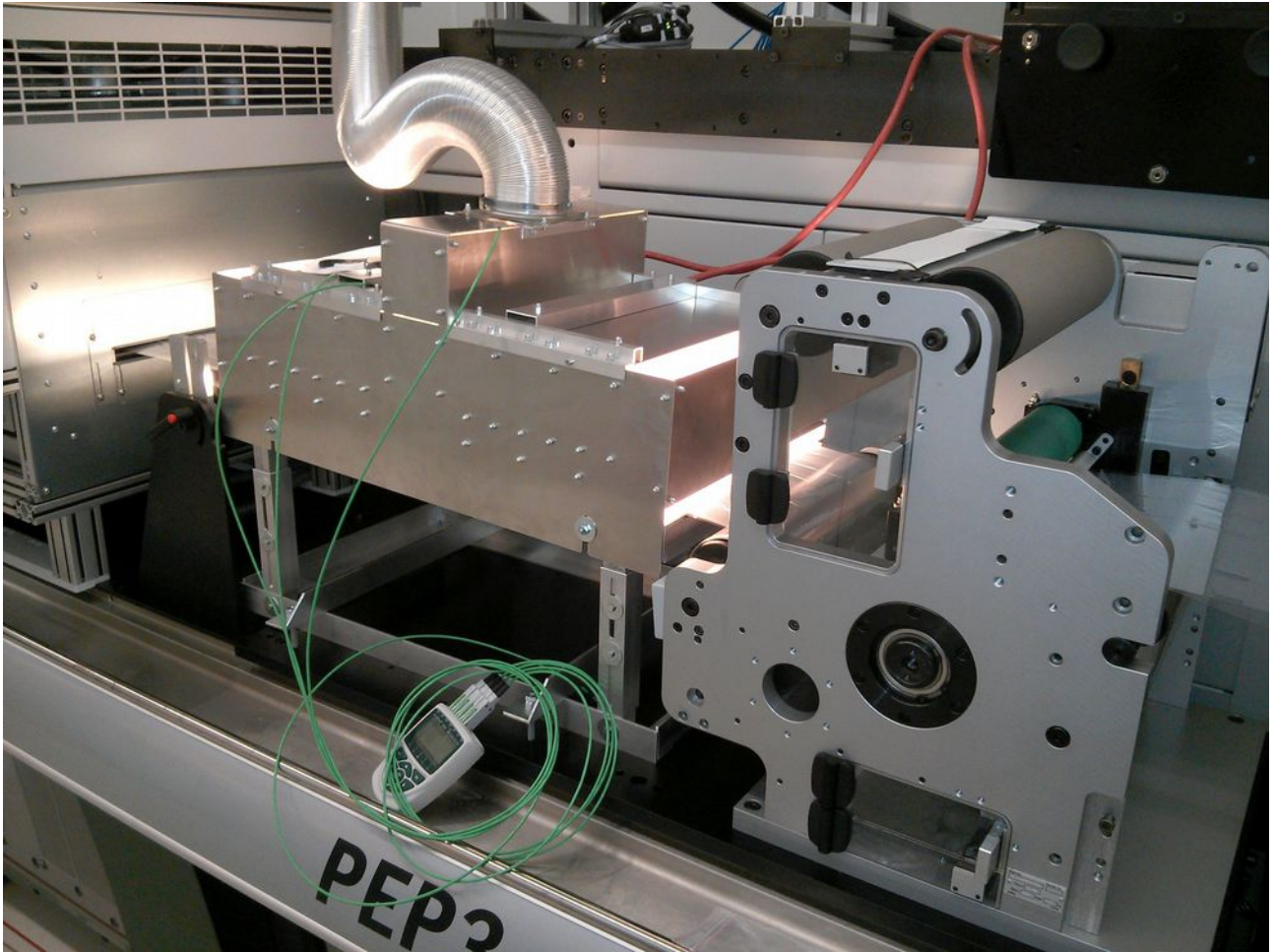


Abbildung 11: Selbst gebauter Durchlaufofen mit variabel einstellbarer IR-Strahlungsleistung. Hiermit wurden die optimalen Parameter für die Silbertintensinterung ermittelt.

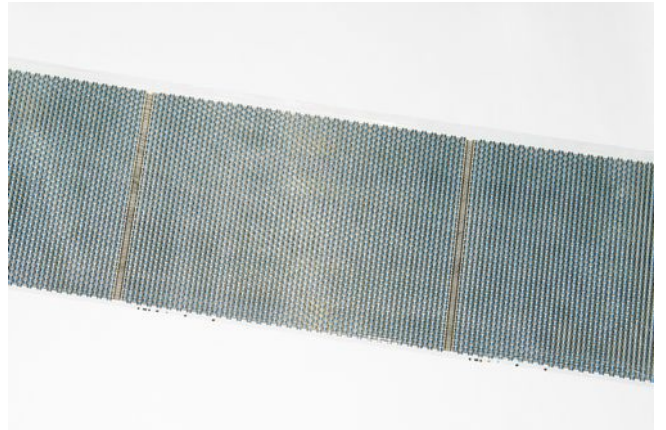
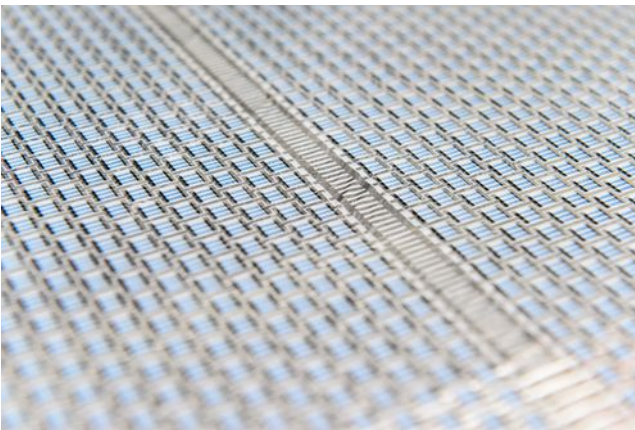


Abbildung 12: Mit Generatorstrukturen bedruckte Substratfolie. Das gedruckte Silber wirkt grau, das gedruckte PEDOT erscheint blau. Die Breite der Bahn beträgt 33 cm, die Länge der für einen Generator vorgesehenen Bahn beträgt 45 cm.

## **AP10 (ehemals AP6, im Rahmen der Aufstockung in AP10 umbenannt): Herstellung eines Demonstrators:**

In diesem Arbeitspaket sollten alle Ergebnisse der vorherigen Arbeitspakete zusammenfließen und es sollte ein funktionierender Demonstrator Rolle-zu-Rolle gedruckt werden. Dieses Ziel wurde voll erreicht. So wurden mehrere TEGs gedruckt und charakterisiert. Zur Demonstration wurden vier dieser TEGs in eine Halterung eingebaut, um aus einer heißen Tasse Tee Strom erzeugen zu können. Als Stromverbraucher wurde ein mechanisches Uhrwerk verwendet, aus dem die Batterie entfernt wurde. Nach dem Eingießen von heißem Wasser startet das Uhrwerk und die Zeiger drehen sich. Die gesamte vom Uhrwerk benötigte Energie stammt dabei aus den TEGs. Der Demonstrator wurde bereits erfolgreich auf der 3. internationalen Cluster-Konferenz am 30. Juni und 1. Juli 2015 in Berlin live Frau Ministerin Wanka vorgeführt.



## **II.2. Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises**

Die größten Positionen sind die Gehälter für die wissenschaftlichen Mitarbeiter (angestellt in der Tarifklasse TV-L E13) in Höhe von 348.934,17 €. Der Anhang enthält eine tabellarische Übersicht, welcher Mitarbeiter über welchen Zeitraum angestellt war.

Der Besuch internationaler Konferenzen und die innerdeutschen Reisen, insbesondere zwischen den Projektstandorten Karlsruhe und Heidelberg, verursachten Gesamtkosten von 13.726,55 €. Der Anhang enthält eine tabellarische Übersicht, welcher Mitarbeiter welche internationalen Reisen durchgeführt hat.

Für Gegenstände über 410 Euro (Position 0850) wurden insgesamt 33.823,33 € ausgegeben. Im Anhang findet sich eine tabellarische Beschreibung der Positionen sowie eine Zuordnung zu den Posten des Finanzierungsplanes.

Für Gegenstände unter 410 Euro sowie für Verbrauchsmaterial (Position 0831 und 0843) wurden insgesamt 90.596,29 € ausgegeben. Im Anhang befindet sich eine Übersicht dieser Ausgaben mit thematischer Gliederung.

Für Hiwis wurden insgesamt 15.855,71 € ausgegeben. Der Anhang enthält eine tabellarische Übersicht, welcher Hiwi über welchen Zeitraum angestellt war.

## **II.3. Die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Alle finanziellen Mittel wurden entsprechend den Vorgaben effizient eingesetzt. Die Summe der Förderung war den Aufgabenstellungen entsprechend angemessen. Die Betriebskosten des Reinraums am Innovationlab wurden nicht aus diesem Projekt bezahlt. Nur projektspezifische Ausgaben wurden aus dem Projekt bezahlt. Darüber hinausgehende finanzielle Mittel aus anderen Quellen konnten für die Bearbeitung des Projektes leider nicht zur Verfügung gestellt werden. Ferner konnten wir Studierende (u.a. Diplomanden, Bacheloranden, Masteranden) für das Projekt begeistern, so dass wir zusätzliche „Arbeitskräfte“ kostenneutral auf dem Projekt beschäftigen und damit das Projekt schneller voran bringen konnten. Für repetitive Tätigkeiten wurden Hiwis eingesetzt um die Mitarbeiter zu entlasten und Kosten zu sparen.

## **II.4. Der voraussichtliche Nutzen, insbesondere die Verwendbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans**

Aufgrund der hervorragenden Ergebnisse bei der Realisierung des Demonstrators ergeben sich exzellente Verwertungsmöglichkeiten. Als größter Erfolg ist hierbei sicherlich zu werten, dass sich die Mitarbeiter des PrintTEG-Projektes aufbauend auf den Projektergebnissen entschlossen haben, organische TEGs zu kommerzialisieren und hierzu ein Startup zu gründen. Das Startup wird den Namen otego tragen ([www.otego.de](http://www.otego.de)) und voraussichtlich Anfang 2016 gegründet werden. Aufgrund der hervorragenden Vorarbeiten im Rahmen des PrintTEG-Projektes war es möglich, das Förderprogramm Exist-Forschungstransfer über einen Zeitraum von 2 Jahren ab August 2015 für dieses Vorhaben bewilligt zu bekommen (FKZ: 03EFFBW098). Dies ermöglicht es den Gründern die auf dem PrintTEG-Projekt aufbauende Technologie bis zur Marktreife weiterzuentwickeln.

Das zu Beginn der Laufzeit angemeldete Patent "Gewickelter und gefalteter thermoelektrischer

System und Verfahren zu dessen Herstellung" wurde am 13.02.2014 in unter der Patentnummer DE102012105086 B4 in Deutschland erteilt und wurde kürzlich auch international angemeldet. Schutzrechtseigentümer ist das KIT, welches das Patent der Ausgründung exklusiv lizenzieren wird.

Dieses Vorgehen sichert die Verwertung der Projektergebnisse in bestmöglicher Weise. Ziel der Ausgründung ist es, organische TEGs im Massenmarkt zu etablieren und hiermit eine zuverlässige Stromversorgung als Alternative zu Batterien zu liefern an Stellen, an denen Temperaturdifferenzen verfügbar sind. Durch die Adressierung eines Massenmarktes können die Vorteile von organischer Elektronik kombiniert mit skalierbaren Druckprozessen voll ausgespielt werden.

## **II.5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen:**

Während der Durchführung des Vorhabens entstanden weltweit zahlreiche Publikationen, die sich mit organischen Materialien für TEGs beschäftigten. Die meisten dieser Materialien sind für das vorliegende Vorhaben jedoch nicht relevant gewesen, da sie ihre besonderen Eigenschaften erst durch einen zusätzlichen Nachbehandlungsschritt erhalten, der sich an die Abscheidung auf ein Substrat anschließt. Dadurch ist dieses Verfahren inkompatibel zu einer skalierbaren Rolle-zu-Rolle Prozessierung. Beispielhaft sei hier der aktuelle thermoelektrische Rekord mit einem ZT von 0,42 genannt, welches auf der Morphologie- und Dotiergradkontrolle von flüssigprozessiertem PEDOT:PSS durch eintauchen des Substrates in Ethylenglycol basiert [c].

Auch mit der Herstellung von Modulen basierend auf organischen Materialien beschäftigten sich einige Arbeitsgruppen. Bislang wurden jedoch nirgends Konzepte gezeigt, mit denen sich TEGs in einem Rolle-zu-Rolle Verfahren herstellen lassen und gleichzeitig die für eine hohe Leistung notwendige Dicke aufweisen. Aus diesem Grund sind auch diese Publikationen nicht relevant für das hier vorliegende, abgeschlossene Vorhaben.

## **II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen**

Aufgrund laufender Patentverfahren erfolgte bislang keine Veröffentlichung der erzielten Ergebnisse. Es ist jedoch geplant, die Ergebnisse zu veröffentlichen, sobald alle als patentfähig eingestuften Entwicklungen patentiert wurden. Die Evaluation, welche Ergebnisse als patentrelevant einzustufen sind, findet momentan statt.

### **Teil III. Anhang Erfolgskontrollbericht:**

#### **III.1. Der Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen:**

In diesem Vorhaben wurde erstmals erforscht, mit welchen Methoden sich organische thermoelektrische Generatoren drucken lassen und welche Materialien hierfür in Frage kommen. Aufgrund des außerordentlich erfolgreichen Projektverlaufs ist dies ein wesentlicher Grundstein des geplanten Startups otego. Das Startup wird voraussichtlich Anfang 2016 gegründet werden. Aufgrund der hervorragenden Vorarbeiten im Rahmen des PrintTEG-Projektes war es möglich, das Förderprogramm Exist-Forschungstransfer über einen Zeitraum von 2 Jahren ab August 2015 für dieses Vorhaben bewilligt zu bekommen (FKZ: 03EFFBW098). Auf diese Weise werden die erarbeiteten Ergebnisse bestmöglich verwertet und kommerzialisiert.

#### **III.2. Das wissenschaftlich-technische Ergebnis des Vorhabens, die erreichten Nebenergebnisse und die gesammelten wesentlichen Erfahrungen:**

Kurzfassung der wesentlichen Ergebnisse, ausführliche Darstellung siehe II.1.

Das Ergebnis des Vorhabens ist ein vollständig Rolle-zu-Rolle gedruckter TEG, der ohne bewegliche Teile aus Wärme direkt Strom erzeugt und hiermit eine technische Anwendung (Uhr) betreibt. Dies ist bislang weltweit einmalig.

Die dabei erzielten Nebenergebnisse betreffen die Wahl der einzusetzenden Materialien. So hat sich als wichtigstes Ergebnis gezeigt, dass der N-Halbleiter durch ein Metall ersetzt werden kann, da bis heute kein stabiler N-Halbleiter bekannt ist, der sich für TEGs eignet. Weiterhin hat sich gezeigt, dass PEDOT:PSS ein idealer Kandidat für TEGs ist, da er einfach zu verarbeiten und stabil ist. Aus diesem Grund wurde der Demonstrator unter Zuhilfenahme dieses Materials gefertigt.

#### **III.3. Fortschreibung des Verwertungsplans:**

Das zu Beginn der Laufzeit angemeldete Patent "Gewickelter und gefalteter thermoelektrischer System und Verfahren zu dessen Herstellung" wurde am 13.02.2014 unter der Patentnummer DE102012105086 B4 in Deutschland erteilt und wurde kürzlich auch international angemeldet. Schutzrechtseigentümer ist das KIT, welches das Patent der Ausgründung otego, die aus diesem Vorhaben hervorgegangen ist, exklusiv lizenzieren wird.

Durch die sich ergebenden Kostenvorteile bei der Produktion von organischen TEGs gegenüber herkömmlichen Konkurrenzlösungen (anorganischen TEGs) ergeben sich völlig neue Einsatzfelder, z.B. im Bereich Smart-Home oder der Energieversorgung von Funksensoren. Bislang fehlte es in diesen Bereichen an kostengünstigen Energy-Harvesting Lösungen, so dass immer Batterien oder Stromversorgungskabel zum Einsatz kommen mussten. Da diese herkömmlichen Lösungen jedoch mit einem erhöhten Wartungsaufwand und höheren Kosten einhergehen, ergeben sich durch die günstigen organischen TEGs neue wirtschaftliche Potentiale. Als prominentes Beispiel seien hier energieautarke intelligente Heizkörperthermostate genannt, die ohne Batteriewechsel auskommen und ihren Strom nur aus der Wärme des Heizkörpers beziehen. Allein in Deutschland werden jedes Jahr ca. 16 Millionen Heizkörperthermostate verkauft, was den enormen Bedarf an kostengünstigen,

skalierbaren Lösungen verdeutlicht, wie die gedruckte Elektronik sie bietet.

Auch in wissenschaftlicher Hinsicht ergeben sich exzellente Anschlussmöglichkeiten, z.B. durch weitere Förderprogramme. So wurden auf Grundlage des PrintTEG-Projektes bereits erfolgreich zwei HeiKA-Projekte (Kooperationsprojekte zwischen dem KIT und der Universität Heidelberg) eingeworben, in denen es um die Entwicklung eines stabilen P- bzw. N-Halbleiters für die Anwendung in TEGs geht.

#### **III.4. Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben:**

AP3: Es konnte kein geeigneter N-Halbleiter identifiziert werden

AP8: Es wurde keine Faltmaschine aufgebaut.

Genaue Erläuterungen siehe entsprechende Arbeitspakete in Teil II.1.

#### **5. Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer:**

Der Demonstrator wurde bereits erfolgreich auf der 3. internationalen Cluster-Konferenz am 30. Juni und 1. Juli 2015 in Berlin live Frau Ministerin Wanka vorgeführt:



## 6. Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung

Da zur Antragstellung des Projektes nicht abzusehen war, welche unerwarteten technischen Schwierigkeiten sich ergeben würden, konnte das Projekt nicht wie geplant nach zwei Jahren abgeschlossen werden. Aus diesem Grund wurde ein Aufstockungsantrag gestellt um die ursprünglichen Projektziele erreichen zu können. Details hierzu siehe Teil II.1. AP6.

Das Projekt wurde um insgesamt 766,05 Euro überbucht. Hierbei ist der Dienstreisenposten der einzige überbuchte Posten (mehr als 20% überbucht), hier wurden insgesamt 13.726,55 Euro ausgegeben, was 886,55 Euro über dem zulässigen Überziehungslimit liegt. Dies geschah, da unerwartet viele Dienstreisen innerhalb Deutschlands, insbesondere die Fahrten zum Innovationlab in Heidelberg, notwendig waren um die Projektziele zu erreichen.

Literatur:

- [a] M. Scholdt, H. Do, J. Lang, A. Gall, A. Colsmann, U. Lemmer, M. Winkler, H. Böttner, *Organic Semiconductors for Thermoelectric Applications*, J. Electr. Mat. 39:1589, 2010
- [b] A.F. Ioffe, *Semiconductor, Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, London, 1957
- [c] G.-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, and K. P. Pipe, "Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency.," *Nature materials*, vol. 12, no. 8, pp. 719–23, May 2013.

