

Modellierung und Design gedruckter thermoelektrischer Materialien und Generatoren für Energy Harvesting und Abwärmerückgewinnung

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für

Elektrotechnik und Informationstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M. Sc. Andres Georg Rösch

geboren in Heidelberg

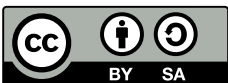
Tag der mündlichen Prüfung: 07. Dezember 2023

Hauptreferent:

Prof. Dr. rer. nat. Uli Lemmer

Korreferent:

Prof. Dr. rer. nat. Jasmin Aghassi-Hagmann



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

En el fútbol como en la relojería, el talento y la elegancia no significan nada sin rigor y precisión.
In football as in watchmaking, talent and elegance mean nothing without rigour and precision.

- 2014, Lionel Andrés Messi

Kurzfassung

Gedruckte thermoelektrische Generatoren (TEGs) bieten eine vielseitige und elegante Möglichkeit, über den Seebeck-Effekt thermische Energie direkt und ohne bewegliche Teile in elektrische Energie umzuwandeln. Die Entwicklung neuartiger, effizienter und druckbarer thermoelektrischer Materialien in Kombination mit einer kostengünstigen Siebdruckmethode, eröffnet den Weg zu einer flächendeckenden Nutzung von TEGs als Energy Harvester, zur wartungsfreien energieautarken Stromversorgung von Geräten im Internet der Dinge, zur batterielosen Stromversorgung von tragbaren Geräten durch die Umwandlung von Körperwärme und zur großflächigen industriellen Abwärmerückgewinnung.

Diese Arbeit thematisiert Modellierung und Design gedruckter thermoelektrischer Materialien und Generatoren, mit dem Ziel eine skalierbare Herstellungs- und Designmethode zu entwickeln, mit der ein wachsender Markt für TEGs bedient und einen ersten Schritt vom Labormaßstab hin zur Massenproduktion für industrielle Anwendungen unternommen werden kann.

Mit der Modellierung gedruckter thermoelektrischer Kompositmaterialien mittels Random-Resistor-Netzwerken konnte das Perkulationsverhalten und die Morphologie heterogener thermoelektrischer Materialphasensysteme untersucht und deren effektive thermoelektrische Eigenschaften berechnet werden. Daraus konnten wichtige Designempfehlungen für die Herstellung und Materialkomposition von druckbaren thermoelektrischen Materialien abgeleitet werden.

Eine neuartige Origami-gefaltete Bauteilarchitektur wird vorgestellt, bei der ein zweidimensionales Layout aus thermoelektrischen Materialien auf ein flexibles Substrat gedruckt wird und durch eine Origami-Falttechnik zu einem dreidimensionalen quaderförmigen TEG gefaltet wird. Vom Kooperationspartner otego, einem Spin-off des KIT, wurden Origami TEGs mit organischen und hybriden thermoelektrischen Materialien für das Energy Harvesting hergestellt und charakterisiert. Das Design der Bauteile fand im Rahmen dieser Arbeit statt. Eine Anwendung in Form eines energieautarken, kabellosen Klimasensorsystems wurde demonstriert. Des Weiteren wurden Drucklayouts für einen großskaligen Rolle-zu-Rolle-Prozess entwickelt, mit dem ebenfalls Origami TEGs hergestellt wurden. In einer weiteren Iteration wurden Origami TEGs mit anorganischen thermoelektrischen Kompositmaterialien gedruckt, wodurch eine Effizienz- und Leistungssteigerung der Bauteile erreicht werden konnte. Darüber hinaus wurde eine weitere planare Bauteilarchitektur präsentiert, bei der die charakteristische TEG-Struktur durch das übereinander Drucken von leitfähigen, dielektrischen und thermoelektrischen Materialien erreicht wird. Planare TEGs sind besonders dünn und flexibel und können bspw. in Wärmetauschern mit hohen Wärmeübergangskoeffizienten für die Abwärmerückgewinnung genutzt werden.

Zu guter Letzt wurden die effektiven thermoelektrischen Eigenschaften von gedruckten TEGs modelliert und eine Design- und Optimierungsmethode für diese entwickelt. Dazu wurde eine neue Formel für die Berechnung des effektiven ZT -Werts eines Bauteils hergeleitet und verwendet. Es wurde untersucht, bei welchen Anwendungen eine gefaltete oder aber eine planare Bauteilarchitektur verwendet werden sollte. Des Weiteren wurde eine numerische Optimierung der Ausgangsleistung der Bauteile für eine gegebene Anwendung unter Berücksichtigung von geometrischen und prozessbedingten Limitierungen der Bauteildicke durchgeführt. Als wichtigster Freiheitsgrad konnte dabei der Füllfaktor des Bauteils für die Optimierung identifiziert und verwendet werden. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass die Optimierung der Ausgangsleistung, bei einer Beschränkung der Bauteildicke, oftmals von einer klassischen thermischen Impedanzanpassung abweicht.

Abstract

Printed thermoelectric generators (TEGs) are a versatile and elegant solution to convert thermal energy directly into electrical energy without any moving parts using the Seebeck effect. The development of novel, efficient printable thermoelectric materials combined with a cost-effective screen-printing method enables a widespread use of TEGs for energy harvesting. They provide a maintenance-free, energy self-sufficient way to power devices in the Internet of Things (IoT), power wearable devices without batteries by converting body heat, and contribute to large-scale industrial waste heat recovery.

This work addresses the modelling and design of printed thermoelectric materials and generators with the goal to developing a scalable fabrication and design method, that can serve a growing market for TEGs and take a first step between the laboratory scale to mass production for industrial applications.

By modelling printed thermoelectric composites using random-resistor networks, the percolation behavior and morphology of heterogeneous thermoelectric material phase systems were investigated, and their effective thermoelectric properties calculated. From this, important design recommendations for the fabrication and material composition of printable thermoelectric materials could be derived.

A novel origami folded device architecture is presented, in which a two-dimensional layout of thermoelectric materials is printed on a flexible substrate and folded into a three-dimensional cuboid by an origami folding technique. In collaboration with a KIT spin-off, Origami TEGs with organic and hybrid thermoelectric materials for energy harvesting were designed, fabricated, and characterized. An exemplary application in the form of an energy harvesting wireless climate sensor system was demonstrated. Furthermore, print layouts for a large-scale roll-to-roll manufacturing process were developed to produce origami TEGs. In a second iteration, origami TEGs were printed with inorganic thermoelectric composites, resulting in increased device efficiency and performance.

In addition, another device architecture was presented, where the characteristic TEG structure is achieved by printing conductive, dielectric and thermoelectric materials on top of each other. This planar device is particularly thin and flexible and can be used, for example, in heat exchangers with high heat transfer coefficients for waste heat recovery.

Lastly, the effective thermoelectric properties of printed TEGs were modeled, and a design and optimization method was developed. A new formula for calculating the effective ZT value of a TEG was derived and used. A method was developed to determine, whether a folded or a planar device architecture should be used for a specific application. Additionally, a numerical optimization of the device output power for a given application was conducted, taking into account geometric and processability limitations of the device thickness. The fill factor of the device was identified and uses as the most important design degrees of freedom for the optimization. It was also demonstrated that optimizing the output power with a limited device thickness often deviates from traditional thermal impedance matching.

Publikationen

Veröffentlichungen in referierten Fachjournalen

- M. M. Mallick, L. Franke, **A. G. Rösch**, M. Hussein, Z. Long, Y. M. Eggeler, U. Lemmer: „High-Sensitivity Flexible Thermocouple Sensor Arrays Via Printing und Photonic Curing“ *Adv. Funct. Mater.* 2301681 (2023).
- **A. G. Rösch**, L. Franke, M. M. Mallick und U. Lemmer: „Optimizing printed thermoelectric generators with geometry and processibility limitations“ *Energy Conversion and Management* 279, 116776 (2023).
- A. Sarbajna, **A. G. Rösch**, L. Franke und U. Lemmer und M. M. Mallick: „Inorganic-Based Printed Thermoelectric Materials and Devices“ *ACS omega* 7, 12, 10695-10700 (2022).
- M. M. Mallick, L. Franke, **A. G. Rösch**, H. Geßwein, Z. Long, Y. M. Eggeler und U. Lemmer: „High Figure-of-Merit Telluride-Based Flexible Thermoelectric Films through Interfacial Modification via Millisecond Photonic-Curing for Fully Printed Thermoelectric Generators“ *Adv. Eng. Mater.* 2200980 (2022).
- M. M. Mallick, A. Sarbajna, **A. G. Rösch**, L. Franke, H. Geßwein, Y. M. Eggeler und U. Lemmer: „Photonic Curing Enables Ultrarapid Processing of Highly Conducting β -Cu_{2- δ} Se Printed Thermoelectric Films in Less Than 10 ms“ *ACS omega* 7, 12, 10695-10700 (2022).
- M. M. Mallick, A. Sarbajna, **A. G. Rösch**, L. Franke, H. Geßwein, Y. M. Eggeler und U. Lemmer: „Ultra-flexible β -Cu_{2- δ} Se-based p-type printed thermoelectric films“ *Appl. Mater. Today* 26, 101269 (2022).
- M. M. Mallick, L. Franke, **A. G. Rösch**, S. Ahmed, H. Geßwein, Y. M. Eggeler, M. Rhode und U. Lemmer: „Realizing High Thermoelectric Performance of Bi-Sb-Te-Based Printed Films through Grain Interface Modification by an In Situ-Grown β -Cu_{2- δ} Se Phase“ *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13, 51, 61386–61395, (2021).
- **A. G. Rösch**, F. Giunta, M. M. Mallick, L. Franke, A. Gall J. Aghassi-Hagmann, J. Schmalian und U. Lemmer: „Improved Electrical, Thermal, and Thermoelectric Properties Through Sample-to-Sample Fluctuations in Near-Percolation Threshold Composite Materials“ *Adv. Theory Simul.* 4, 2000284, (2021).
- **A. G. Rösch**, A. Gall, S. Aslan, M. Hecht, L. Franke, M. M. Mallick, L. Penth, D. Bahro, D. Friederich und U. Lemmer: „Fully printed origami thermoelectric generators for energy harvesting“ *npj Flex Electron* 5, 1, (2021).
- M. M. Mallick, L. Franke, **A. G. Rösch** und U. Lemmer: „Shape-versatile 3D thermoelectric generators by additive manufacturing“ *ACS Energy Lett.* 6, 1, 85-91 (2020).
- M. M. Mallick, **A. G. Rösch**, L. Franke, A. Gall, S. Ahmed, H. Geßwein, A. Mazilkin, C. Kübel und U. Lemmer: „New frontier in printed thermoelectrics: Formation of β -Ag₂Se through thermally stimulated dissociative adsorption leads to high ZT“ *J. Mater. Chem. A* 8, 17, 16366-16375 (2020).

-
- M. M. Mallick, **A. G. Rösch**, L. Franke, S. Ahmed, A. Gall, H. Geßwein, J. Aghassi und U. Lemmer: „High-Performance Ag–Se-Based n-Type Printed Thermoelectric Materials for High Power Density Folded Generators“ *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, 17, 19655–19663 (2020).

Beiträge zu Konferenzen (nur Erstautorenschaft)

- **A. G. Rösch**, F. Giunta, J. Schmalian und U. Lemmer „Enhanced ZT through near percolation threshold anomalies in amorphous thermoelectric thin films“ *European Materials Research Society (E-MRS)*, 2019, Nizza, Frankreich.
- **A. G. Rösch**, A. Gall, M. Hecht, S. Aslan, F. Lessmann, V. Schendel und U. Lemmer „Print Layout Design for Roll-to-Roll Produced Thermoelectric Generators“ *International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics*, 2018, Valencia, Spanien.

Betreute wissenschaftliche Arbeiten

- Fabian Giunta. *Simulation of the Thermoelectric Effect in Disordered Systems using Random-Resistor Networks*, Masterarbeit in Physik, 2018.
- Jonas Schmidt. *Ein Degradationsmodell für organische thermoelektrische Generatoren*, Masterarbeit in Elektrotechnik und Informationstechnik, 2018.
- Labeed Chowdhry. *Simulation eines neuartigen gedruckten thermoelektrischen Generators in COM-SOL*, Bachelorarbeit in Elektrotechnik und Informationstechnik, 2019.
- Guillermo Puerta. *Simulation gedruckter thermoelektrischer Generatoren mit gefalteter Origami-architektur*, Masterarbeit in Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2019.
- Mohamed Mobarak. *Comparison between Photoelectric effect and Photo-thermoelectric effect*, Forschungsprojekt im Rahmen des Masters in Optics and Photonics, 2019.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Einordnung und Motivation	1
1.2. Inhalt und Strukturierung der Arbeit	4
2. Grundlagen der Thermoelektrik	7
2.1. Thermoelektrische Effekte	8
2.1.1. Seebeck-Effekt	8
2.1.2. Peltier-Effekt	8
2.1.3. Thomson-Effekt	9
2.1.4. Joulesche Wärme	9
2.1.5. Thermoelektrische Materialeigenschaften und die Gütezahl zT	9
2.2. Thermoelektrischer Ladungs- und Wärmetransport	10
2.2.1. Elektrische Leitung	12
2.2.2. Seebeck-Effekt	13
2.2.3. Peltier-Effekt und thermische Leitung	14
2.2.4. Ableitung der thermoelektrischen Materialeigenschaften	16
2.2.5. Phononentransport	17
2.2.6. Die Transportfunktion $\tilde{\sigma}(E)$	18
2.2.7. Interdependenzen der thermoelektrischen Größen und Optimierung des zT -Werts	19
2.2.8. Thermoelektrischer Ladungstransport in amorphen Materialien	22
2.3. Thermoelektrische Bauteile	23
2.3.1. Das Thermopaar	23
2.3.2. Der klassische thermoelektrischer Generator	24
2.4. Thermoelektrische Energieumwandlung	26
2.4.1. Thermoelektrische Generation elektrischer Energie	28
2.4.2. Die Thermoelektrische Wärmepumpe	29
2.5. Analytische Optimierung thermoelektrischer Generatoren	31
3. Stand der Forschung und Technik	35
3.1. Thermoelektrische Materialien	36
3.1.1. Thermoelektrische Festkörper	36
3.1.2. Druckbare thermoelektrische Materialien	37
3.2. Thermoelektrische Bauteile und Generatoren	39
3.2.1. Konventionelle thermoelektrische Bauteile in Technik und Forschung	39

3.2.2.	Gedruckte thermoelektrische Generatoren	39
4.	Materialien und Methoden zur Herstellung gedruckter TEGs	41
4.1.	Synthese druckbarer thermoelektrischer Materialien	42
4.1.1.	Drucktinte aus PEDOT Nanowires	42
4.1.2.	Drucktinte aus Titandisulfid	43
4.1.3.	Drucktinte aus Silberselenid	44
4.1.4.	Drucktinte aus Bismuttellurid	45
4.2.	Zusätzliche Materialien zur Herstellung gedruckter TEGs	47
4.2.1.	Leitfähige Drucktinten	47
4.2.2.	Dielektrische Drucktinten	47
4.2.3.	Substratmaterialien	48
4.3.	Druckverfahren	49
4.3.1.	Flachbettsiebdruck	51
4.3.2.	Rotationssiebdruck	52
4.4.	Sintermethoden	52
4.5.	Charakterisierungsmethoden für gedruckte thermoelektrische Materialien	54
4.5.1.	Messung der Schichtdicke	54
4.5.2.	Messung der elektrischen Leitfähigkeit	55
4.5.3.	Messung des Seebeck-Koeffizienten	55
4.5.4.	Messung der thermischen Leitfähigkeit	57
4.5.5.	Kommerzielle Messsysteme	57
4.6.	Charakterisierungsmethoden für gedruckte TEG	59
4.7.	Methoden für Design, Simulation und Optimierung von gedruckten thermoelektrischen Materialien und Bauteilen	59
5.	Modellierung gedruckter thermoelektrischer Kompositmaterialien	61
5.1.	Gedruckte thermoelektrische Kompositmaterialien	62
5.2.	Generalisierte Effektiv-Medium-Theorie (GEMT)	63
5.3.	Perkolationstheorie für thermoelektrischen Ladungstransport in Kompositmaterialien	64
5.3.1.	Einführung in Perkolationstheorie	64
5.3.2.	Perkolation in gedruckten thermoelektrischen Kompositmaterialien	65
5.4.	Thermoelektrische Random-Resistor-Netzwerke (RRN)	65
5.5.	Vergleich von GEMT und RRN-Methode	67
5.6.	Sample-to-Sample Fluktuationen der thermoelektrischen Eigenschaften nahe der Perko- lationsgrenze	70
5.7.	Verbesserter zT-Wert durch Ausnutzen von Perkolationseffekten	73
5.8.	Designempfehlungen für gedruckte thermoelektrische Kompositmaterialien	76
6.	Design, Herstellung und Charakterisierung vollständig gedruckter TEGs	81
6.1.	Bauteilarchitekturen für gedruckte thermoelektrische Generatoren	82
6.2.	Origami TEGs	84
6.2.1.	Falttechnik für Origami TEGs	84
6.2.2.	Simulationsbasiertes Design des Drucklayouts für siebgedruckte Origami TEGs	87

6.2.3.	Herstellung gedruckter und gefalteter Origami TEGs	88
6.2.4.	Charakterisierung gedruckter und gefalteter Origami TEGs	90
6.2.5.	Integration eines Origami TEGs in ein Energy-Harvesting-System	93
6.3.	Drucklayouts von Origami TEGs für einen skalierbaren Rolle-zu-Rolle-Prozess	97
6.4.	Origami TEGs mit druckbaren anorganischen Kompositmaterialien	100
6.4.1.	Design des Drucklayouts für Origami TEGs mit druckbaren anorganischen Kompositmaterialien	100
6.4.2.	Herstellung und Charakterisierung von Origami TEGs mit druckbarer anorganischer Kompositmaterialien	102
6.5.	Planar gedruckte TEGs	105
6.5.1.	Design von Drucklayouts für siebgedruckte planare TEGs	105
6.5.2.	Herstellung und Charakterisierung siebgedruckter planarer TEGs	106
7.	Modellierung und Optimierung vollständig gedruckter TEGs	111
7.1.	Limitierungen und Freiheitsgrade bei der Herstellung von gedruckten TEGs	112
7.2.	Die effektive Gütezahl ZT eines TEGs bei Präsenz eines Füllmaterials	113
7.3.	Simultane thermische und elektrische Impedanzanpassung bei Präsenz eines Füllmaterials	119
7.4.	Auswahl der Bauteilarchitektur	123
7.5.	Leistungsoptimierung bei eingeschränkter Bauteilgeometrie	126
7.6.	Materialoptimierung bei eingeschränkter Bauteilgeometrie	130
8.	Zusammenfassung und Ausblick	135
8.1.	Zusammenfassung	135
8.2.	Ausblick	138
A.	Gleichungsherleitungen	139
A.1.	Herleitung des Ausdrucks für $(T_s - T_a)/(T_h - T_c)$ aus Gleichung 2.131	139
A.2.	Herleitung des Ausdrucks für T_a/T_s aus Gleichung 2.132	141
A.3.	Herleitung der geometrischen Bedingung und der maximalen effektiven Gütezahl Z_{\max} aus den Gleichungen 7.7 und 7.8	143
B.	Drucksiebschablonen für Origami TEGs	147
	Literaturverzeichnis	152
	Tabellenverzeichnis	179
	Abbildungsverzeichnis	179
	Abkürzungsverzeichnis	181
	Danksagung	183

Kapitel 1

Einleitung

1.1. Einordnung und Motivation

Der vollständige Wechsel der globalen Energiewirtschaft von fossilen Brennstoffen hin zu erneuerbaren Energien ist unvermeidlich im Kampf gegen den akuten Klimawandel [1]. Um dies zu bewältigen, müssen eine Reihe von Schlüsseltechnologien, zur nachhaltigen Energieproduktion und Energiespeicherung stetig weiterentwickelt und flächendeckend eingesetzt werden. Zu den wichtigsten nachhaltigen Technologien zur Erzeugung elektrischer Energie gehören hierbei die Photovoltaik, On- und Offshore Windkraft und die Biomassenverbrennung [2]. Aufgrund derer starken Leistungsfluktuationen (mit Ausnahme der Biomassenverbrennung) wird parallel dazu intensiv an innovativen Energiespeichertechnologien wie z.B. Batterien, Wasserstoffspeicher und -brennstoffzellen, oder Power-to-X Technologien geforscht [3, 4]. Neben der erneuerbaren Energieerzeugung und -speicherung stellt auch die Verbesserung der allgemeinen Energieeffizienz eine Möglichkeit der Nachhaltigkeit dar. Sei es bei der Energieerzeugung selbst, bei industriellen Prozessen, im Bereich Transport und Logistik, bis hin zu privaten Haushalten bleibt die Mehrheit der produzierten elektrischen Energie letztlich als Abwärme ungenutzt. Laut einer Studie von Forman et al. [5] wurden im Jahr 2012 in etwa 52 % der primär erzeugten Energie letztlich als Abwärme in Form von warmem Abgas oder Abwasser in die Umwelt ungenutzt abgegeben. Dies muss zum einen durch die Steigerung der internen Effizienz der produzierenden Prozesse und Anlagen, aber auch durch gezielte externe Abwärmerückgewinnung, entweder durch direkte Nutzung der Wärme oder durch Rückverstromung der thermischen in elektrische Energie geschehen. Nach einer Analyse des Deutschen Instituts für Normung (DIN e.V.) lag das extern nutzbare Abwärmepotential im Industriesektor Deutschlands im Jahr 2015 bei etwa 301 PJ (Petajoule) [6]. Zum Vergleich wurden in Deutschland im gleichen Jahr etwa 312 PJ (6,6 % der gesamten Stromproduktion) durch Atomkraftwerke produziert [7]. Die Rückverstromung eines Teils der Abwärmeenergie könnte somit einen signifikanten Beitrag zur allgemeinen Stromversorgung leisten, besonders vor dem Hintergrund, dass Abwärme eine CO₂-emissionsfreie und kostengünstige Energiequelle darstellt.

Abbildung 1.1 zeigt die Ergebnisse der Analyse des DIN e.V. als Aufschlüsselung des extern nutzbaren Abwärmepotentials nach Temperatur, Anwendung und Industriesektor auf. 65 % der Abwärme haben Temperaturen von unter 120 °C und stammen mehrheitlich aus Anwendungen, bei denen Prozesswärme benötigt wird. Die drei weiteren größten Anwendungen, bei denen Abwärme entsteht, sind Klimakälte,

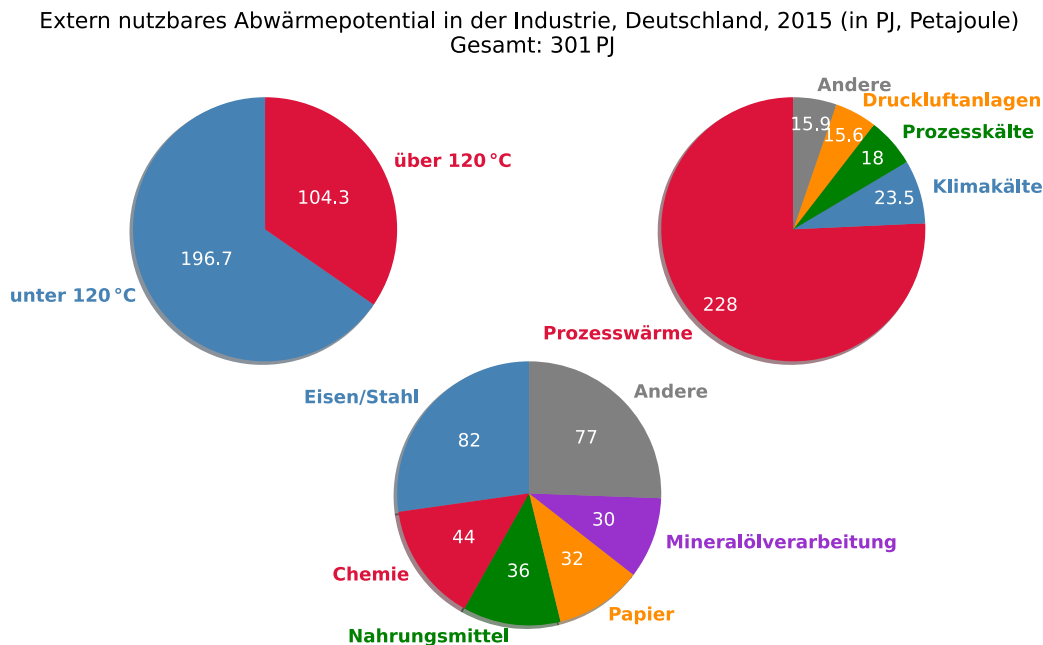


Abbildung 1.1.: Industrielles Abwärmepotential in Deutschland - aufgeschlüsselt nach Temperatur der zur Verfügung stehenden Energie, nach der Form der Anwendungen, die die Abwärme erzeugen sowie nach der Abwärme erzeugenden Industriebranche.

Prozesskälte und Druckluftanlagen. Ebenso wird deutlich, dass Abwärme in einer Vielzahl an Industrie-sektoren anfällt. Der größte Produzent von Abwärme in Deutschland ist die Eisen- und Stahlindustrie, gefolgt von Chemie-, Nahrungsmittel- und Papierindustrie sowie der Mineralölverarbeitung. [6]

In diesen Bereichen können Technologien der thermoelektrischen (TE) Energieumwandlung eine zentrale Rolle für die Abwärmerückgewinnung spielen [8]. Thermoelektrische Materialien können mittels des Seebeck-Effekts (auch thermoelektrischer Effekt) thermische Energie direkt in elektrische Energie umwandeln, indem eine an das Material angelegte Temperaturdifferenz eine elektrische Spannung an dessen Enden induziert [9]. Die Entwicklung hocheffizienter thermoelektrischer Materialien ist dabei Gegenstand jahrelanger und andauernder Forschung [10]. Daraus bestehende thermoelektrische Generatoren (TEGs) benötigen keine Mindesttemperatur und können kleinste Temperaturdifferenzen nutzen. TEGs sind wartungs- und verschleißarm, denn sie bestehen lediglich aus Festkörpern und haben keine beweglichen Teile [11]. Konventionelle TEGs sind oftmals als Peltier-Elemente auf dem Markt für den Kühlbereich verfügbar und basieren meistens auf kristallinem Bismuttellurid. Als Generatoren werden sie bisher nur in Nischenanwendungen, wie beispielsweise der Raumfahrt, verwendet. Dies liegt vor allem an deren komplexen Herstellungsverfahren und den daraus folgenden hohen Bauteilpreisen. [12] Eine mögliche Lösung für eine großflächige Anwendung zur Abwärmerückgewinnung in Wärmetauschern oder aber eine breite Anwendung als Energy Harvesting-Systeme bieten vollständig gedruckte TEGs, die durch großflächige Druckverfahren wie den Siebdruck, Tintenstrahldruck, oder 3D-Druck hergestellt werden [13–15]. Die Realisierung von gedruckten TEGs ist bisher vor allem durch die geringe Effizienz (gemessen an der Gütezahl zT) der druckbaren thermoelektrischen Materialien limitiert. Jedoch konnten bereits wichtige Fortschritte in der Forschung an effizienten druckbaren thermoelektrischen Materialien erreicht werden, sodass eine flächendeckende Anwendung von gedruckten TEGs in naher Zukunft möglich erscheint [13]. Insbesondere wurden neuartige Materialsysteme entwickelt,

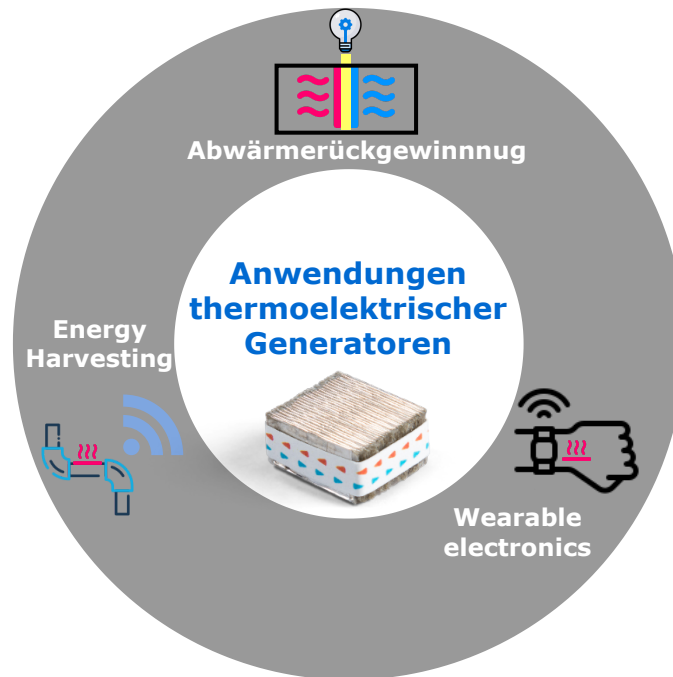


Abbildung 1.2.: Anwendungen gedruckter thermoelektrischer Generatoren. TEGs können zur Abwärmerückgewinnung, zur Stromversorgung für energieautarke kabellose Sensor- und Aktorsysteme durch Energy Harvesting im Rahmen des Internets der Dinge bzw. der Industrie 4.0 oder für Anwendungen als Wearables verwendet werden.

die den Trade-off zwischen exzellenten thermoelektrischen Eigenschaften und einer exzellenten Druckbarkeit finden. Dies gelang zum einen über die Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften von druckbaren organischen Halbleitern [16, 17] oder aber durch die Entwicklung von druckbaren Tinten aus effizienten anorganischen thermoelektrischen Materialien, die nach dem Drucken durch Sintern leitfähig gemacht werden [18].

Durch die Entwicklung dieser hocheffizienten thermoelektrischen Drucktinten, in Kombination mit neuen additiven Fertigungsmethoden, können gedruckte thermoelektrische Bauteile schnell und einfach hergestellt werden. Dies erlaubt eine kostengünstige Massenproduktion eines auf dem Markt konkurrenzfähigen Bauteils. Zudem können die TEGs durch sehr leichtes Einstellen der Bauteilspezifikationen über kleine Änderungen im Drucklayout für jede Anwendung individuell optimiert werden. Dadurch können die thermischen, elektrischen und geometrischen Eigenschaften wie Formfaktor, die thermische und elektrische Impedanz, Ausgangsspannung, Ausgangsleistung etc. des Bauteils so optimiert werden, dass es in der spezifischen Anwendung die bestmögliche Performance zeigt [19–21]. Dies ist insbesondere dann notwendig, wenn Wärmequelle oder die gewünschte Funktion des TEGs von Anwendung zu Anwendung stark variieren [6].

Anwendungsbereiche von TEGs

Derzeit bieten sich drei potenzielle Anwendungsbereiche für TEGs dar (Abbildung 1.2). Der erste ist die oben genannte Abwärmerückgewinnung, bei der TEGs beispielsweise in Wärmetauschern integriert werden und Restwärme aus Abgasen oder Abwässern einer Industrieanlage entziehen [6, 22]. Die dafür benötigten Bauteile müssen vor allem großflächig, kostengünstig und effizient sein, um ein wirtschaftlich

rentables System zu entwickeln. Die wichtigen Eigenschaften eines TEGs, die dafür optimiert werden müssen, sind der Wirkungsgrad [19], die Kosten pro installierter Leistung (€/W) [23], als auch die späteren Stromgestehungskosten (€/kWh) (*engl. levelized cost of electricity*, LCOE) [24].

Der zweite Anwendungsbereich betrifft Energy Harvesting als Stromversorgung für energieautarke kabellose Sensor- und Aktorsysteme im Rahmen des Internets der Dinge bzw. der Industrie 4.0 [25, 26]. Hierbei können TEGs an Wärmequellen in Industrieanlagen (z.B. heißes Rohr, Motoren etc.) angebracht werden, um die thermische Energie aus der Umgebung in Strom zu wandeln. Damit können beispielsweise Temperatur-, Feuchtigkeits- oder Vibrationssensoren versorgt, energieautark Daten aufgenommen und kabellos an ein Zentralsystem versendet werden [27]. Dadurch kann der Zustand der Anlage und des Prozesses kontinuierlich überwacht werden und Wartungen können durchgeführt werden, bevor Anlagenausfälle entstehen. Dadurch wird eine höhere Anlageneffizienz erreicht [28]. Hierbei ist es wichtig, dass die Bauteile eine möglichst hohe Leistung mit möglichst geringen Kosten erreichen. Der Wirkungsgrad der Bauteile ist in diesem Fall sekundär. Das primäre Ziel liegt dabei im wartungsfreien Betrieb der Sensorsysteme über eine sehr lange Zeit. Konkurrieren müssen die TEGs hier hauptsächlich mit langlebigen Batteriesystemen (wie z.B. Lithiumionenbatterien) oder teuren kabelgebundenen Lösungen. Der dritte Anwendungsbereich von TEGs sind Wearables, also am Körper getragene Elektronik für bspw. medizinische Sensorik. Der Vorteil von TEGs ist hierbei, dass diese bereits sehr kleiner Temperaturdifferenzen verwerten können. Ähnlich wie beim Energy Harvesting soll die Elektronik durch die thermoelektrische Energieumwandlung der Körperwärme durch TEGs mit elektrischer Leistung versorgt werden [29]. Auch bei dieser Anwendung muss eine möglichst hohe Ausgangsleistung erreicht werden, jedoch zusätzlich muss das Bauteil dabei zusätzlich über einen komfortablen Formfaktor verfügen. Dies hat weitere besondere geometrische Anforderungen an das Design.

In allen drei genannten Anwendungsbereichen haben gedruckte TEGs aufgrund derer additiven Fertigungsmethode einen bedeutsamen Vorteil gegenüber konventionellen TEGs bezüglich Anpassungsfähigkeit an das Anwendungsszenario. Ein wichtiger Vorteil von gedruckten TEGs ist auch, dass sie auf flexiblen Substraten aufgedruckt werden können und somit selbst flexible Bauteile möglich sind [30, 31]. Dadurch eignen sich die TEGs gut für tragbare Bauteile (Wearables) und können gut an gekrümmten Oberflächen wie Rohren angebracht werden [32]. Des Weiteren ermöglicht die Flexibilität neuartige Origami gefaltete Bauteilarchitekturen, bei denen die thermoelektrischen Materialien in einem zweidimensionalen Layout gedruckt werden und anschließend zu einem dreidimensionalen Quader gefaltet werden. Ein solcher Origami TEG wie er am Lichttechnischen Institut des KIT entwickelt wurde, ist in Abbildung 1.2 dargestellt [33–35]. Die besondere Falttechnik ermöglicht es, die Materialien mittels Dünnschichtdruck zu verarbeiten und dennoch dicke geometrisch optimierte dreidimensionale Bauteile zu erhalten. Eine weitere alternative Anwendung druckbarer thermoelektrische Materialien ist die Herstellung von flexiblen Wärmefluss- und Temperatursensoren für die industrielle Messtechnik [36].

1.2. Inhalt und Strukturierung der Arbeit

Aufgabenstellung

Die unterschiedlichen Anwendungsfelder von gedruckten TEGs sowie die unterschiedlichen Anforderungen an jene, erfordern es, dass für jede Anwendung ein eigenes optimiertes Bauteil designt werden muss. Gegenstand dieser Arbeit ist somit die Modellierung und Design gedruckter thermoelektrischer

Materialien und Generatoren. Das Ziel ist es, eine skalierbare Herstellungs- und Designmethode für gedruckte TEGs zu entwickeln. Dabei sollen anpassbare Bauteilarchitekturen entwickelt werden, mit denen effiziente druckbare thermoelektrische Materialien in skalierbarer Form zu Generatoren verarbeitet werden können. Das Drucklayout des Bauteils soll dabei über eine Software parametrisiert erstellt werden, worüber die Designparameter und somit die geometrischen und thermoelektrischen Eigenschaften des TEGs leicht an die jeweilige Anwendung angepasst werden können. Die gedruckten TEGs sollen darüber hinaus modelliert werden, wodurch geeignete Strategien zur Optimierung der Designparameter und somit der Geometrie und der Ausgangsleistung entwickelt werden sollen. Erste vollständig gedruckte thermoelektrische Generatoren sollen mit dieser Designmethode hergestellt und charakterisiert werden. Der Proof of Principle soll durch eine Beispielanwendung demonstriert werden.

Zusätzlich sollen thermoelektrischen Effekte in gedruckten thermoelektrischen Materialien simuliert und untersucht werden. Diese bestehen in der Regel aus einer Komposition unterschiedlicher Materialphasen, die die effektiven thermoelektrischen Eigenschaften des gedruckten Materials unterschiedlich beeinflussen. Aus den generierten Ergebnissen der Simulation können Design- und Formulierungsempfehlungen für die thermoelektrischen Drucktinten hergeleitet werden, um beispielsweise deren thermoelektrische Effizienz zu maximieren, oder aber die thermoelektrischen Eigenschaften nach Bedarf einzustellen. Dies soll als zusätzlicher Freiheitsgrad bei der Optimierung der TEGs dienen.

Gliederung

Diese Arbeit gliedert sich in acht Kapitel. Nach der Einleitung und Motivation in Kapitel 1, in der die Vorteile und mögliche Anwendungsfälle gedruckter thermoelektrischer Generatoren vorgestellt wurden, werden in Kapitel 2 die wichtigsten Grundlagen der Thermoelektrik im Detail erklärt und diskutiert. In Kapitel 3 wird anschließend der initiale Stand der Forschung und Technik von thermoelektrischen Materialien und Generatoren durch eine Aufbereitung der veröffentlichten Literatur dargelegt. Kapitel 4 bietet anschließend eine ausführliche Darlegung der Materialien und Methoden, die im Rahmen dieser Arbeit zur Herstellung und Charakterisierung von gedruckten thermoelektrischen Generatoren verwendet wurden. Insbesondere werden hier die Syntheserouten der thermoelektrischen Drucktinten, die verwendeten Druck- und Sinterprozesse sowie alle notwendigen Charakterisierungsmethoden im Detail beschrieben. In Kapitel 5 wurden anschließend die thermoelektrischen Eigenschaften von Kompositmaterialien mittels einer Random-Resistor-Network-Methode simuliert. Es wurde untersucht, wie die thermoelektrischen Eigenschaften durch Perkolationseffekte beeinflusst werden. Dies erlaubt Vorhersagen basierend auf der Komposition der Drucktinten und der Morphologie der gedruckten Schichten, woraus Designempfehlungen für druckbare thermoelektrische Materialien formuliert werden. Kapitel 6 präsentiert das Layoutdesign und die Herstellung vollständig gedruckter TEGs sowohl mit einer Origami gefalteten Bauteilarchitektur für Energy Harvesting und Anwendungen als Wearables als auch gedruckte TEGs mit einer planaren Bauteilarchitektur für Anwendungen der Abwärmerückgewinnung. Ebenso wird in diesem Kapitel die Skalierbarkeit und eine Beispielanwendung demonstriert. In Kapitel 7 werden schließlich Optimierungsmethoden zur Maximierung der Ausgangsleistung durchgeführt, um Bauteile zu designen, die an einer jeweiligen Anwendung angepasst sind. Zuletzt werden in Kapitel 8 alle Ergebnisse zusammengefasst und in einem Ausblick eingeordnet.

Kapitel 2

Grundlagen der Thermoelektrik

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der Thermoelektrik erläutert. Es werden zunächst die verschiedenen thermoelektrischen Effekte vorgestellt, die in thermoelektrischen Materialien und Generatoren eine fundamentale Rolle spielen. Die Gütezahl zT , welche aus den drei thermoelektrischen Materialeigenschaften berechnet wird, wird eingeführt und deren Bedeutung für die Effizienz der thermoelektrischen Energieumwandlung dargelegt. Es folgt eine Herleitung der thermoelektrischen Effekte anhand der theoretischen Betrachtung von Energiezuständen und Fermi-Dirac-Verteilungen innerhalb eines thermoelektrischen Kanals sowie die Ableitung der thermoelektrischen Materialeigenschaften mit einer Darstellung derer Interdependenzen. Ein alternatives Modell für den thermoelektrischen Ladungstransport in amorphen Material wird ebenfalls beschrieben. Anschließend werden die wichtigsten thermoelektrischen Bauteile, das Thermopaar und der thermoelektrische Generator vorgestellt, deren Aufbau und deren Funktionsweise durch ein Ersatzschaltbild dargestellt und seine charakteristischen Gleichungen beschrieben. Zuletzt wird die thermoelektrische Energieumwandlung in der Form von Generation elektrischer Energie und in der Form einer thermoelektrischen Wärmepumpe im Detail betrachtet.

2.1. Thermoelektrische Effekte

Zu den wichtigsten Effekten der Thermoelektrik gehören der Seebeck-Effekt, der Peltier-Effekt und der Thomson-Effekt. Der Seebeck-Effekt wurde bereits 1822 von Thomas Johann Seebeck erstmalig beschrieben. [9] Später entdeckte Jean Charles Athanase Peltier 1834 den Peltier-Effekt [37] und schließlich William Thomson (später Lord Kelvin genannt) 1851 den Thomson-Effekt [38].

Ein weiterer physikalischer Effekt der Strom-Wärme-Kopplung, der aber nicht zu den klassischen thermoelektrischen Effekten gehört, ist das Stromwärmegesetz oder Joule-Lenz-Gesetz, welches auch als Joulesche Wärme bezeichnet wird [39]. Die erwähnten Effekte werden nun im Folgenden beschrieben.

2.1.1. Seebeck-Effekt

Bringt man die Enden eines Leiters aus thermoelektrischem Material auf unterschiedliche Temperaturen T_h und T_c so entsteht zwischen diesen Enden eine elektrische Spannung U_{th} , häufig Thermospannung genannt. Diese ist proportional zur angelegten Temperaturdifferenz $\Delta T = T_h - T_c$ mit

$$V_{th} = -\alpha \cdot \Delta T, \quad (2.1)$$

wobei die Proportionalitätskonstante α als Seebeck-Koeffizient bezeichnet wird [40]. Die Thermospannung entsteht durch die Verschiebung von Ladungsträgern durch Thermodiffusion innerhalb des Materials von der heißen zur kalten Seite. Der Seebeck-Koeffizient ist dabei eine reine Materialeigenschaft, die von der elektronischen Struktur des Materials abhängt (siehe Abschnitt 2.2). Abhängig vom Typ der Majoritätsladungsträger kann der Seebeck-Koeffizient sowohl negativ ($\alpha < 0$), bei n-Typ Materialien, als auch positiv ($\alpha > 0$), bei p-Typ Materialien, sein.

Im Allgemeinen handelt es sich beim Seebeck-Koeffizienten um eine temperaturabhängige Materialeigenschaft $\alpha(T)$. In diesem Fall ergibt sich die Thermospannung über [40]

$$V_{th} = - \int_{T_c}^{T_h} \alpha(T) dT. \quad (2.2)$$

Für kleine ΔT wird die Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten jedoch in der Regel vernachlässigt.

2.1.2. Peltier-Effekt

Der Peltier-Effekt ist der Umkehreffekt des Seebeck-Effekts. Fließt ein Strom I durch einen thermoelektrischen Leiter, so erzeugt dieser in gleicher Richtung einen proportionalen Wärmestrom

$$\dot{Q}_\pi = \Pi \cdot I = \alpha T \cdot I, \quad (2.3)$$

mit

$$\Pi = \alpha T. \quad (2.4)$$

Π ist hierbei der Peltier-Koeffizient des Materials mit der Temperatur T [40]. Der induzierte Wärmestrom sorgt für eine Abkühlung des einen und eine Erwärmung des gegenüberliegenden Endes des Leiters.

2.1.3. Thomson-Effekt

Der Thomson-Effekt ist ein sekundärer thermoelektrischer Effekt, der in Materialien auftritt, die einen temperaturabhängigen Seebeck-Koeffizienten haben. Liegt an einem thermoelektrischen Leiter ein Temperaturgradient $\partial T/\partial x$ an und es fließt gleichzeitig ein Strom I , so wird je nach Richtung des Stroms Wärme im Inneren des Leiters erzeugt oder absorbiert. Diese Thomson-Wärme ergibt sich durch

$$\dot{Q}_\tau = I \cdot \tau \cdot \frac{\partial T}{\partial x} dx, \quad (2.5)$$

wobei $\tau = T \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial T}$ den Thompson-Koeffizienten darstellt [40]. Da der Thomson-Effekt im Vergleich zu Seebeck- und Peltier-Effekt sehr klein ist und nur bei starker Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten auftritt, wird dieser oftmals bei der Behandlung thermoelektrischer Bauteile vernachlässigt [8, 19, 20, 23, 40]. Diese Vereinfachung wird in dieser Arbeit ebenfalls durchgeführt.

2.1.4. Joulesche Wärme

Fliet ein Strom I durch einen Leiter mit einem elektrischen Widerstand R , so erwärmt sich dieser im Inneren gleichmäßig. Die dabei entstandene Wärmequelle generiert die Joulesche Wärme [39]

$$\dot{Q}_j = RI^2. \quad (2.6)$$

Diese Wärme fließt gleichmäßig zu den beiden Enden des Leiters, sodass jeder Kontakt eine thermische Leistung von $1/2 \cdot RI^2$ erhält. Die Joulesche Erwärmung ist im Gegensatz zu den thermoelektrischen Effekten irreversibel.

2.1.5. Thermoelektrische Materialeigenschaften und die Gütezahl zT

Neben des Seebeck-Koeffizienten α spielen in thermoelektrischen Materialien noch die elektrische Leitfähigkeit σ und die thermische Leitfähigkeit κ eine wesentliche Rolle für die thermoelektrischen Energieumwandlung. Die einheitslose Gütezahl

$$zT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T \quad (2.7)$$

ist dabei Maß für die thermoelektrische Leistungsfähigkeit eines Materials [41]. Der zT -Wert ist direkt mit der maximalen Effizienz gekoppelt, mit der ein Material thermische in elektrische Energie umwandeln kann. Diese berechnet sich aus dem zT -Wert nach der Formel [40]:

$$\eta_{\max} = \underbrace{\frac{T_h - T_c}{T_h}}_{\eta_c} \cdot \frac{\sqrt{1 + zT} - 1}{\sqrt{1 + zT} - T_c/T_h}. \quad (2.8)$$

Der linke Bruch stellt hierbei den Carnot-Wirkungsgrad η_c dar, welcher das theoretische thermodynamische Limit des thermoelektrischen Wirkungsgrad darstellt. η_{\max} ist monoton steigend mit zT und konvergiert nach η_c für $zT \rightarrow \infty$. Für die Herleitung von Gleichung 2.8 siehe Abschnitt 2.4.

Ein gutes thermoelektrisches Material zeichnet sich somit durch einen hohen Seebeck-Koeffizienten, eine hohe elektrische Leitfähigkeit und eine niedrige thermische Leitfähigkeit aus.

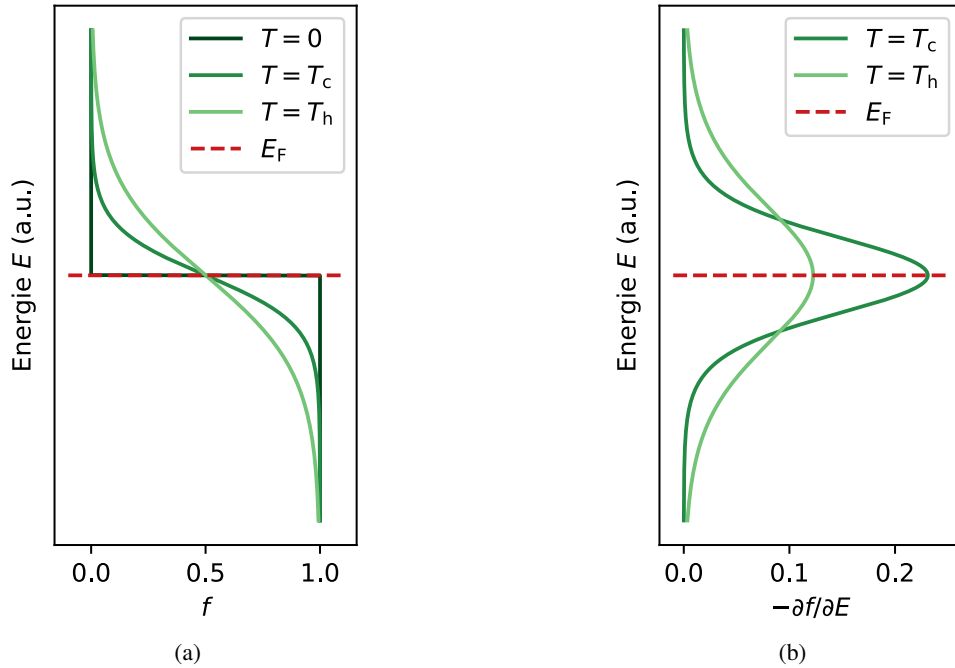


Abbildung 2.1.: Fermi-Dirac-Verteilung und Fermi-Fenster. (a) Fermi-Dirac-Verteilung f für $T = 0$ K, für eine niedrige Temperatur T_c und für eine hohe Temperatur T_h (b) Fermi-Fensterfunktion $-\partial f/\partial E$ für eine niedrige Temperatur T_c und für eine hohe Temperatur T_h . Das Fermi-Niveau E_F (auch elektrochemisches Potential) ist als rote gestrichelte Linie eingezeichnet.

Alternativ zum zT -Wert wird häufig auch der sogenannte Powerfactor $\alpha^2 \sigma$ als Leistungsbemessung eines Materials herangezogen.

2.2. Thermoelektrischer Ladungs- und Wärmetransport

Um ein tieferes Verständnis über die Funktionsweise der thermoelektrischen Prozesse zu gewinnen, ist es notwendig, den elektronischen Transport in einem thermoelektrischen Material und das energetische Verhalten dessen Ladungsträger zu betrachten. Hierzu haben Imry und Landauer einen Transportformalismus entwickelt [42], welcher später von Supriyo Datta [43] in einer Vorlesungssammlung anschaulich aufgearbeitet wurde. Dieser dient hier nun als einfache und intuitive Herleitung der thermoelektrischen Effekte und Materialeigenschaften.

Die Fermi-Dirac-Verteilungen f (Abbildung 2.1a) gibt die Besetzungswahrscheinlichkeit an, mit der ein Elektron einen energetischen Zustand in einem Festkörper besetzt. Sie kann mit der Formel

$$f(E, E_F, T) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}} \quad (2.9)$$

beschrieben werden [44]. T steht für die Temperatur und k_B für die Boltzmannkonstante. $E_F = E_{F0} - eV$ ist das Fermi-Niveau (auch elektrochemisches Potential genannt) und ergibt sich aus dem chemischen Potential E_{F0} des Materials im thermodynamischen Gleichgewicht abzüglich des elektrischen Potential eV . eV wird vom chemischen Potential abgezogen, da das elektronische Energiepotential und das elektrische Potential umgekehrte Vorzeichen haben. Ein Elektron mit der Ladung $-e$ ($e > 0$) wandert zum

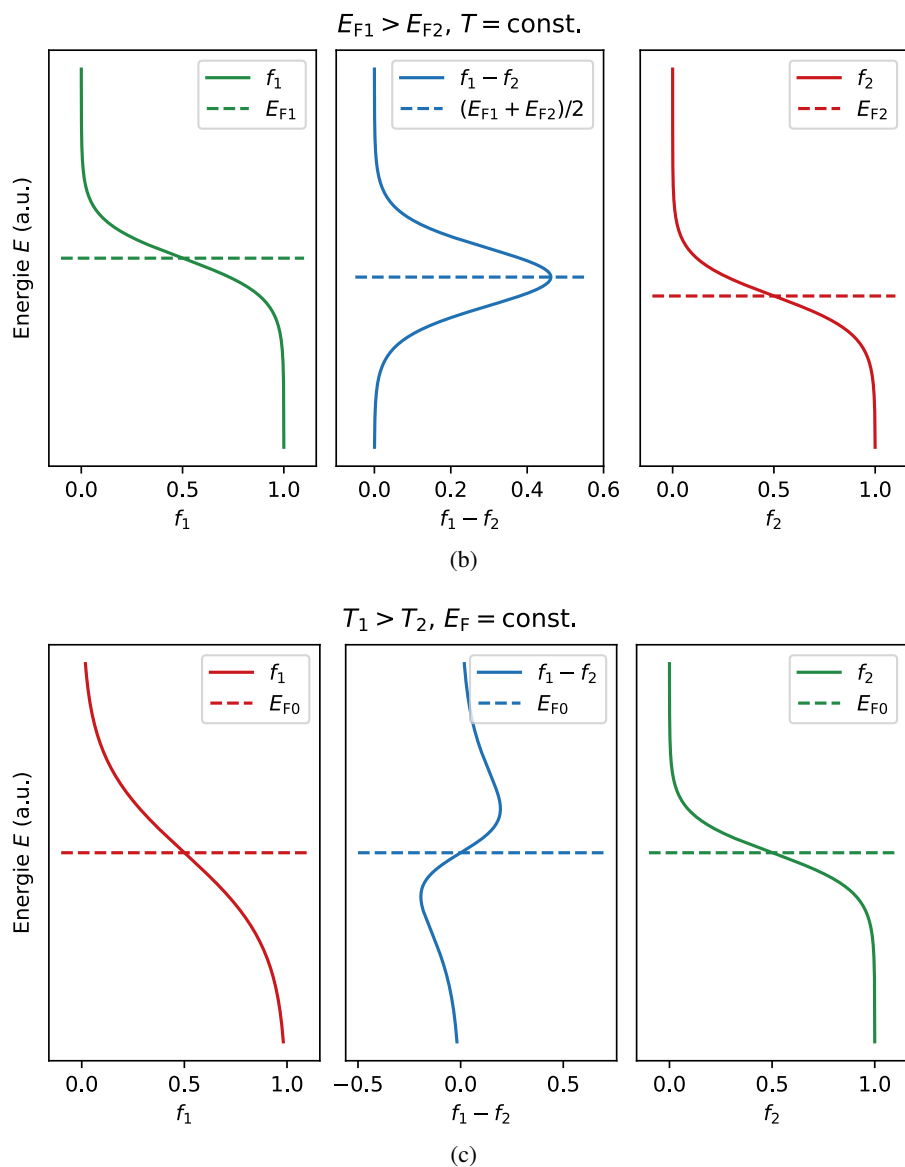
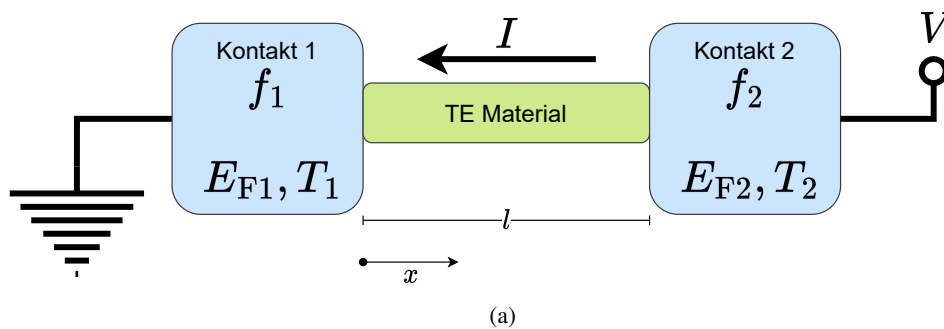


Abbildung 2.2.: Thermoelektrischer Transportkanal. (a) Schematische Darstellung eines thermoelektrischen Transportkanals der Länge l welcher an den Enden mit Kontakten 1 und 2 verbunden ist, die auf dem elektrochemischen Potential E_{F1} und E_{F2} sind und die Temperaturen T_1 und T_2 haben. Das elektrische Potential V liegt an Kontakt 2 an und Kontakt 1 ist das Nullpotential. Der elektrische Strom I fließt durch das Bauteil entweder durch eine angelegte elektrische Potentialdifferenz oder eine angelegte Temperaturdifferenz. (b) Fermi-Dirac-Verteilung der Kontakte bei einer angelegten elektrische Potentialdifferenz V . (c) Fermi-Dirac-Verteilungen der Kontakte bei einer angelegten Temperaturdifferenz $\Delta T = T_1 - T_0$. Durch $f_1 - f_2 \neq 0$ kommt es zu einem Unterschied in den Ladungsträgerkonzentrationen und einem Diffusionsstrom zwischen den Kontakten.

positivem Pol ein Energiepotential *herab*, aber ein elektrisches Potential *hinauf*. In diesem Abschnitt wird zur Vereinfachung deshalb, analog zu Ref. [43], die Elektronenpotentialdifferenz $V_e = -V$ definiert. Oberhalb des Fermi-Niveaus stehen negativ geladene Elektronen, unterhalb des Fermi-Niveaus positiv geladene Defektelektronen (Löcher) als Ladungsträger zur Verfügung.

Abbildung 2.1b zeigt die negative erste partielle Ableitung der Fermi-Dirac-Verteilung $-\partial f/\partial E$. Dieser Term ist eine weitere, wichtige Funktion zur Beschreibung von Ladungsträgertransport in Festkörpern. Die Ableitung ist nur in einem Bereich von einigen wenigen $k_B T$ um das Fermi-Niveau E_F ungleich null. Nur wenige Energieniveaus nahe am Fermi-Niveau, wenn $-\partial f/\partial E > 0$ ist, tragen zum Ladungsträgertransport bei. Dieser Energiebereich wird daher häufig als Fermi-Fenster (*engl.* „fermi window“) bezeichnet [45].

Abbildung 2.2a zeigt schematisch einen Transportkanal der Länge l aus thermoelektrischem Material, welcher von zwei Seiten kontaktiert wird. Der Ladungsträgertransport innerhalb des Kanals wird als elastisch, also ohne Energieverlust bzw. ohne die Entstehung von Joulescher Wärme angenommen. Der linke Kontakt 1 bei $x = 0$ hat das elektrochemische Potential E_{F1} und die Temperatur T_1 . Der rechte Kontakt 2 bei $x = l$ hat das elektrochemische Potential E_{F2} und die Temperatur T_2 . Für eine vereinfachte Darstellung der physikalischen Prozesse im Kanal wird im weiteren Verlauf dieses Abschnitts der Elektronenstrom $I_e = -I$ verwendet, wobei I die technische Stromrichtung ist.

Die Differenz in den Fermi-Dirac-Verteilungen $f_1 - f_2$ führt zu einem Unterschied der Ladungsträgerkonzentrationen an den Kontakten und somit zu einem Elektronenstrom

$$I_e = \frac{1}{e} \int G'(E)(f_1 - f_2)dE \quad (2.10)$$

innerhalb des Kanals. $G'(E)$ ist ein energieabhängiger differentieller Leitwert und Ausdruck für den Beitrag, den ein Energieniveau E am Gesamtleitwert des Kanals leistet. [43]

Eine Differenz in den Fermi-Dirac-Verteilungen $f_1 - f_0 \neq 0$ kann sowohl aufgrund einer Differenz in den elektrochemischen Potentialen $eV_e = E_{F1} - E_{F2}$ zwischen den Kontakten oder aber durch eine Temperaturdifferenz $\Delta T = T_1 - T_0$ erreicht werden. Im ersten Fall driften sowohl Elektronen als auch Löcher durch die unterschiedlichen Ladungen in unterschiedliche Richtung, da $f_1 - f_2 > 0$ für alle Energieniveaus gilt. Im zweiten Fall ist $f_1 - f_2 > 0$ für Energieniveaus oberhalb des Fermi-Niveaus und $f_1 - f_2 < 0$ für Energieniveaus unterhalb des Fermi-Niveaus, wodurch Elektronen und Löcher durch die unterschiedlichen Ladungen in die gleiche Richtung diffundieren. Im Folgenden werden diese zwei Szenarien detailliert dargelegt, um daraus die thermoelektrischen Eigenschaften des Kanals herzuleiten.

2.2.1. Elektrische Leitung

Wird an Kontakt 2 eine externe elektrische Potentialdifferenz V bei konstantem $T = T_0$ (Abbildung 2.2b) angelegt, so senkt sich das Fermi-Niveau E_{F2} um $-eV_e$ verglichen zu E_{F1} ab. Die Differenz $f_1 - f_2$ wird sowohl oberhalb als auch unterhalb des Fermi-Niveaus stets positiv, was bedeutet, dass alle Energieniveaus einen positiven Beitrag zum Strom liefern. In diesem Fall wandern oberhalb des Fermi-Niveaus Elektronen von Kontakt 1 zu Kontakt 2 das elektrochemische Potential herunter. Als analoges Konzept kann auch angenommen werden, dass Löcher unterhalb des Fermi-Niveaus aufgrund der umgekehrten Ladung in die entgegengesetzte Richtung von Kontakt 2 zu Kontakt 1 wandern. Im weiteren Schritt kann $f_1 - f_2$ für $eV_e \ll k_B T$ durch die Taylorentwicklung bis zur 1. Ordnung

$$f_1 - f_2 \approx \left(\frac{\partial f_0}{\partial E_F} \right) \underbrace{(E_{F1} - E_{F2})}_{=eV_e} = \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) eV_e \quad (2.11)$$

approximiert werden. [43] $f_0 = f(E, E_{F0}, T_0)$ ist die Fermi-Dirac-Verteilung des Kanals im thermodynamischen Gleichgewicht mit $E_{F0} = (E_{F1} + E_{F2})/2$. Für $eV_e \ll k_B T$ gilt jedoch $f_0 \approx f_1 \approx f_2$. Die Äquivalenz $\partial f_0 / \partial E_F = -\partial f_0 / \partial E$ ist leicht durch Betrachtung aus Gleichung 2.9 ableitbar.

Mit Gleichung 2.11 kann Gleichung 2.10 zu

$$I_e = \int G'(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \cdot V_e = G \cdot V_e \quad (2.12)$$

umgestellt werden. Somit gilt für den Leitwert G des Kanals

$$G = \int G'(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE. \quad (2.13)$$

Wie oben erwähnt wird hier deutlich, dass nur Energieniveaus, die innerhalb des Fermi-Fensters $-\partial f_0 / \partial E$ liegen, zum Stromtransport in erster Näherung beitragen. [43]

2.2.2. Seebeck-Effekt

Entsteht der Unterschied in den Fermi-Dirac-Verteilungen $f_1 - f_2 \neq 0$ durch eine Temperaturdifferenz $\Delta T = T_1 - T_2 > 0$ bei konstantem E_{F0} (Kurzschlussfall), so entsteht ein elektrischer Strom im Kanal durch die Thermodiffusion von Ladungsträgern von Kontakt 1 zu Kontakt 2 (Abbildung 2.2c). Die Differenzfunktion $f_1 - f_2$ hat in diesem Fall oberhalb und unterhalb des Fermi-Niveaus unterschiedliche Vorzeichen. Dies ist so zu interpretieren, dass Löcher und Elektronen einen gegensätzlichen Beitrag zum Gesamtstrom leisten. Dies liegt daran, dass sowohl Elektronen als auch Löcher vom heißeren Kontakt 1 zum kühleren Kontakt 2 diffundieren, aber unterschiedliche Ladungen tragen und sich somit gegenseitig aufheben. Die Richtung des resultierenden elektrischen Stroms hängt nunmehr von der Form von $G(E)$ ab und welche der Ladungsträger betragsmäßig überwiegen. Wäre $G'(E)$ perfekt symmetrisch um das Fermi-Niveau herum, würden sich die Beträge der Elektronen und der Löcher im Kanal genau aufheben und kein Strom würde fließen. Ähnlich zu Gleichung 2.11 kann $f_1 - f_2$ durch eine Taylorentwicklung linear approximiert werden durch [43]

$$f_1 - f_2 \approx \left(\frac{\partial f_0}{\partial T} \right) \underbrace{(T_1 - T_2)}_{=\Delta T} = \frac{(E - E_{F0})}{T} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \Delta T \quad (2.14)$$

mit

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} = \frac{(E - E_{F0})}{T} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right). \quad (2.15)$$

Eingesetzt in Gleichung 2.10 ergibt sich für den Strom

$$I_e = \frac{1}{e} \int G'(E) \frac{(E - E_{F0})}{T} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \cdot \Delta T = G_S \cdot \Delta T \quad (2.16)$$

mit dem Koeffizienten

$$G_S = \int G'(E) \frac{(E - E_{F0})}{eT} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE. \quad (2.17)$$

Durch Gleichung 2.16 erhält man einen Ausdruck für den Seebeck-Effekt, der eine angelegte Temperaturdifferenz mit einem elektrischen Strom koppelt. Der Gesamtstrom im Kanal ergibt sich dann nach [43] zu

$$I_e = G \cdot V_e + G_S \cdot \Delta T. \quad (2.18)$$

Um den Seebeck-Koeffizienten zu berechnen, muss das elektrische Potential im Leerlauf betrachtet werden. Wird in Gleichung 2.18 $I_e = 0$ gesetzt, erhält man einen Ausdruck für die Leerlaufspannung V bei angelegter Temperaturdifferenz ΔT durch:

$$0 = G \cdot V_e + G_S \cdot \Delta T \quad (2.19)$$

$$V_e = -V = -\underbrace{\frac{G_S}{G}}_{=\alpha} \cdot \Delta T. \quad (2.20)$$

Der Vergleich der Proportionalitätskonstante in Gleichung 2.20 mit Gleichung 2.1 ergibt mit Gleichung 2.13 und Gleichung 2.17 somit für den Seebeck-Koeffizienten [45]

$$\alpha = -\frac{G_S}{G} = -\frac{\int G'(E) \frac{(E - E_{F0})}{eT} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE}{\int G'(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE}. \quad (2.21)$$

Aus Gleichung 2.21 ist leicht zu erkennen, dass n-Typ Leiter $E - E_{F0} > 0$ einen negativen und p-Typ Leiter $E - E_{F0} < 0$ einen positiven Seebeck-Koeffizienten haben. Des Weiteren kann die Gesamtpotentialdifferenz über dem Kanal durch leichtes Umformen von Gleichung 2.18 zu

$$V_e = \frac{1}{G} \cdot I_e - \frac{G_S}{G} \cdot \Delta T = \frac{1}{G} \cdot I_e + \alpha \Delta T \quad (2.22)$$

bzw. als Summe des Ohmschen Gesetzes und des Seebeck-Effektes geschrieben werden. Der elektrische Strom I kann aus Gleichung 2.22 mit $I_e = -I$ und $V_e = -V$ zusammenfassend geschrieben werden als

$$I = G \cdot V + \alpha G \cdot \Delta T. \quad (2.23)$$

2.2.3. Peltier-Effekt und thermische Leitung

Fließt ein Elektronenstrom I_e gemäß Gleichung 2.18 transportieren jeder Ladungsträger auch Wärme durch den Kanal. Wandern die Ladungsträger von Kontakt 1 zu Kontakt 2, so wird an Kontakt 1 pro Ladung e die Energie $E - E_{F0}$ absorbiert und an Kontakt 2 dissipiert. Damit kann man den Ausdruck für den Wärmestrom durch die Erweiterung von Gleichung 2.12 um den Faktor $(E - E_{F0})/e$ herleiten [43]:

$$\dot{Q} = \int G'(E) \left(\frac{E - E_{F0}}{e} \right) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \cdot V_e + \int G'(E) \left(\frac{E - E_{F0}}{e} \right) \frac{(E - E_{F0})}{eT} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \cdot \Delta T$$
(2.24)

mit

$$G_P = \int G'(E) \frac{E - E_{F0}}{e} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE$$
(2.25)

und

$$G_Q = \int G'(E) \frac{(E - E_{F0})^2}{e^2 T} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE.$$
(2.26)

Eingesetzt ergibt sich

$$\dot{Q} = G_P \cdot V_e + G_Q \cdot \Delta T.$$
(2.27)

Beträgt die Potentialdifferenz $V_e = 0$ zwischen den Kontakten (Kurzschlussfall), so gilt

$$\dot{Q} |_{V_e=0} = G_Q \cdot \Delta T$$
(2.28)

und der thermische Leitwert K des Kanals beträgt

$$K |_{V_e=0} = G_Q.$$
(2.29)

Ersetzt man in Gleichung 2.27 nun V_e Gleichung 2.22 erhält man

$$\dot{Q} = G_P \cdot \left(\frac{1}{G} \cdot I_e - \frac{G_S}{G} \cdot \Delta T \right) + G_Q \cdot \Delta T = \frac{G_P}{G} \cdot I_e + \left(G_Q - \frac{G_S G_P}{G} \right) \cdot \Delta T.$$
(2.30)

Mit $\Delta T = 0$ erhalten wir aus Gleichung 2.30 einen Ausdruck für den Peltier-Effekt (siehe Gleichung 2.3)

$$\dot{Q} |_{\Delta T=0} = \frac{G_P}{G} \cdot I_e = -\frac{G_P}{G} \cdot I$$
(2.31)

mit dem Peltier-Koeffizienten

$$\Pi = -\frac{G_P}{G}.$$
(2.32)

Der Vergleich von Gleichung 2.25 und Gleichung 2.17 ergibt

$$G_P = G_S \cdot T$$
(2.33)

wodurch man mit Gleichung 2.21 und Gleichung 2.32 Gleichung 2.4

$$\Pi = \alpha T$$
(2.34)

erhält. Des Weiteren erhält man aus Gleichung 2.30 für den Leerlauf $I_e = 0$

$$\dot{Q} |_{I_e=0} = \left(G_Q - \frac{G_P G_S}{G} \right) \cdot \Delta T \quad (2.35)$$

den thermischen Leitwert des Kanals

$$K = G_Q - \frac{G_P G_S}{G}. \quad (2.36)$$

Der Gesamtwärmestrom ergibt sich somit aus Gleichung 2.30 als Summe des Peltier-Effekts und der Fourrierscher Wärmeleitung zu

$$\dot{Q} = \alpha T \cdot I + K \cdot \Delta T. \quad (2.37)$$

2.2.4. Ableitung der thermoelektrischen Materialeigenschaften

Die Gleichungen 2.23 und 2.37 können auch in geometrieunabhängiger differentieller Form ausgedrückt werden, um daraus die thermoelektrischen Materialeigenschaften abzuleiten. Insbesondere muss dafür die Annahme getroffen werden, dass die Kanallänge l deutlich größer ist als die mittlere freie Weglänge λ der Ladungsträger und diffuser Ladungsträgertransport vorherrscht. Ist $l < \lambda$ (bspw. in Nanostrukturen) muss ballistischer Transport angenommen werden (siehe hierzu Ref. [45]). Im Verlauf dieser Arbeit kann allerdings stets diffuser Transport vorausgesetzt werden. Des Weiteren wird angenommen, dass es sich um einen dreidimensionalen Kanal mit der Querschnittsfläche A handelt. Damit kann die Stromdichte mit $J = I/A$ und die Wärmestromdichte mit $\dot{q} = \dot{Q}/A$ bestimmt werden. Die Potentialdifferenz V steigt linear über den Kanal an, sodass für das elektrische Feld $\mathcal{E} = V/l = dV/dx$ gilt. Das positive Vorzeichen des E-Feldes ergibt sich aus der Vorzeichenkonvention für den Stromfluss und Elektronenladung. Für den Temperaturgradienten gilt dafür $\nabla T = -\Delta T/l = -dT/dx$. Des Weiteren wird anstatt $G(E)$ die energieabhängige differentielle Leitfähigkeit $\tilde{\sigma}(E)$ verwendet [43]. Gleichung 2.23 kann somit als derivative Form ausgedrückt werden und wir erhalten die Stromdichte J durch

$$J = \int \tilde{\sigma}(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \cdot \mathcal{E} - \int \tilde{\sigma}(E) \frac{(E - E_{F0})}{eT} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \cdot \nabla T \quad (2.38)$$

wodurch sich der Ausdruck für die elektrische Leitfähigkeit [46]

$$\sigma = \int \tilde{\sigma}(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \quad (2.39)$$

und für den Seebeck-Koeffizienten via Vergleich mit Gleichung 2.21

$$\alpha = -\frac{1}{\sigma} \int \tilde{\sigma}(E) \frac{(E - E_{F0})}{eT} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE. \quad (2.40)$$

ergibt [46, 47]. Die elektrische Stromdichte ergibt demnach analog zu Gleichung 2.23 aus Summe des Driftstroms (Ohmsches Gesetz) und Seebeck-Effekts zu

$$J = \underbrace{\sigma \cdot \mathcal{E}}_{\text{Ohm'sches Gesetz}} - \underbrace{\sigma \alpha \cdot \nabla T}_{\text{Seebeck-Effekt}} \quad (2.41)$$

Während σ und α rein elektronische Materialeigenschaften sind, bildet sich die thermische Leitfähigkeit κ sich aus der Summe der thermischen Leitfähigkeit des Atomgitters κ_L , hervorgerufen durch Wärmetransport über Phononen im Gitter, und der elektronischen thermischen Leitfähigkeit durch den Wärm-

transport über Elektronen κ_e . Für κ_e kann über die Analogie mit Gleichung 2.36 der Ausdruck

$$\kappa_e = \kappa_0 - \sigma \alpha^2 T \quad (2.42)$$

abgeleitet werden. Wobei für κ_0 gilt

$$\kappa_0 = \int \tilde{\sigma}(E) \frac{(E - E_{F0})^2}{e^2 T} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \quad (2.43)$$

was über die Analogie zu Gleichung 2.26 erhalten werden kann. Insgesamt ergibt sich für die thermische Leitfähigkeit

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_e. \quad (2.44)$$

Die Wärmestromdichte \dot{q} ergibt analog zu Gleichung 2.37 durch den Peltier-Effekt und Wärmeleitung (Fouriersches Gesetz).

$$\dot{q} = \underbrace{\alpha T \cdot J}_{\text{Peltier-Effekt}} - \underbrace{\kappa \cdot \nabla T}_{\text{Fouriersches Gesetz}} \quad (2.45)$$

Setzt man Gleichung 2.41 in Gleichung 2.45 ein, so kann man die beiden Stromdichten als Matrixsystem

$$\begin{bmatrix} J \\ \dot{q} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma & \sigma \alpha \\ \sigma \alpha T & \sigma \alpha^2 T + \kappa \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{E} \\ -\nabla T \end{bmatrix} \quad (2.46)$$

in Abhängigkeit des E-Feldes und Temperaturgradienten ausgedrückt werden. [40]

2.2.5. Phononentransport

Die thermischen Leitfähigkeit κ_L des Gitters entsteht durch den Transport von Phononen im Kristall. [48] Mit dem Debye-Modell kann die thermische Leitfähigkeit über die Gleichung

$$\kappa_L = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 T^3 \int_0^{\theta_D/T} \tau(x) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.47)$$

ausgedrückt werden [49]. Hierbei ist

$$\theta_D = \hbar \omega_D / k_B \quad (2.48)$$

die Debye-Temperatur mit der Debye-Frequenz ω_D [49]. Die Debye-Frequenz ist die Maximalfrequenz, bis zu der Phononen existieren. v ist die Schallgeschwindigkeit innerhalb des Materials. Die Integrationsvariable x kann des Weiteren mit $x = \hbar \omega / k_B T$ über die Phononenfrequenz ω ausgedrückt werden. \hbar ist das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum. Die wichtigste Größe in Gleichung 2.47 ist die Relaxationszeit der Phononen $\tau(x)$. Sie ergibt sich aus der Summe zahlreicher Streuungseffekte innerhalb des Festkörpers. Zu den wichtigsten Streumechanismen gehört der Umklappprozess, bei dem zwei Phononen miteinander streuen. Die Relaxationszeit τ_U ergibt sich dabei zu

$$\frac{1}{\tau_U} = \frac{\hbar \gamma^2}{M v^2 \theta_D} \omega^2 T \exp\left(-\frac{\theta_D}{3T}\right). \quad (2.49)$$

γ ist hierbei der Grüneisen-Parameter des Materials und M die mittlere Atommasse des Gitters [50].

Hinzu kommt die Streuung an Punktdefekten, deren Relaxationszeit τ_{PD} über die Formel

$$\frac{1}{\tau_{\text{PD}}} = \frac{V}{4\pi v^3} \omega^4 \sum_i f_i \left(\frac{\bar{m} - m_i}{\bar{m}} \right)^2 \quad (2.50)$$

berechnet werden kann [51, 52]. Die relevanten Größen in Gleichung 2.50 sind das Volumen pro Atom V , der Anteil f_i an Atomen mit der Masse m_i und die mittlere Atommasse \bar{m} .

Die Elektronen-Phononen-Streuung hat den Streuparameter

$$\frac{1}{\tau_{\text{pe}}} = \frac{E_{\text{def}}^2 m^{*2} \omega}{2\pi \hbar^3 \rho v_l} \quad (2.51)$$

wobei E_{def} das Deformationspotential, ρ die Dichte des Festkörpers und v_l die longitudinale Komponente der Gruppengeschwindigkeit der akustischen Phononen sind [53].

An den Korngrenzen im Festkörper finden ebenfalls Streuprozesse statt. Die Relaxationszeit τ_{B} ergibt sich dabei mit der Schallgeschwindigkeit im Kristall v und der Durchmesser der Kristallkörner d zu [8]:

$$\frac{1}{\tau_{\text{B}}} = \frac{v}{d}. \quad (2.52)$$

Weitere Quellen von Streuprozessen sind beispielsweise noch Versetzungen im Kristallgitter [54].

Die Gesamtrelaxationszeit kann über die Summe der reziproken Relaxationszeiten der einzelnen Streuprozesse mit

$$\frac{1}{\tau(x)} = \sum_i \frac{1}{\tau_i(x)} \quad (2.53)$$

erhalten werden [45].

2.2.6. Die Transportfunktion $\tilde{\sigma}(E)$

Die energieabhängige Leitfähigkeit $\tilde{\sigma}(E)$ aus Unterabschnitt 2.2.4 wird in der Literatur oft auch als Transportfunktion eines Materials bezeichnet. Im klassischen dreidimensionalen kristallinen Festkörper mit diffusem Ladungsträgertransport kann sie im Allgemeinen durch

$$\tilde{\sigma}(E) = \frac{1}{3} e^2 v(E)^2 \tau(E) g(E) \quad (2.54)$$

ausgedrückt werden [46, 47, 55, 56]. $g(E)$ ist die Zustandsdichte des Materials, die beschreibt, welche Energieniveaus erlaubte Zustände für Ladungsträger zur Verfügung stellen, $v(E)$ ist die mittlere Ladungsträgergeschwindigkeit und $\tau(E)$ ist die Lebensdauer der Ladungsträger im Kanal.

Mit der Gleichung

$$D_{\text{n,p}} = \frac{v(E)^2 \tau(E)}{3} \quad (2.55)$$

kann $\tilde{\sigma}(E)$ auch als Funktion der Diffusionskonstanten D_{n} für Elektronen und D_{p} für Löcher ausgedrückt werden [43]. Des Weiteren gilt für Elektronen oberhalb des Fermi-Niveaus die Diffusionskonstante

$$D_{\text{n}}(E) = \frac{k_{\text{B}} T}{e} \mu_{\text{n}}(E) \quad (2.56)$$

und für Löcher unterhalb des Fermi-Niveaus die Diffusionskonstante

$$D_p(E) = \frac{k_B T}{e} \mu_p(E). \quad (2.57)$$

$\mu_n(E)$ und $\mu_p(E)$ stellen die Ladungsträgermobilitäten der Elektronen und Löcher dar [57]. Für parabolische Bänder sind die Ladungsträgermobilitäten konstant und können als Funktion der effektiven Massen $m_{n,p}^*$ mit

$$\mu_{n,p} = \frac{e\tau}{m_{n,p}^*} \quad (2.58)$$

ausgedrückt werden [45, 57].

Damit ergibt sich für dreidimensionale kristalline Festkörper [46, 55, 56]

$$\tilde{\sigma}(E) = e^2 D_{n,p} g(E) = k_B T e \mu_{n,p} \cdot g(E). \quad (2.59)$$

Die Form der Zustandsdichte $g(E)$ innerhalb des Fermi-Fensters $-\partial f/\partial E$ bestimmt maßgeblich den Typ der Majoritätsladungsträger, was wiederum die thermoelektrischen Materialeigenschaften bestimmt. In einem dreidimensionalen Festkörper mit parabolischen Bändern kann die Zustandsdichte mit

$$g(E) = \frac{4\pi (2m_{n,p}^*)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}}{h^3} \quad (2.60)$$

beschrieben werden, wobei h das Plancksche Wirkungsquantum darstellt [44]. Abbildung 2.3 zeigt schematisch das Fermi-Fenster $-\partial f/\partial E$ und die Transportfunktion $\tilde{\sigma}(E)$ für einen n-Typ Halbleiter und einen p-Typ Halbleiter mit parabolischen Bändern sowie das Produkt der beiden Funktionen, welches aufzeigt, welche Energieniveaus im Halbleiter zum Ladungstransport beitragen. Sind oberhalb des Fermi-Niveaus mehr freie Zustände als unterhalb, so sind die Majoritätsladungsträger Elektronen und das Material n-Typ mit einem negativen Seebeck-Koeffizienten. Sind unterhalb des Fermi-Niveaus mehr freie Zustände als oberhalb, so sind die Majoritätsladungsträger Löcher und das Material p-Typ mit einem positiven Seebeck-Koeffizienten.

2.2.7. Interdependenzen der thermoelektrischen Größen und Optimierung des zT-Werts

Da die thermoelektrischen Materialeigenschaften σ , α und κ (genauer genommen κ_e) alle drei maßgeblich von der gleichen Transportfunktion $\tilde{\sigma}(E)$ abhängig sind, liegt es nahe, dass σ , α und κ_e starke Interdependenzen haben [58]. Dies ist insbesondere bei der Entwicklung effizienter thermoelektrischer Materialien von großer Bedeutung, bei der versucht wird, den zT-Wert des Materials zu maximieren. Ein kurzer Rückblick auf Gleichung 2.7 macht deutlich, dass sich ein hoher zT-Wert durch einen hohen Seebeck-Koeffizienten α bei gleichzeitiger hoher elektrischer Leitfähigkeit σ und niedriger thermischer Leitfähigkeit κ ergibt. Aus Gleichung 2.40 ist jedoch direkt ersichtlich, dass α und σ invers korreliert zueinander sind. Um die Interdependenzen der thermoelektrischen Größen vollständig zu beschreiben, kann das Single Parabolic Band (SPB) Modell verwendet werden [56, 59–61]. Hierbei wird die Bandstruktur durch ein einzelnes parabolisches Band angenähert. Mithilfe des Fermi-Dirac-Integrals [8, 61]

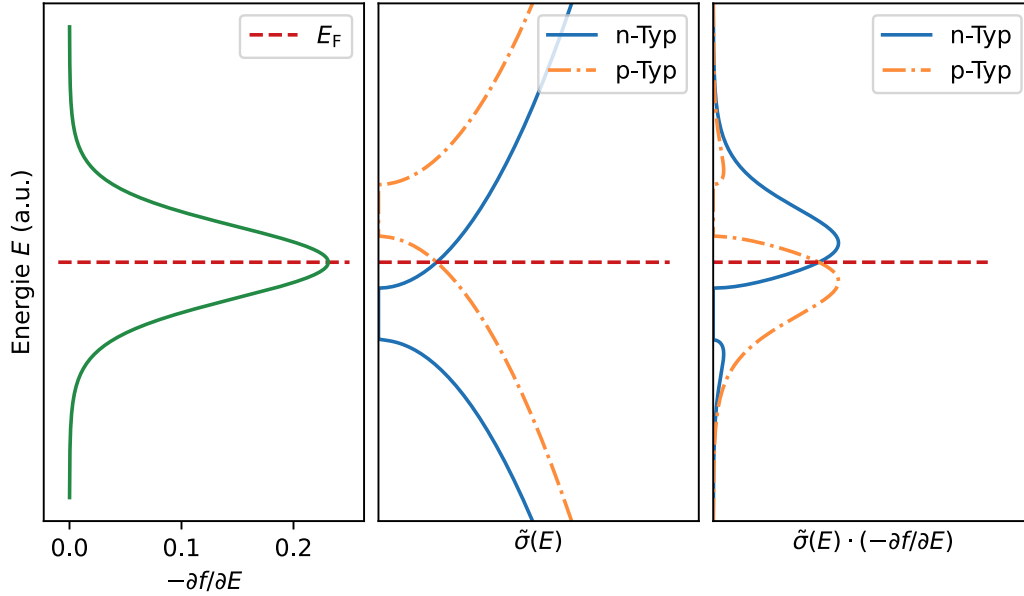


Abbildung 2.3.: Fermi-Fensterfunktion $-\partial f/\partial E$ und die Transportfunktion $\tilde{\sigma}(E)$ für einen n-Typ und einen p-Typ Halbleiter mit parabolischen Bändern sowie das Produkt der beiden Funktionen. Das Fermi-Niveau E_F (auch elektrochemisches Potential) ist als rote gestrichelte Linie eingezeichnet. Die relative Lage des Fermi-Niveaus bzw. des Fermi-Fensters bestimmt, welche Energieniveaus zum Transport beitragen und somit den Typ der Majoritätsladungsträger.

$$F_j(\varepsilon) = \int_0^{\infty} \varepsilon^j f_0(\varepsilon, \varepsilon_F) d\varepsilon = \int_0^{\infty} f_0(E) \frac{\varepsilon^j}{1 + \exp(\varepsilon - \varepsilon_F)} d\varepsilon \quad (2.61)$$

bei dem $\varepsilon = \frac{E - E_c}{k_B T}$ und $\varepsilon_F = \frac{E_c - E_F}{k_B T}$ die reduzierte Energie und das reduzierte Fermi-Niveau sind, kann dann der Seebeck-Koeffizient aus Gleichung 2.21

auch mit

$$\alpha = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{2F_1}{F_0} - \varepsilon \right) \quad (2.62)$$

ausgedrückt werden. E_c ist hierbei das Energieniveau der Leistungsbandkante. Des Weiteren kann man mithilfe des Fermi-Dirac-Integrals die Ladungsträgerkonzentration über

$$n = 4\pi \left(\frac{2m^* k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} F_{\frac{1}{2}}, \quad (2.63)$$

die Lorenz-Zahl über

$$L = \frac{k_B^2}{e^2} \frac{3F_0 F_2 - 4F_1^2}{F_0^2} \quad (2.64)$$

und die Hall-Mobilität über

$$\mu_H = \mu_0 \frac{F_{-\frac{1}{2}}}{F_0} \quad (2.65)$$

berechnen [61]. μ_0 ist hierbei die maximale Mobilität der Ladungsträger. Mit dem Hall-Faktor

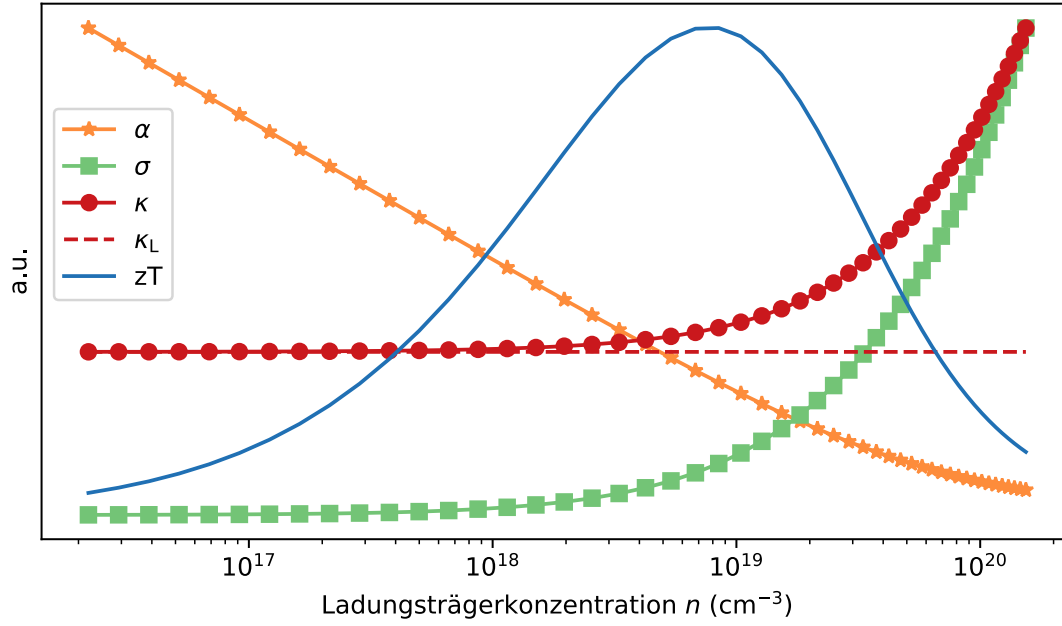


Abbildung 2.4.: Thermoelektrische Größen (Seebeck-Koeffizient α , elektrische Leitfähigkeit σ , thermische Leitfähigkeit κ mit Gitterleitfähigkeit κ_L und Gütezahl zT) in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration eines Materials. Die Gütezahl zT bildet ein Optimum für hochdotierte Halbleiter.

$$r_H = \frac{3}{2} F_{\frac{1}{2}} \frac{F_{-\frac{1}{2}}}{2F_0^2} \quad (2.66)$$

kann zusätzlich die Hall-Ladungsträgerkonzentration $n_H = n/r_H$ bestimmt werden. Über das Drude-Modell [44] kann dann die elektrische Leitfähigkeit aus n_H und μ_H mit

$$\sigma = e\mu_H \cdot n_H \quad (2.67)$$

ausgedrückt werden. Des Weiteren sind die elektrische Leitfähigkeit mit der elektronischen thermischen Leitfähigkeit κ_e über das Wiedemann-Franz-Gesetz

$$\kappa_e = LT \cdot \sigma \quad (2.68)$$

mit der Lorenz-Zahl L linear miteinander gekoppelt.

Während also α mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration n sinkt, steigen σ und κ mit ihr linear (Abbildung 2.4). Der resultierende zT -Wert hat ein Maximum bei etwa 10^{25} m^{-3} , welche der Ladungsträgerkonzentration von hochdotierten degenerierten Halbleitern entspricht.

Für diese Materialklassen kann der Seebeck-Koeffizient auch über die Mott-Formel

$$\alpha = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} k_B T \left[\frac{d(\ln \tilde{\sigma}(E))}{dE} \right]_{E=E_F} = \frac{8\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{eh^2} m^* \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.69)$$

in Abhängigkeit von n ausgedrückt werden [46][60]. Zuletzt kann nach Kim et al. [62] der Zusammen-

hang zwischen der Lorenz-Zahl L und dem Seebeck-Koeffizienten über

$$L = 1,5 + \exp\left(-\frac{|\alpha|}{116}\right) \quad (2.70)$$

approximiert werden. Der Wert für L wird dabei in $10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ und der Wert für α in $\mu\text{V}/\text{K}$ in Gleichung 2.70 angegeben.

2.2.8. Thermoelektrischer Ladungstransport in amorphen Materialien

Die Ausführungen bis hier her beschreiben den klassischen thermoelektrischen Ladungs- und Wärmetransport in kristallinen Festkörpern. Für gedruckte thermoelektrische Materialien müssen in manchen Fällen zusätzlich auch amorphe Materialsysteme berücksichtigt werden. Der Hauptunterschied des Ladungstransports in amorphen Materialien gegenüber dem in kristallinen Festkörpern ist, dass die Ladungsträger nicht über den Festkörper delokalisiert, sondern ganz oder teilweise lokalisiert sind. In diesem Fall gibt es eine definierte Energiekante E_t (auch Transport- oder Mobilitätskante genannt), oberhalb derer der Ladungsträgertransport durch einen thermisch aktivierten Hopping-Mechanismus stattfindet. Ladungsträger unterhalb von E_t sind lokalisiert und tragen nicht zum Ladungsträgertransport bei [63]. Je nach Materialsystem werden in der Literatur alternative Modelle für die thermoelektrischen Eigenschaften, bzw. die Transportfunktion $\tilde{\sigma}(E)$ aufgestellt. Nevill Francis Mott und Edward A. Davis haben für amorphe Festkörper ein Modell entwickelt, welches die elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Energiedifferenz zwischen Fermi-Niveau und der Transportkante beschreibt [46]. Dabei gilt:

$$\sigma = \sigma_{\min} \exp\left(-\frac{E_t - E_F}{k_B T}\right). \quad (2.71)$$

σ_{\min} ist hierbei die elektrische Leitfähigkeit an der Transportkante. Auch der Seebeck-Koeffizient kann mit $E_t - E_F$ über

$$\frac{k_B}{e} \left(\frac{E_t - E_F}{k_B T} + 1 \right) \quad (2.72)$$

ausgedrückt werden. Kang und Snyder erweiterten Mott's Modell mit Transportkante zur Modellierung leitfähiger Polymere [47]. Das Kang-Snyder-Modell beschreibt dabei die Transportfunktion $\tilde{\sigma}(E)$ mit

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}(E) &= \tilde{\sigma}_{E0}(T) \cdot \left(\frac{E_t - E_F}{k_B T} \right)^s && \text{für } E_t - E_F > 0 \\ \tilde{\sigma}(E) &= 0 && \text{für } E_t - E_F < 0 \end{aligned} \quad (2.73)$$

wobei der Exponent s als Transportparameter eingeführt wurde, mit dem die Materialklasse beschrieben wird. Für leitfähige Polymere wird im Allgemeinen $s = 3$ verwendet, während $s = 1$ Metalle und kristalline Halbleiter beschreiben kann. $\tilde{\sigma}_{E0}(T)$ beschreibt den energieunabhängigen, aber temperaturabhängigen Teil der Transportfunktion.

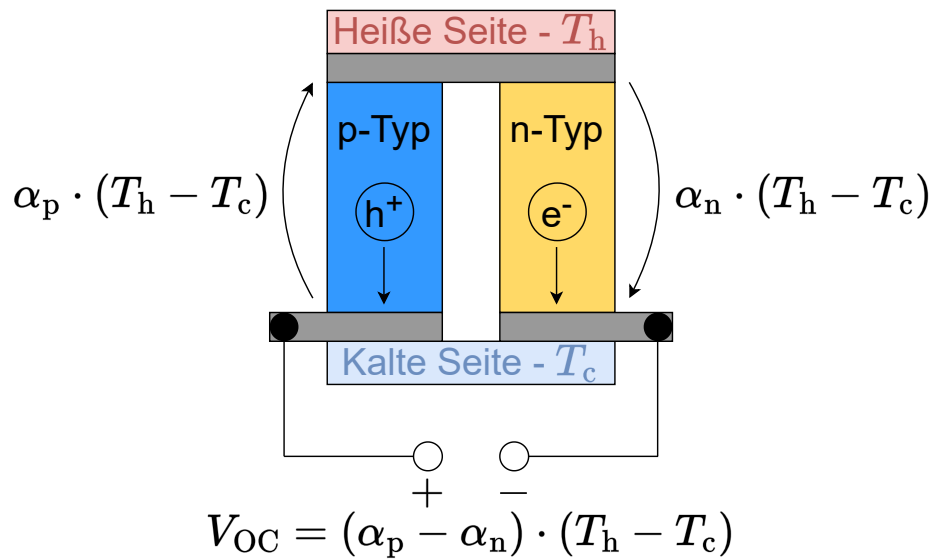


Abbildung 2.5.: Schematische Zeichnung eines klassischen Thermopaars aus n-Typ und p-Typ Elementen, welche thermisch parallel und elektrisch in Serie geschaltet sind. Eine angelegte Temperaturdifferenz $T_h - T_c$ generiert eine Leerlaufspannung V_{oc} [52].

2.3. Thermoelektrische Bauteile

2.3.1. Das Thermopaar

Das einfachste thermoelektrische Bauteil ist ein Thermopaar (Abbildung 2.5), welches aus zwei Thermo-elementen (auch Thermoschenkel genannt) besteht, von denen eines aus einem n-Typ Material ($\alpha_n < 0$) und das andere ein p-Typ Material ($\alpha_p > 0$) besteht [52]. Die Elemente sind an nur einer Seite elektrisch verbunden und in einer Hufeisenform angeordnet. Bringt man die Oberseite des Thermopaars auf eine heiße Temperatur T_h und die Unterseite auf eine kalte Temperatur T_c ergibt sich eine thermische Parallelschaltung und elektrischer Serienschaltung der Thermo-elemente. Die entstehenden Thermospannungen in den Schenkeln haben aufgrund der unterschiedlichen Vorzeichen der Seebeck-Koeffizienten eine unterschiedliche Richtung. Durch die hufeisenförmige Serienschaltung addieren sich die generierten Thermospannungen und am Ausgang des Thermopaars kann die Leerlaufspannung

$$V_{oc} = (\alpha_p - \alpha_n) \cdot (T_h - T_c) = (\alpha_p - \alpha_n) \cdot \Delta T \quad (2.74)$$

abgegriffen werden. Der Vorteil eines Thermopaars ist, dass die Kontakte zum Abgreifen der Spannung auf gleicher Temperatur sind. Anders würde die Leerlaufspannung noch um den Seebeck-Effekt in den des Rückkontaktes reduziert werden.

Ähnlich wie bei einem thermoelektrischen Material kann man für Thermopaare einen effektiven ZT-Wert (bei Bauteilen unterschieden durch den Großbuchstaben „Z“) als einheitslose Gütezahl definiert werden.

Analog zu Gleichung 2.7 kann der effektive ZT-Wert eines Thermopaars berechnet werden durch [23]:

$$ZT = \frac{\left(\frac{V_{oc}}{\Delta T}\right)^2}{KR} T_m = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{KR} T_m. \quad (2.75)$$

Hierbei ist $T_m = (T_h + T_c)/2$ die mittlere Temperatur, K der thermische Leitwert und R der elektrische Widerstand des Thermopaars. K ergibt sich aus der Parallelschaltung der einzelnen thermischen Leitwerte zu

$$K = K_p + K_n = \kappa_p \cdot \frac{A_p}{l_p} + \kappa_n \cdot \frac{A_n}{l_n} \quad (2.76)$$

und R ergibt sich aus der Reihenschaltung der einzelnen elektrischen Widerstände zu

$$R = R_p + R_n = \frac{1}{\sigma_p} \cdot \frac{l_p}{A_p} + \frac{1}{\sigma_n} \cdot \frac{l_n}{A_n}. \quad (2.77)$$

σ_n und σ_p sind elektrischen Leitfähigkeiten, κ_n und κ_p thermischen Leitfähigkeiten des n- und p-Typ Materials. Des Weiteren sind l_n und l_p die Längen der Thermoelemente und A_n und A_p deren Querschnittsflächen. Anders als bei der Gütezahl des Materials ist die effektive Gütezahl des Bauteils abhängig von der Geometrie der Thermoschenkel. Daher kann der ZT-Wert noch zusätzlich über die geometrische Bedingung

$$\frac{l_p A_n}{l_n A_p} = \sqrt{\frac{\sigma_p \kappa_p}{\kappa_n \sigma_n}} \quad (2.78)$$

zu

$$ZT_{\max} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{\left(\sqrt{\frac{\kappa_p}{\sigma_p}} + \sqrt{\frac{\kappa_n}{\sigma_n}}\right)^2} T_m \quad (2.79)$$

maximiert werden [52].

2.3.2. Der klassische thermoelektrischer Generator

Seebeck-Koeffizienten liegen in der Größenordnung von nur einigen 10-100 $\mu\text{V/K}$ [64]. In einem klassischen thermoelektrischen Generator (Abbildung 2.6a) werden daher zahlreiche Thermopaare mäanderförmig zusammengeschaltet (siehe Abbildung 2.6b), wodurch ebenfalls alle Elemente elektrisch in Serie und thermisch parallel geschaltet werden [65]. Eine Erhöhung der Anzahl der Thermopaare hat den Vorteil, dass der TEG bei gleicher Temperaturdifferenz deutlich höhere die Ausgangsspannung bis in den Millivolt- bis Voltbereich erreicht, wodurch die umgewandelte elektrische Energie effizienter in angeschlossenen Energiespeichern und elektronischen Verbraucherschaltungen genutzt werden kann. Beispielsweise haben Power-Management-Systeme, wie sie im Energy Harvesting Bereich zum Einsatz kommen, eine deutlich bessere Effizienz bei höheren Spannungen [66].

Gängigerweise werden, zur gleichmäßigen Verteilung des Wärmeflusses, an der Oberseite und Unterseite der Thermoelemente häufig Keramikplättchen angebracht, die eine hohe thermische Leitfähigkeit haben, aber elektrisch isolierend sind [67]. Dementsprechend haben bei den meisten TEGs die Thermoelemente alle die gleiche Länge. Es gilt also $l_n = l_p = l$.

Die Ausgangsspannung eines TEGs ergibt sich damit analog zu Gleichung 2.74, skaliert mit der Anzahl der Thermopaare n zu

$$V_{\text{oc}} = n \cdot (\alpha_p - \alpha_n) \cdot \Delta T. \quad (2.80)$$

Der thermische Leitwert und der elektrische Widerstand werden, verglichen mit den Gleichungen 2.76 und 2.77, auch einfach mit n skaliert und $l_n = l_p = l$ eingesetzt. Somit ergibt sich

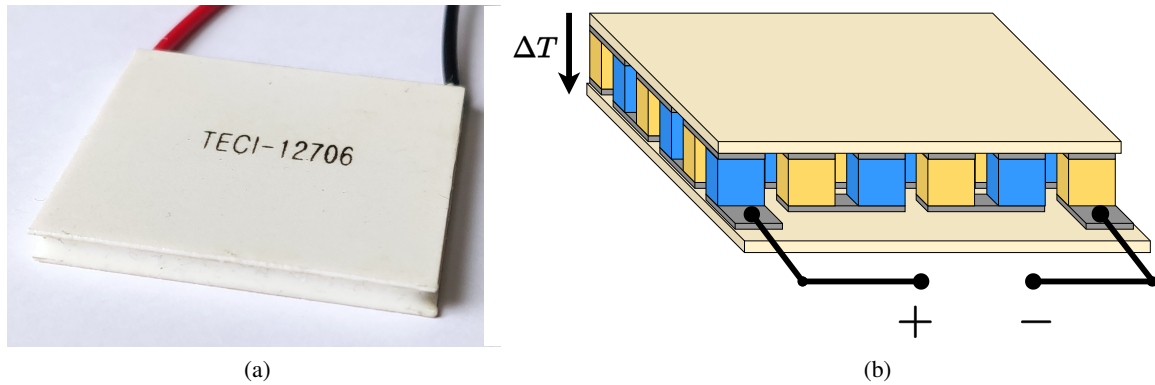


Abbildung 2.6.: Der klassische TEG. (a) Abbildung eines klassischen TEGs, wie er üblicherweise als Peltierelement hergestellt und verwendet wird. (b) Schematische Zeichnung der internen Struktur eines klassischen thermoelektrischen Generators mit vielen zusammenschalteten Thermopaaren.

$$K = n \cdot (K_p + K_n) = \frac{n}{l} \cdot (\kappa_p A_p + \kappa_n A_n) \quad (2.81)$$

und

$$R = n \cdot (R_p + R_n) = n \cdot l \cdot \left(\frac{1}{\sigma_p A_p} + \frac{1}{\sigma_n A_n} \right). \quad (2.82)$$

Die effektive Gütezahl ZT eines TEGs ergibt sich dann analog zu Gleichung 2.75 zu

$$ZT = \frac{\left(\frac{V_{oc}}{\Delta T}\right)^2}{KR} T_m = \frac{n^2 (\alpha_p - \alpha_n)^2}{KR} T_m. \quad (2.83)$$

Es ist jedoch zu beachten, dass der effektive ZT -Wert eines TEGs unabhängig von der Anzahl der Thermopaare n ist. Zwar ist der Zähler aus Gleichung 2.83 proportional n^2 , jedoch sind sowohl R als auch K ebenfalls proportional zu n . Aus diesem Grund hebt sich der Einfluss von n auf ZT aus Zähler und Nenner auf. Aufgrund von $l_n = l_p = l$ vereinfacht sich die geometrische Bedingung aus Gleichung 2.78 zu

$$\frac{A_n}{A_p} = \sqrt{\frac{\sigma_p \kappa_p}{\kappa_n \sigma_n}}. \quad (2.84)$$

ZT_{max} aus Gleichung 2.79 ist somit nur noch über das Einstellen des Querschnittflächenverhältnisses der Thermoschenkel erreichbar.

Für eine Bauteiloptimierung ist es oftmals nützlich, einem TEG auch effektive thermoelektrische Eigenschaften zuzuschreiben. Diese ergeben sich durch die folgenden Gleichungen

$$\alpha = \frac{V_{oc}}{\Delta T} \stackrel{2.80}{=} n \cdot (\alpha_p - \alpha_n), \quad (2.85)$$

$$\kappa = K \cdot \frac{l}{A} \stackrel{2.81}{=} \frac{n}{A} \cdot (\kappa_p A_p + \kappa_n A_n), \quad (2.86)$$

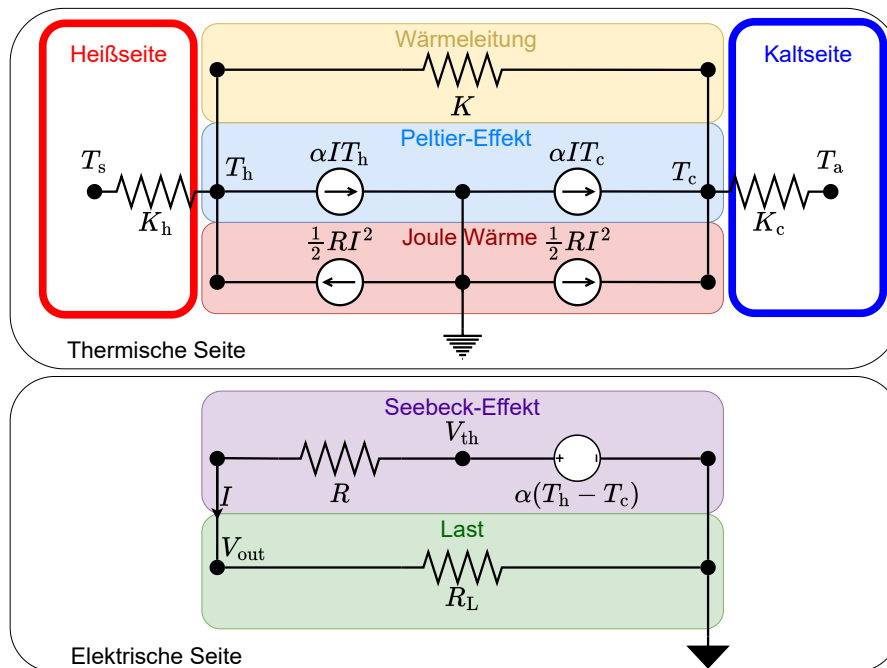


Abbildung 2.7.: Ersatzschaltbild eines thermoelektrischen Generators. Auf thermischer Seite werden Wärmeleitung sowie die thermischen Widerstände von Wärmequelle und -senke modelliert. Peltier-Effekt und Joulesche Wärme werden als dezidierte Wärmeflussquellen abgebildet. Auf elektrischer Seite wird der Seebeck-Effekt durch eine reale Spannungsquelle und einen Lastwiderstand abgebildet. [20]

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \stackrel{2.82}{=} \frac{1}{n \cdot A \cdot \left(\frac{1}{\sigma_p A_p} + \frac{1}{\sigma_n A_n} \right)} \quad (2.87)$$

wobei A die gesamte Querschnittsfläche des TEGs ist. Gleichung 2.79 gilt ebenfalls für TEGs mit mehreren Thermopaaren.

Da die Thermoelemente in einem TEG voneinander elektrisch isoliert sein müssen, muss ein gewisser Abstand zwischen ihnen gewahrt werden. Dies hat zur Folge, dass die gesamte Querschnittsfläche A eines TEGs immer größer ist als dessen thermoelektrisch aktive Fläche $A_{TE} = n \cdot (A_p + A_n)$. Der Füllfaktor F eines TEGs drückt dabei das Verhältnis zwischen aktiver und gesamter Fläche aus [19]:

$$F = \frac{A_{TE}}{A}. \quad (2.88)$$

2.4. Thermoelektrische Energieumwandlung

Die Umwandlung von Wärmeenergie in elektrische Energie innerhalb eines thermoelektrischen Bauteils stellt einen Wärmekraftprozess dar. Daher ist es notwendig, sich die bilanzierten Wärme- bzw. Leistungsflüsse in einem thermoelektrischen Bauteil anzuschauen.

Abbildung 2.7 zeigt das Ersatzschaltbild eines TEGs, aufgeteilt in dessen thermische Seite und dessen elektrische Seite [20]. Auf der thermischen Seite ist der TEG zwischen einer Wärmequelle mit der Temperatur T_s und einer Wärmesenke mit der Temperatur T_a positioniert. Da es sich um reale Tempera-

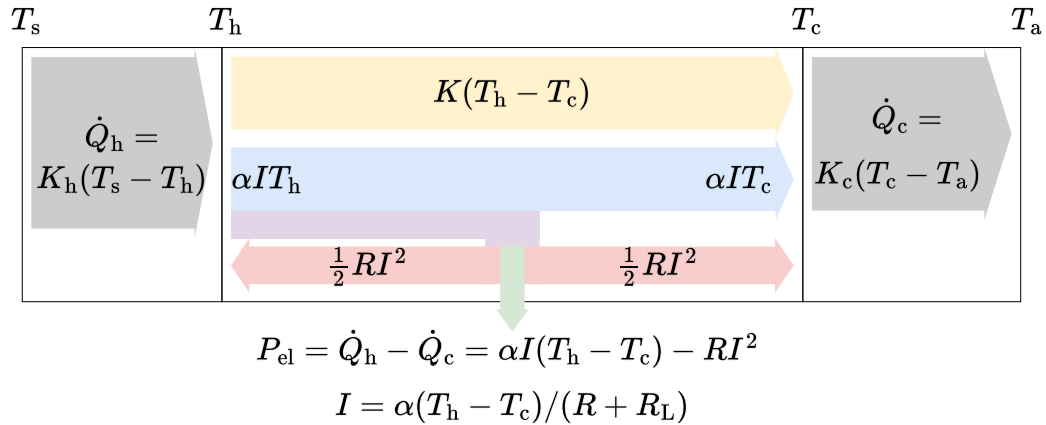


Abbildung 2.8.: Wärmeflussdiagramm eines TEGs im Generatorbetrieb. [40]

turreservoir handelt, haben Wärmequelle und -senke entsprechend die endlichen inneren thermischen Leitwerte K_h und K_c . Die resultierenden Temperaturen für die heiße und kalte Seite des TEGs sind entsprechend T_h und T_c . Die in das Bauteil hinein und heraus fließenden Wärmeströme können demnach mit

$$\dot{Q}_h = K_h (T_s - T_h) \quad (2.89)$$

für die heiße Seite und

$$\dot{Q}_c = K_c (T_c - T_h) \quad (2.90)$$

für die kalte Seite beschrieben werden.

Der TEG ist des Weiteren auf der elektrischen Seite an einen elektrischen Lastwiderstand R_L angeschlossen, um einen Strom I durch das Bauteil zu ermöglichen. Im Inneren des Bauteils finden drei thermische Prozesse statt. Diese sind die Wärmeleitung von der Wärmequelle zur -senke aufgrund des thermischen Leitwerts K , der Peliter-Effekt, der an der heißen Seite einen Wärmestrom αIT_h und an der kalten Seite den Wärmestrom αIT_c erzeugt und die Joulesche Wärme RI^2 , die zu je zur Hälfte an die heiße und die kalte Seite abgegeben wird und aufgrund des elektrischen Widerstands R entsteht.

Auf der elektrischen Seite erzeugt die Temperaturdifferenz $\Delta T = T_h - T_c$ durch den Seebeck-Effekt die Leerlaufspannung

$$V_{\text{oc}} = \alpha (T_h - T_c). \quad (2.91)$$

Der Strom im Bauteil ergibt sich somit zu

$$I = \frac{V_{\text{oc}}}{R + R_L} = \frac{\alpha (T_h - T_c)}{R + R_L}. \quad (2.92)$$

Das Bauteil kann nun auf zwei Arten betrieben werden. Zum einen als Generator, der elektrische Energie aus thermischer Energie gewinnt oder aber als thermoelektrische Wärmepumpe, bei der mit elektrischer Energie Wärme von der einen Seite des TEGs auf die andere gepumpt wird, um eine Anwendung entweder zu kühlen oder zu heizen.

2.4.1. Thermoelektrische Generation elektrischer Energie

Die resultierenden Wärmeflüsse des TEGs im Generatorbetrieb sind in Abbildung 2.8 abgebildet. Der Wärmefluss in den TEG auf der Heißseite ist äquivalent zu der Summe der einzelnen thermoelektrischen Effekte zu [20, 40]

$$\dot{Q}_{\text{in}} = \dot{Q}_{\text{h}} = \alpha T_{\text{h}} I - \frac{1}{2} R I^2 + K (T_{\text{h}} - T_{\text{c}}). \quad (2.93)$$

Analog dazu ergibt sich auf der Kaltseite der Wärmefluss aus dem TEG heraus zu

$$\dot{Q}_{\text{out}} = \dot{Q}_{\text{c}} = \alpha T_{\text{c}} I + \frac{1}{2} R I^2 + K (T_{\text{h}} - T_{\text{c}}). \quad (2.94)$$

Die elektrische Leistung, die der TEG somit generiert, ergibt sich aus der Differenz der Wärmeflüsse zu

$$P_{\text{el}} = \dot{Q}_{\text{in}} - \dot{Q}_{\text{out}} = \alpha I (T_{\text{h}} - T_{\text{c}}) - R I^2 \quad (2.95)$$

Die Ausgangsspannung des TEGs kann über den Spannungsteiler der elektrischen Seite mit

$$V_{\text{out}} = V_{\text{oc}} \frac{R_{\text{L}}}{R + R_{\text{L}}} \quad (2.96)$$

bestimmt werden [40]. Die elektrische Ausgangsleistung aus Gleichung 2.95 ist von I und somit über Gleichung 2.92 auch von R_{L} abhängig. Für eine spätere Leistungsanpassung ist somit hilfreich P_{el} , V_{out} und I als Funktion des Widerstandsverhältnis

$$m = \frac{R_{\text{L}}}{R} \quad (2.97)$$

auszudrücken. Mit Gleichung 2.97 erhält man

$$I = \frac{V_{\text{oc}}}{R(1+m)} \quad (2.98)$$

und

$$V_{\text{out}} = V_{\text{oc}} \frac{m}{1+m} \quad (2.99)$$

Dadurch erhält man für die elektrische Ausgangsleistung

$$P_{\text{el}} = V_{\text{out}} \cdot I = \frac{V_{\text{oc}}^2}{R} \frac{m}{(1+m)^2}. \quad (2.100)$$

Die Effizienz η der Energieumwandlung bildet sich aus dem Quotienten der eingehenden Leistung \dot{Q}_{in} und der Ausgangsleistung P_{el} . Dies ergibt [40]

$$\eta = \frac{P_{\text{el}}}{\dot{Q}_{\text{h}}} = V_{\text{out}} \cdot I = \frac{(T_{\text{h}} - T_{\text{c}})}{T_{\text{h}}} \cdot \frac{m}{1+m - \frac{(T_{\text{h}} - T_{\text{c}})}{2T_{\text{h}}} + \frac{(1+m)^2}{T_{\text{h}}Z}} \quad (2.101)$$

mit dem effektiven Z-Wert des Bauteils analog zu Gleichung 2.75

$$Z = \frac{\alpha^2}{KR}. \quad (2.102)$$

Maximiert man Gleichung 2.100 und Gleichung 2.101 jeweils bezüglich m so erhält man die maximale

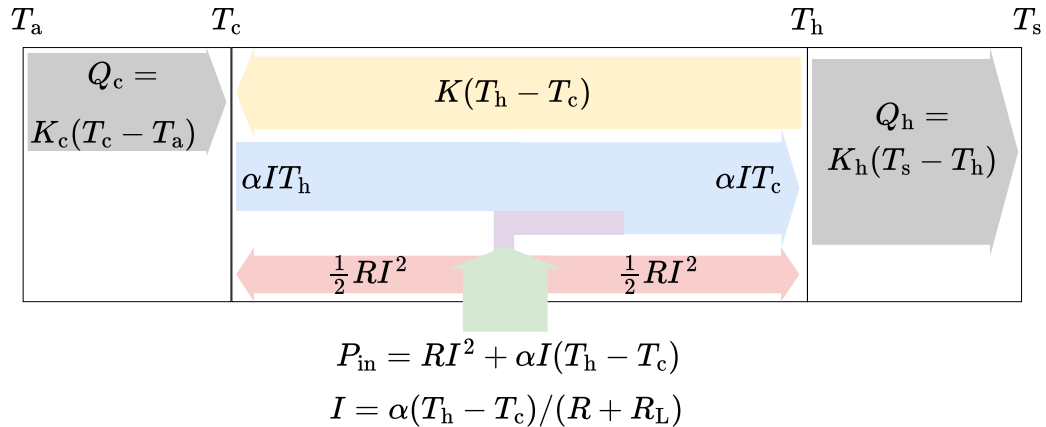


Abbildung 2.9.: Wärmeflussdiagramm eines TEGs im Wärmepumpenbetrieb. [40]

Ausgangsleistung

$$P_{\text{el,max}} = \frac{1}{4} \frac{V_{\text{oc}}^2}{R} \quad (2.103)$$

mit

$$m_{\text{P,opt}} = 1 \quad (2.104)$$

und

$$\eta_{\text{max}} = \frac{(T_h - T_c)}{T_h} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT_m} - 1}{\sqrt{1 + ZT_m} - \frac{T_c}{T_h}} \quad (2.105)$$

mit

$$m_{\eta,\text{opt}} = \sqrt{1 + ZT_m}. \quad (2.106)$$

$T_m = (T_h + T_c)/2$ ist die mittlere Temperatur des Bauteils. Gleichung 2.105 und Gleichung 2.8 aus Unterabschnitt 2.1.5 sind hierbei identisch. An dieser Stelle ist hervorzuheben, dass sich hier $m_{\text{P,opt}}$ und $m_{\eta,\text{opt}}$ unterscheiden. $m = 1$ stellt hierbei lediglich Leistungsanpassung auf der elektrischen Seite ein, unabhängig von den thermischen Leitwerten der Wärmequelle und -senke K_h und K_c . Wird zusätzlich auch auf der thermischen Seite eine Leistungsanpassung durch eine Optimierung der TEG Geometrie erreicht, gilt $m_{\text{P,opt}} = m_{\eta,\text{opt}} = \sqrt{1 + ZT_m}$. Es findet also eine simultane Optimierung von P_{el} und \dot{Q}_h statt.

2.4.2. Die Thermoelektrische Wärmepumpe

Beim Betrieb eines TEGs als Wärmepumpe nimmt dieser die elektrische Leistung P_{in} auf und nutzt den Peltier-Effekt, um einen Wärmefluss von der Kaltseite zur Heißseite zu erzeugen. Abbildung 2.9 zeigt die auftretenden Wärmeflüsse für den Wärmepumpenbetrieb. Die ein- und auslaufenden Wärmeströme ergeben sich zu

$$\dot{Q}_{\text{in}} = \dot{Q}_c = \alpha T_c I - \frac{1}{2} RI^2 - K(T_h - T_c). \quad (2.107)$$

und

$$\dot{Q}_{\text{out}} = \dot{Q}_{\text{h}} = \alpha T_{\text{h}} I + \frac{1}{2} R I^2 - K (T_{\text{h}} - T_{\text{c}}). \quad (2.108)$$

Damit erhält man für die eingespeiste elektrische Leistung

$$P_{\text{in}} = \dot{Q}_{\text{out}} - \dot{Q}_{\text{in}} = \alpha I (T_{\text{h}} - T_{\text{c}}) + R I^2. \quad (2.109)$$

2.4.2.1. Thermoelektrische Kühlung

Wird der TEG als Kühlung verwendet, so entspricht die Kühlleistung dem Wärmestrom \dot{Q}_{c} . Maximiert man Gleichung 2.107 erhält man das Maximum der Kühlleistung [40]

$$\dot{Q}_{\text{c,max}} = \frac{1}{2} \frac{\alpha^2 T_{\text{c}}^2}{R} - K (T_{\text{h}} - T_{\text{c}}) = K \left[\frac{1}{2} Z T_{\text{c}}^2 - (T_{\text{h}} - T_{\text{c}}) \right] \quad (2.110)$$

bei einem maximalen eingespeisten Strom I_{max} von

$$I_{\text{max}} = \frac{\alpha T_{\text{c}}}{R}. \quad (2.111)$$

Wird durch einen höheren Strom mehr elektrische Leistung in den TEG gepumpt, wächst der Anteil der Joulesche Wärme, welche der Kühlleistung entgegenwirkt. Aus Gleichung 2.110 ergibt sich für $\dot{Q}_{\text{c,max}} = 0$ außerdem die maximal mögliche Temperaturdifferenz [40]

$$\Delta T_{\text{max}} = \frac{1}{2} Z T_{\text{c}}^2. \quad (2.112)$$

Die Effizienz eines thermoelektrischen Kühlers wird anhand des Coefficient of Performances (COP), dem Quotienten aus Kühlleistung und eingespeister elektrischer Leistung

$$COP_{\text{c}} = \frac{\dot{Q}_{\text{c}}}{P_{\text{in}}} = \frac{\alpha T_{\text{c}} I - \frac{1}{2} R I^2 - K (T_{\text{h}} - T_{\text{c}})}{\alpha I (T_{\text{h}} - T_{\text{c}}) + R I^2} \quad (2.113)$$

gemessen. Der maximale COP einer thermoelektrischen Kühlung ergibt sich zu [40]

$$COP_{\text{c,max}} = \frac{T_{\text{c}}}{(T_{\text{h}} - T_{\text{c}})} \cdot \frac{\sqrt{1 + Z T_{\text{m}}} - T_{\text{h}}/T_{\text{c}}}{\sqrt{1 + Z T_{\text{m}}} - 1}. \quad (2.114)$$

2.4.2.2. Thermoelektrische Heizung

Der Betrieb als thermoelektrische Heizung ist identisch zur Kühlung, mit dem Unterschied, dass die Anwendung auf der gegenüberliegenden Seite angebracht ist. Die Heizleistung entspricht demnach dem Wärmestrom \dot{Q}_{h} . Eine maximale Heizleistung ähnlich wie Gleichung 2.110 gibt es nicht, da die Joulesche Wärme in Gleichung 2.108 auf die Ausgangsleistung addiert wird. Ebenfalls ist hier die Konvention $T_{\text{h}} > T_{\text{c}}$ nicht zwingend notwendig. Der Coefficient of Performance berechnet sich dann aus dem Quotienten des austretenden Wärmestroms und der eingespeisten Leistung zu [40]

$$COP_{\text{h}} = \frac{\dot{Q}_{\text{h}}}{P_{\text{in}}} = \frac{\alpha T_{\text{c}} I + \frac{1}{2} R I^2 - K (T_{\text{h}} - T_{\text{c}})}{\alpha I (T_{\text{h}} - T_{\text{c}}) + R I^2}. \quad (2.115)$$

Eine Besonderheit der thermoelektrischen Wärmepumpe (im Grunde genommen aller Wärmepumpen)

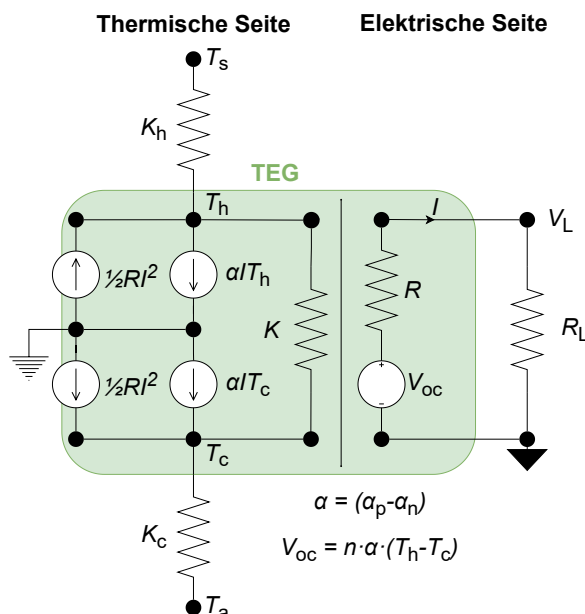


Abbildung 2.10.: Ersatzschaltbild eines thermoelektrischen Generators zur Bauteiloptimierung. Bildquelle: Entnommen und angepasst aus Rösch et al. [68], veröffentlicht unter CC BY 4.0-Lizenz (*open access*, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

ist, dass sich das Bauteil mehr Heizleistung liefern kann, als elektrisch eingespeist wird, also $COP_h > 1$ ist. Diesen Vorteil gegenüber resistiven Heizelementen erreicht das Bauteil, indem es sich zusätzlich an der Umgebungswärme für die benötigte Heizleistung bedient. Der maximale COP einer thermoelektrischen Heizung ergibt sich zu [40]

$$COP_{h,max} = \frac{T_h}{(T_h - T_c)} \cdot \left(1 - 2 \frac{\sqrt{1 + ZT_m} - 1}{ZT_h} \right). \quad (2.116)$$

2.5. Analytische Optimierung thermoelektrischer Generatoren

Um eine möglichst hohe Ausgangsleistung oder eine möglichst hohe Effizienz eines TEGs im Generatorbetrieb zu erreichen, muss sowohl eine thermische Impedanzanpassung an die Wärmequelle und Wärmesenke, als auch eine elektrische Impedanzanpassung an den elektrischen Verbraucher durchgeführt werden (siehe Abbildung 2.10). Dies kann simultan durch die Einstellung der Bauteildicke bzw. der Thermoschenkellänge l (siehe Abschnitt 2.3.2) erreicht werden. Yazawa und Shakouri haben hierzu eine ausführliche analytische Optimierung entwickelt und publiziert [19, 20], die in diesem Abschnitt vorgestellt wird.

Ausgehend von den eingehenden und ausgehenden Wärmeströmen aus den Gleichungen 2.89, 2.90, 2.93 und 2.94 können im stationären Zustand für die heiße Seite und die kalte Seite die Wärmestrombilanzen aufgestellt werden.

$$K_h (T_s - T_h) = K (T_h - T_c) + \alpha I T_h - \frac{1}{2} R I^2 \quad (2.117)$$

und

$$K_c (T_c - T_a) = K (T_h - T_c) + \alpha I T_c + \frac{1}{2} R I^2 \quad (2.118)$$

aufgestellt werden.

Durch das Einsetzen von Gleichung 2.98 und Gleichung 2.91 für den elektrischen Strom I ergeben sich

$$K_h (T_s - T_h) = K (T_h - T_c) + \frac{\alpha^2 (T_h - T_c)}{R(1+m)} T_h - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2 (T_h - T_c)^2}{R (1+m)^2} \quad (2.119)$$

und

$$K_c (T_c - T_a) = K (T_h - T_c) + \frac{\alpha^2 (T_h - T_c)}{R(1+m)} T_c + \frac{1}{2} \frac{\alpha^2 (T_h - T_c)^2}{R (1+m)^2}, \quad (2.120)$$

welche zu

$$K_h (T_s - T_h) = K \left(1 + \frac{\alpha^2}{2KR(1+m)^2} ((2m+1) T_h + T_c) \right) (T_h - T_c) \quad (2.121)$$

und

$$K_c (T_c - T_a) = K \left(1 + \frac{\alpha^2}{2KR(1+m)^2} ((2m+1) T_c + T_h) \right) (T_h - T_c) \quad (2.122)$$

vereinfacht werden können.

Für eine flächenunabhängige Betrachtung des Wärmeflusses werden im Folgenden sowie die Wärmeübergangskoeffizienten $k_h = K_h/A$ und $k_c = K_c/A$ verwendet. Durch Gleichung 2.86 und Gleichung 2.102 ergeben sich zudem der auf die Fläche normierte thermische Leitwert zu $K/A = \kappa/l$ und die thermoelektrische Gütezahl zu $Z = \alpha^2/(RK)$. Man beachte, dass κ , α und Z hier die effektiven Materialeigenschaften des TEG darstellen. Somit können die Wärmeflussdichten \dot{q}_h und \dot{q}_c durch

$$\dot{q}_h := k_h (T_s - T_h) = \frac{\kappa}{l} \left(1 + \frac{Z}{2(1+m)^2} ((2m+1) T_h + T_c) \right) (T_h - T_c) \quad (2.123)$$

und

$$\dot{q}_c := k_c (T_c - T_a) = \frac{\kappa}{l} \left(1 + \frac{Z}{2(1+m)^2} ((2m+1) T_c + T_h) \right) (T_h - T_c) \quad (2.124)$$

beschrieben werden. Die resultierende Ausgangsleistungsdichte w [W/m^2] kann analog zu Gleichung 2.95 über die Differenz der eingehenden und ausgehenden Wärmeflussdichten mit

$$w = \dot{q}_h - \dot{q}_c = \frac{\kappa}{l} \frac{mZ}{(1+m)^2} (T_h - T_c)^2 \quad (2.125)$$

berechnet werden. Durch weitere Umformungen (siehe Supplementary Information von Ref. [19]) kann w auch abhängig von der globalen Temperaturdifferenz $T_s - T_a$ durch

$$w = \kappa \frac{mZ}{(1+m)^2} \frac{l}{(l + \kappa \beta \Sigma_{\Psi})^2} (T_s - T_a)^2 \quad (2.126)$$

ausgedrückt werden [19, 20], wobei gilt: $\Sigma_{\Psi} = k_h^{-1} + k_c^{-1}$ und

$$\beta = \left(1 + \frac{Z}{2(1+m)^2} ((2m+1)T_h + T_c) \right) \frac{k_h^{-1}}{\Sigma_{\Psi}} + \left(1 + \frac{Z}{2(1+m)^2} ((2m+1)T_c + T_h) \right) \frac{k_c^{-1}}{\Sigma_{\Psi}}. \quad (2.127)$$

Im nächsten Schritt kann durch eine Lagrange-Methode (siehe Ref. [20]) die Ausgangsleistungsdichte w bezüglich l für die thermische Leistungsanpassung und m für die elektrische Leistungsanpassung simultan optimiert werden. Die Optimierung resultiert in der optimalen Bauteildicke

$$l_{\text{opt}} = \kappa \frac{k_h^{-1}(T_h + (2m-1)T_c) + k_c^{-1}((2m-1)T_h + T_c)}{T_h + T_c} \quad (2.128)$$

und dem optimalen Widerstandsverhältnis

$$m_{\text{opt}} = \sqrt{1 + Z \frac{T_h + T_c}{2}}. \quad (2.129)$$

Die kalkulierten Werte für l_{opt} und m_{opt} können nun in Gleichung 2.125 oder 2.126 eingesetzt werden, um die maximale Ausgangsleistungsdichte

$$w_{\text{max}} = \frac{\kappa}{l_{\text{opt}}} \frac{m_{\text{opt}} Z}{(1+m_{\text{opt}})^2} (T_h - T_c)^2 \quad (2.130)$$

zu erhalten.

Man beachte, dass sowohl w_{max} als auch l_{opt} und m_{opt} weiterhin von den unbekanntenen Temperaturen T_h und T_c abhängig sind. Durch Einsetzen der Gleichungen 2.128 und 2.129 in die Gleichungen 2.123 und 2.124 können die Gleichungen

$$\frac{T_s - T_a}{T_h - T_c} = \frac{(2m-1)(1+m)\Sigma_{\Psi}(T_h + T_c) + 2(k_h^{-1}(T_h + mT_c) + k_c^{-1}(mT_h + T_c))}{(1+m)(k_h^{-1}(T_h + (2m-1)T_c) + k_c^{-1}((2m-1)T_h + T_c))} \quad (2.131)$$

und

$$\frac{T_a}{T_s} = \frac{(k_c^{-1}(2m(T_h + mT_c)) + (1+m)\{k_h^{-1}(T_c + (2m-1)T_c) + k_c^{-1}((2m-1)T_h + T_c)\})T_c - k_c^{-1}(2m(T_h + mT_c))T_h}{(k_h^{-1}(2m(T_h + mT_c)) + (1+m)\{k_h^{-1}(T_c + (2m-1)T_c) + k_c^{-1}((2m-1)T_h + T_c)\})T_h - k_h^{-1}(2m(T_h + mT_c))T_c} \quad (2.132)$$

hergeleitet werden (siehe Anhang A.1 und A.2). Die beiden Gleichungen beschreiben implizit die Relation der bekannten außen anliegenden Temperaturen T_s und T_a mit den am TEG anliegenden Temperaturen T_h und T_c für den optimierten Fall ($l = l_{\text{opt}}$ und $m = m_{\text{opt}}$) [20]. Aufgrund der großen Komplexität des impliziten Gleichungssystems mit zwei Gleichungen und zwei Unbekannten, ist es allerdings nicht möglich explizite Ausdrücke für T_h und T_c analytisch zu erhalten. Um T_h und T_c und dadurch l_{opt} , m_{opt} und w_{max} zu bestimmen, muss das Gleichungssystem aus den Gleichungen 2.131 und 2.132 numerisch gelöst werden. Sind im allgemeinen Fall l und m bekannt, so können T_h und T_c auch über das Gleichungssystem aus den Gleichungen 2.123 und 2.124 direkt numerisch bestimmt werden. Im Sinne der Vollständigkeit sind die Herleitungen der Gleichungen 2.131 und 2.132 in Anhang A.1 und A.2 nachzulesen.

Kapitel 3

Stand der Forschung und Technik

In diesem Kapitel wird der aktuelle Stand der Forschung und Technik dargelegt, von dem aus diese Arbeit angegangen wurde. Seit der Entdeckung des thermoelektrischen Seebeck-Effektes im Jahre 1822 durch Thomas Johann Seebeck hat sich ein großer Wissensbestand zu thermoelektrischen Materialien und Bauteilen in der Wissenschaft aufgebaut. In den frühen Jahren wurde der thermoelektrische Effekt zunächst in verschiedenen Materialien untersucht, wodurch ein ausführlicher Katalog an thermoelektrischen Materialien erarbeitet wurde. Ab dem 20. Jahrhundert wurden erste Bauteile entwickelt, die den thermoelektrischen Effekt erst zur Temperaturmessung und später zur Temperaturregulierung in Form von Peltier-Elementen nutzen. Während die erste Anwendung thermoelektrischer Generatoren in Radionuklidbatterien für die Raumfahrt war, werden heutzutage in Forschungsprojekten erste Anwendungen der Abwärmerückgewinnung und des Energy Harvestings entwickelt. Durch herausragende Fortschritte in der gedruckten Elektronik konnten druckbare thermoelektrische Materialien entwickelt und in ersten gedruckten Bauteilen verarbeitet werden. Neben dem Ansatz, organischen und hybriden thermoelektrischen Materialien mit einem hohen zT -Wert zu entwickeln, wurden ebenfalls Methoden entwickelt, um aus anorganischen thermoelektrischen Festkörpern effiziente Drucktinten herzustellen. Durch zahlreiche Druckverfahren, wie bspw. dem Siebdruck, dem Dispenserdruck oder dem Tintenstrahldruck konnten bereits einige gedruckte thermoelektrische Generatoren auf flexiblen Substraten und in verschiedensten Geometrien gedruckt werden.

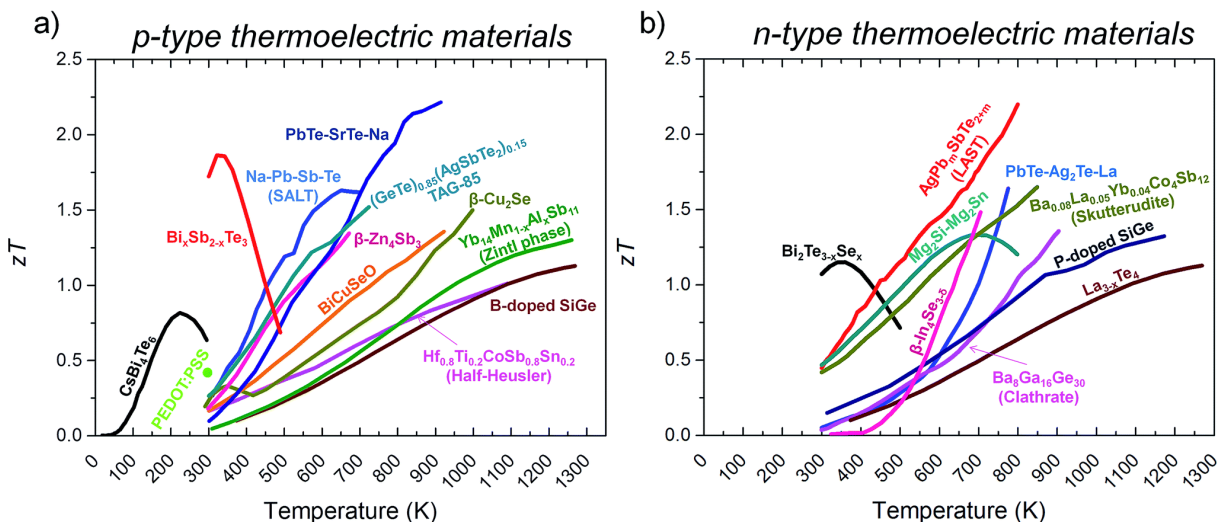


Abbildung 3.1.: zT-Werte ausgewählter thermoelektrischer Materialien über der Temperatur. (a) p-Typ Materialien. (b) n-Typ Materialien. Bildquelle: © 2011 Royal Society of Chemistry. Unverändert reproduziert aus Rull et al. Ref. [69] mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

3.1. Thermoelektrische Materialien

3.1.1. Thermoelektrische Festkörper

Als thermoelektrisch werden jene Materialien bezeichnet, bei denen der Seebeck-Effekt besonders ausgeprägt ist und die somit einen hohen Seebeck-Koeffizienten, bzw. einen hohen zT-Wert besitzen (siehe Abschnitt 2.1). Zu den ersten Materialien, die im 19. Jahrhundert und Anfang des 20. Jahrhunderts thermoelektrisch untersucht wurden, gehörten Metalle und Metalllegierungen sowie Halbmetalle und Halbleiterverbindungen [40, 70–72]. Seitdem hat sich die Forschung an thermoelektrischen Materialien stetig auf weitere Materialklassen innerhalb der kristallinen Festkörper ausgeweitet. Die wichtigsten kristallinen Materialverbindungen, die heutzutage zum Gegenstand der Forschung an effizienten thermoelektrischen Materialien gehören, sind Chalkogenide, Skutterudite, Halb-Heusler-Legierungen und Zintl-Phasen-Materialien (Abbildung 3.1) [10, 73, 74].

Chalkogenide sind Verbindungen von Metallen mit Elementen der sechsten Hauptgruppe, also Oxide, Sulfide, Selenide und Telluride [75]. Zu den wichtigsten thermoelektrischen Materialien gehören Tellurverbindungen wie PbTe, Bi_2Te_3 , und Sb_2Te_3 , Selenverbindungen wie $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$, $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ und SnSe sowie Schwefelverbindungen wie MoS_2 und TiS_2 . Chalkogenide, insbesondere die gängigsten Verbindungen aus $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$, haben unter den kristallinen Festkörpern sehr hohe zT-Werte und sind besonders für die Anwendung im niedrigeren Temperaturbereich geeignet [69, 76–80]. Polykristallines SnSe hält derzeit den Rekord für den höchsten gemessenen zT-Wert von 3,1 bei 783 K [81].

Skutterudite basieren auf der kubischen Kristallstruktur von CoAs_3 , bei denen die Gitterplätze des Cobalts durch andere Übergangsmetalle wie Fe, Ni oder Ir und die Gitterplätze des Arsens durch andere Elemente der fünften Hauptgruppe (N, P, Sb, Bi) substituiert werden können [69, 82–84]. Skutterudite werden ebenfalls als Phononen-Glas Elektronen-Kristalle bezeichnet, da diese hohe thermische Leitfähigkeiten durch eine starke Phononenstreuung wie in Glas bei gleichzeitigem kristallinem Verhalten für Elektronen mit hoher elektrischer Leitfähigkeit haben [84].

Halb-Heusler-Legierungen gehören zu den thermoelektrischen Materialien, die insbesondere durch ihre thermische und mechanische Stabilität sowie ihren hohen zT -Wert für Hochtemperaturen geeignet sind. Sie haben ein kubisches Kristallgitter mit einer ABX-Struktur, wobei A und B Übergangsmetalle und X Elemente der dritten bis fünften Hauptgruppe sind. Beispiele für Halb-Heusler-Legierungen mit guten thermoelektrischen Eigenschaften haben häufig $A = \text{Ti, Zr und Hf}$, $B = \text{Co, Ni und Fe}$ und $X = \text{Sb und Sn}$. Besondere Attraktivität haben Halb-Heusler-Legierungen durch die Abwesenheit von Tellur, da dieses sowohl toxisch als auch sehr selten und somit teuer ist [85–88].

Zintl-Phasen-Materialien sind ebenfalls in den Fokus der Thermoelektrikforschung geraten. Diese haben die Besonderheit, dass die Atome in der Kristallstruktur sowohl ionische als auch kovalente Bindungen zueinander eingehen und polyatomare Anionen bilden. Die komplexen Strukturen von Zintl-Phasen erlauben große Freiheitsgrade im Materialdesign, wodurch insbesondere geringe thermische Leitfähigkeiten erreicht werden können. Bekannte thermoelektrische Zintl-Phasen-Materialien sind beispielsweise $\text{Yb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ und $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ und $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$ [89–94].

Darüber hinaus gibt es einige Halbleiterverbindungen wie beispielsweise SiGe und Mg_2Si , die ebenfalls hohe zT -Werte verfügen und somit Gegenstand der aktuellen Forschung sind [95, 96].

Die Entwicklung von thermoelektrischen Materialien fokussiert sich vornehmlich auf neue Materialkompositionen mit hohen zT -Werten, häufig basierend auf den oben genannten Materialklassen [60, 97]. Wie in Abschnitt 2.2.7 bereits beschrieben, kann dies in erster Linie durch die Maximierung der elektrischen Leitfähigkeit, die Maximierung des Seebeck-Koeffizienten und die Minimierung der thermischen Leitfähigkeit erreicht werden, wobei die Interdependenzen dieser drei Festkörpereigenschaften überwunden werden müssen. Zu den häufigsten Strategien zur Optimierung des zT -Wertes durch eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten zählen gezieltes Dotieren der Materialien, Substitution von Elementen und simulationsbasiertes Design der Zustandsdichte (sog. Band Engineering) [80, 98–105]. Zur Reduktion der thermischen Leitfähigkeit, insbesondere deren Gitterkomponente, werden Strategien wie z.B. Interface Engineering, zur Herstellung sogenannter Phononenfilter eingesetzt, bei denen Phononen an Korngrenzen und Phasenübergängen gestreut werden [104, 106–111]. Darüber hinaus sind nanostrukturierte Materialien [58, 112–115], 1D Nanowires und 2D Materialien [76, 116–123] sowie topologische Isolatoren [124–129] vielversprechende Materialien mit exzellenten thermoelektrischen Eigenschaften.

3.1.2. Druckbare thermoelektrische Materialien

Mit dem Aufkommen der gedruckten Elektronik begann gleichzeitig die Forschung an druckbaren thermoelektrischen Materialien. Durch deren Verarbeitbarkeit in großflächigen Druckverfahren sind sie Schlüsseltechnologie für eine kostengünstige und breite Anwendung im Energiebereich, wie z.B. der großflächigen Generation von elektrischer Energie aus Abwärme [13, 130]. Bei der Entwicklung druckbarer thermoelektrischer Materialien wurden primär die folgenden zwei Ansätze verfolgt.

3.1.2.1. Druckbare thermoelektrische organische Halbleiter und Hybrid-Materialien

Bei organischen Halbleitern und organisch-anorganischen Hybrid-Materialien handelt es sich um amorphe Materialsysteme, die aus leitfähigen Molekülen (sog. *small molecules*) oder leitfähigen Polymeren bestehen. Durch die amorphe Natur der Materialien sind diese häufig ab initio flüssig in einer Lösemitteldispersion prozessierbar und somit druckbar. Hauptaugenmerk der Materialentwicklung liegt demnach

darauf, deren thermoelektrische Eigenschaften zu verbessern. Als erster Durchbruch gilt das leitfähige p-Typ Polymer PEDOT:PSS, welches durch Bubnova et al. thermoelektrisch optimiert wurde und einen zT -Wert von 0,25 bei Raumtemperatur erreichte [17]. Bei PEDOT:PSS handelt es sich um eine Koordinationsverbindung aus dem kurzkettigen Polymer PEDOT und dem langkettigen Polymer PSS, welche durch ionische Wechselwirkung zwischen den positiv geladenen PEDOT Fragmenten und den negativen Sulfonatgruppen des PSS entsteht. Dadurch wird das PEDOT Molekül in einen bipolaronen Zustand gebracht und p-dotiert [33]. In darauffolgenden Arbeiten konnten weitere Koordinationsverbindungen von PEDOT mit bspw. Tosilat [131] sowie Nanowires [34, 115, 132–135] entwickelt werden. Darüber hinaus wurden auch andere organische Materialien wie P3HT und PCBM mit guten thermoelektrischen Eigenschaften identifiziert [16, 136, 137].

Wahlweise werden organische Halbleiter mit anorganischen Nanopartikeln in hybriden Materialsystemen kombiniert, mit dem Ziel, dessen thermoelektrischen Eigenschaften zu verbessern [138]. Beispielsweise werden dabei Hybridsysteme mit Kohlenstoffnanoröhren, Graphen oder etwa Nanopartikeln aus anorganischen thermoelektrischen Materialien hergestellt [139–142]. Eine besondere Herausforderung stellte die Entwicklung von n-Typ organischen thermoelektrischen Materialien dar, da diese oftmals sehr instabil an der Atmosphäre sind. Mit metallorganischen thermoelektrischen Komplexen wie z.B. NiETT/PVDF (1,1,2,2-ethenetetrathiolate (ett)–Metall koordiniertes Polymer poly[A_x(M–ett)] (A = K, Na; M = Ni, Cu)) konnten jedoch druckbare organische n-Typ Material realisiert und verwendet werden [137, 143–146].

3.1.2.2. Druckbare thermoelektrische anorganische Kompositmaterialien

Der zweite demonstrierte Ansatz zur Entwicklung effizienter druckbarer thermoelektrischer Materialien besteht darin, aus bekannten anorganischen thermoelektrischen Festkörpern mit hohen zT -Werten druckbare Tinten zu formulieren, ohne dabei die thermoelektrischen Eigenschaften zu verlieren [13, 18]. Die dabei entwickelten Prozesse basieren auf der Herstellung von Mikro- und Nanopartikel der thermoelektrischen Phasen und der Formulierung von Drucktinten als Träger der Materialien. Gegenstand der Forschung an druckbaren anorganischen thermoelektrischen Materialien sind überwiegend Chalkogenide, insbesondere Bismuttellurid- (Bi_2Te_3) und Antimontelluridkompositionen (Sb_2Te_3) [13, 18] sowie die orthorhombischen Phasen von Silberselenid ($\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$) und Kupferselenid ($\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$) [147–149].

Ein gängiges Verfahren ist hierfür das mechanische Zermahlen der thermoelektrischen Materialien in einer Kugelmühle. Bei diesem Verfahren wird das thermoelektrische Material (bereits in Pulverform) zusammen mit Lösemitteln und Bindemitteln in einem Behälter mit Mahlkugeln gegeben und bei hohen Energien zu einer homogenen Tinte gemahlen. Je nach Prozessparametern (Rotationsgeschwindigkeit, Mahldauer, Mahlkugelgröße etc.) wird das thermoelektrische Material zu Mikro- oder Nanometer große Partikel zerkleinert. Die Partikelgröße, die erreicht werden muss, ist dabei jeweils von der verwendeten Druckmethode abhängig. Auch kann bei dieser Methode die effiziente thermoelektrische Phase durch mechanische Legierungen der Ausgangsmaterialien erreicht werden [111, 147, 150–163].

Ein weiterer Ansatz ist die direkte chemische Synthese der thermoelektrischen Nanopartikel über Präkursor oder aus der Lösung der anorganischen Salze. Diese Methode eignet sich besonders zur Herstellung von Tinten für Druckverfahren wie dem Tintenstrahldruck, bei dem geringe Partikelgrößen notwendig sind. Durch diese Methode kann insbesondere auch die geometrische Form der Nanopartikel gesteuert werden. Dazu gehören in etwa eindimensionale Nanowires oder zweidimensionale Nanoplates, welche durch stark asymmetrische Zustandsdichten gute thermoelektrische Eigenschaften erhalten können [164–

171].

Für Druckmethoden, die mit größeren Partikelgrößen arbeiten können, wie beispielsweise dem Siebdruck, können die benötigten Partikelgrößen auch durch Mörsern und Sieben der Pulver erreicht werden oder es kann direkt das vom Hersteller gelieferte Pulver verwendet werden. Die Tintenformulierung mit Binde- und Lösemitteln kann dann durch direktes Mischen der Komponenten geschehen [148, 172–178]. Das Zusammenfügen der Partikel zu einer durchgängigen thermoelektrischen Phase nach dem Drucken von thermoelektrischen anorganischen Kompositmaterialien kann durch einen Sinterprozess geschehen. Um den elektrischen Kontakt zwischen den Partikeln zu verbessern, können der Drucktinte anorganische Bindemittel hinzugefügt werden, die als Nanolot zwischen den thermoelektrischen Partikeln fungieren [150, 151, 175, 179]. Des Weiteren haben die thermoelektrischen Materialien durch die Verarbeitung in Pulvern eine deutlich vergrößerte Oberfläche, wodurch die Partikel in Drucktinten sehr anfällig für Oxidation sind. Um diese zu vermeiden, kann der Sinterprozess entweder in einem Vakuumofen [172] oder durch photonisches Sintern [150, 151, 168, 169] durchgeführt werden.

3.2. Thermoelektrische Bauteile und Generatoren

3.2.1. Konventionelle thermoelektrische Bauteile in Technik und Forschung

Thermoelektrische Bauteile werden primär im sensortechnischen Bereich in Form von Thermopaaren zur Temperaturmessung verwendet [180–182]. Hier kommen insbesondere thermoelektrische Metalle und Metalllegierungen in den Kombinationen Eisen/Konstantan (Typ J), Chromel/Alumel (Typ K), Kupfer/Konstantan (Typ T), Chromel/Konstantan (Typ E) und Platin-Rhodium/Platin (Typ S) zum Einsatz. Zudem werden thermoelektrische Generatoren als Wärmeflussensoren im industriellen und medizinischen Bereich angewendet [183–185].

Weitere Kernanwendungen von thermoelektrischen Bauteilen liegen im energietechnischen Bereich. In Form von Peltier-Elementen ist eine Hauptanwendung die Temperaturregulierung in Industrie und Forschung [186, 187]. Im Verbraucherbereich werden Peltier-Elemente in mobilen, aktiv gekühlten Kühlboxen verwendet [188].

Thermoelektrische Generatoren (TEGs) haben seit den 70er Jahren bereits eine besondere Anwendung für die Stromversorgung in der Raumfahrt als Teil einer Radionuklidbatterie. Des Weiteren tauchen auf dem Verbrauchermarkt thermoelektrische Generatoren bereits in tragbaren Geräten, wie beispielsweise Armbanduhren, auf, um diese mit elektrischer Energie zu versorgen [189, 190]. Ebenfalls wird bereits an Abwärmerückgewinnungssystemen mit TEGs bei Verbrennungsmotoren in Automobilen, Schiffen, Zügen und Flugzeugen geforscht [12, 191]. Im Rahmen von Forschungsaktivitäten wurden bereits erste thermoelektrische Module für Energy Harvesting, als auch für die geothermale Energiegewinnung entwickelt, die mit konventionellen TEGs ausgestattet sind [192–194]. Sogenannte Solar-TEGs sind ebenfalls Gegenstand der Forschung, bei denen TEGs verwendet werden, um konzentrierte thermische Solarenergie in elektrische Energie umzuwandeln [195–198]. Zudem wird an Ansätzen geforscht, in denen TEGs mit Solarzellen kombiniert werden, um deren Gesamteffizienz zu steigern [199].

3.2.2. Gedruckte thermoelektrische Generatoren

In der gegenwärtigen Entwicklung werden druckbare thermoelektrische Materialien bereits dazu verwendet, gedruckte TEGs herzustellen. Aufgrund der vielseitigen Verarbeitungsmöglichkeiten können

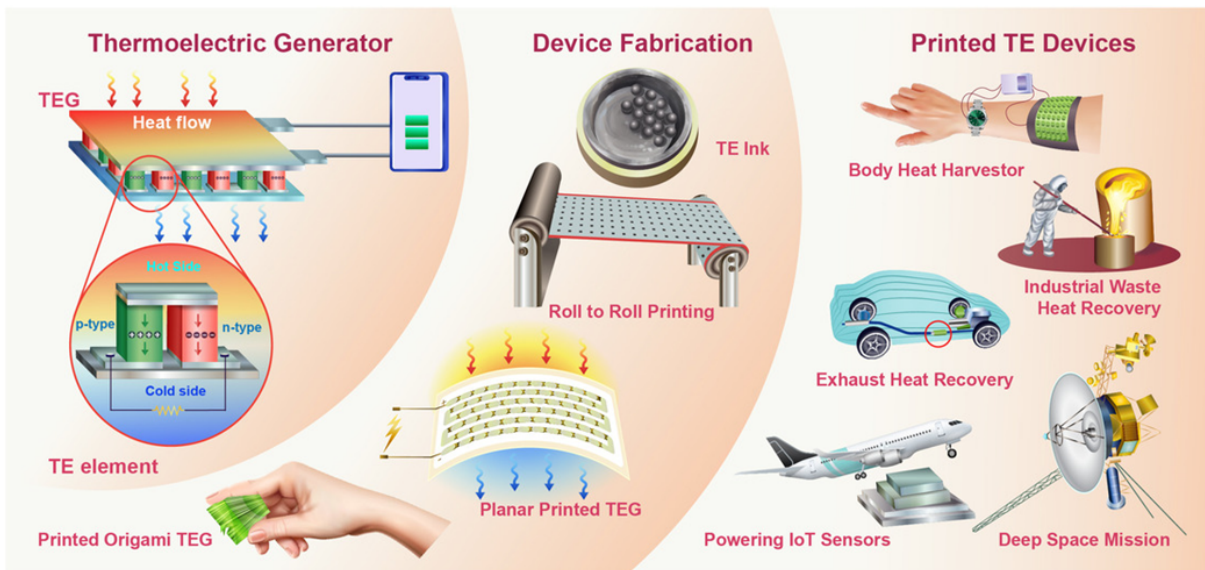


Abbildung 3.2.: Gedruckte thermoelektrische Bauteile und ihre Anwendungsbereiche. Bildquelle: Entnommen und angepasst aus Sarbajna et al. [18], veröffentlicht unter CC BY 4.0-Lizenz (*open access*, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Bauteile mit unterschiedlichen Druckmethoden hergestellt und an die unterschiedlichsten Anwendungsbereiche angepasst werden (Abbildung 3.2) [13, 18, 200]. Dank ihrer hohen druckbaren Schichtdicken gehören zu den bevorzugten Verfahren in der Literatur vor allem das Siebdruckverfahren [111, 147, 148, 156, 162, 164, 168, 172, 173, 175–177, 179, 201] und der Dispenserdruck. [153–155, 157–161] Zur Herstellung von Prototypen wurden ebenfalls bereits 3D-Druck, Tintenstrahldruck und Aerosol-Jet-Druck mit einer hohen Auflösung demonstriert [14, 166, 169, 170, 174, 178, 202–206]. Auch können druckbare thermoelektrische Materialien für thermoelektrische Beschichtungen von 3D-gedruckten Formen verwendet werden [207].

Die hohe Designfreiheit, die beim Drucken zur Verfügung steht, sowie das Drucken auf dünnen flexiblen Substraten ermöglichen es, die unterschiedlichsten Bauteile aus gedruckten thermoelektrischen Materialien herzustellen [200]. Der einfachste demonstrierte Ansatz für TEGs, bestand darin, die n- und p-Typ Thermoelemente auf einen flexiblen Substratstreifen zu Drucken und diesen aufzurollen, um einen Wärmefluss parallel zur Druckebene zu erreichen [111, 153, 155, 161, 163, 164, 171, 174, 201, 208–210]. Ebenfalls konnten einige erste planar gedruckte TEGs auf flexiblen Substratfolien oder Papier demonstriert werden, die aufgrund der Flexibilität besonders universell einsetzbar sind [172, 176, 202, 209, 211, 212]. In anderen Arbeiten konnten durch das Drucken von zahlreichen stapelbaren thermoelektrischen Scheiben, TEGs mit einer radialen Bauteilarchitektur realisiert werden, die an eine zylindrische Wärmequelle wie beispielsweise einem Rohr angebracht werden können und somit für Energy Harvesting oder Abwärmerückgewinnung infrage kommen [178, 213–217]. Ebenso konnten mikroskopisch gedruckte TEGs für das Temperaturmanagement in integrierten Halbleitersystemen gezeigt werden [202, 204]. Schließlich wurden zur Energiegewinnung aus Körperwärme tragbare gedruckte TEGs in Textilien oder Glasfaser integriert [162, 170, 177, 218–220].

Kapitel 4

Materialien und Methoden zur Herstellung gedruckter TEGs

In diesem Kapitel werden die druckbaren thermoelektrischen Materialien und deren Syntheserouten vorgestellt, wie sie am Lichttechnischen Institut zur Herstellung gedruckter TEGs entwickelt wurden. Des Weiteren wird die Funktionsweise des Flachbettsiebdrucks und des Rotationssiebdrucks als verwendete Druckprozesse sowie die verwendeten Druckmaschinen präsentiert. Für einige thermoelektrische Materialien muss zudem noch nach dem Drucken ein weiterer Sinterprozess durchgeführt werden, welcher in diesem Kapitel vorgestellt wird. Schließlich werden noch die Charakterisierungsmethoden und Messsysteme zur Bestimmung der Schichtdicke, der elektrischen Leitfähigkeit, des Seebeck-Koeffizienten und der thermischen Leitfähigkeit von gedruckten thermoelektrischen Materialien sowie der Ausgangsspannung und -leistung thermoelektrischer Bauteile beschrieben, mit denen die in dieser Arbeit verwendeten Daten und Ergebnisse generiert wurden. Zuletzt werden die Methoden für Simulation und Design sowie Optimierung der Drucklayouts für gedruckte thermoelektrische Generatoren vorgestellt.¹

¹ Teile dieses Kapitels wurden bereits in der Supplementary Information des Artikels „Fully printed origami thermoelectric generators for energy-harvesting“ in der Fachzeitschrift *npj flexible electronics* (Rösch et al. [221]) in ähnlicher Form publiziert.

4.1. Synthese druckbarer thermoelektrischer Materialien

Die Entwicklung druckbarer thermoelektrischer Materialien ist ein wichtiger Bestandteil der Forschung am LTI und eng verbunden mit dem Design und der Herstellung gedruckter TEGs. Die Synthese chemisch und mechanisch stabiler thermoelektrischer Drucktinten mit einem hohen zT -Wert ist die Schlüsseltechnologie für leistungsstarke thermoelektrische Bauteile. In diesem Abschnitt werden die Syntheserouten der druckbaren thermoelektrischen Materialien beschrieben, die am LTI hergestellt und in dieser Arbeit in thermoelektrischen Bauteilen verwendet wurden.

4.1.1. Drucktinte aus PEDOT Nanowires

²PEDOT bzw. PEDOT Nanowires ist ein stark dotierter organischer Halbleiter mit p-Typ thermoelektrischen Eigenschaften [115, 132–134]. Die Herstellung einer Drucktinte basierend auf PEDOT Nanowires erfolgt nach einer von Silas Aslan entwickelten Syntheseroute [34, 222, 223] sowie der Synthese der PEDOT Nanowires basierend auf Han und Foulger [135]. Die genaue Herstellungsrouten wurde im Detail in der Supplementary Information von Rösch et al. [221] beschrieben und hier wiedergegeben.

Es werden zunächst eine FeCl_3 -Lösung (1,67 g in 20 ml destilliertem Wasser) und eine Natriumlaurylsulfatlösung (kurz: SDS-Lösung) (1,74 g in 180 ml destilliertem Wasser) angesetzt. Im nächsten Schritt wird die SDS-Lösung mit 840 rpm bei Raumtemperatur gerührt und die FeCl_3 -Lösung hinzugegeben, was zum Ausfall eines hellbraunen Präzipitats führt. Nach 30 Minuten Rühren werden 0,849 ml EDOT hinzugefügt und zur vollständigen Polymerisation zu PEDOT Nanowires 70 Stunden weitergerührt. Das hellbraune Präzipitat sind Mizellen, innerhalb derer das EDOT zu PEDOT polymerisiert und sich zu PEDOT Nanowires anordnet. Zur Aufreinigung werden die PEDOT Nanowires mehrere Male zentrifugiert, in 20 ml Ethylenglykol gelöst und unter einem Ultraschall-Sonikator behandelt. Im letzten Schritt werden die aufgereinigten PEDOT Nanowires (8,88 g) in 90 ml Ethylenglykol dispergiert, bei 120 °C für eine Stunde gerührt und anschließend noch einmal zentrifugiert. Das Ergebnis ist eine dickflüssige dunkle Drucktinte (oder Paste), wie sie in Abbildung 4.1 abgebildet ist.

Die Tinte aus PEDOT Nanowires kann mit einem Siebdruckverfahren gedruckt werden. Nach dem Drucken muss diese bei einer geringen Temperatur von 140 °C für zwei Minuten getrocknet werden, wonach der gedruckte Film leitfähig ist.

Die thermoelektrischen Eigenschaften der gedruckten PEDOT Nanowires sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Die elektrische Leitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient wurden auf einem hauseigenen Messplatz charakterisiert, der in Abschnitt 4.5 vorgestellt wird. Eine Messung der thermischen Leitfähigkeit wurde nicht durchgeführt, stattdessen wurde zur Abschätzung dieser und des zT -Werts ein Literaturwert [224] herangezogen.

²Die in dieser Arbeit verwendeten Drucktinten aus PEDOT Nanowires wurden von Dr. Silas Aslan hergestellt.



Abbildung 4.1.: Drucktinte mit PEDOT Nanowires. Bildquelle: Entnommen aus Aslan Ref. [34], veröffentlicht unter CC BY 4.0-Lizenz (*open access*, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Tabelle 4.1.: Thermoelektrische Eigenschaften einer gedruckten Schicht PEDOT Nanowires bei Raumtemperatur (300 K). [221]

Elektrische Leitfähigkeit σ	$90000 \pm 12600 \frac{\text{S}}{\text{m}}$
Seebeck-Koeffizient α	$25,6 \pm 2,3 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$
Thermische Leitfähigkeit κ	$0,286 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$ (geschätzt mit Ref. [224])
Gütezah bei Raumtemperatur zT	$0,062$ (geschätzt mit Ref. [224])

4.1.2. Drucktinte aus Titandisulfid

³Basierend auf Titandisulfid (TiS_2) wurde beim Kooperationspartner otego eine n-Typ thermoelektrische Drucktinte mit einer modifizierten Syntheseroute nach Wan et al. hergestellt [76, 225]. Die Herstellungsroute wurde im Detail in der Supplementary Information von Rösch et al. [221] beschrieben und hier wiedergegeben.

Es werden zunächst 4,00 g TiS_2 unter Stickstoffatmosphäre mit 25 ml N-Methylformamid in einem verschließbaren Glasbehälter verrührt. Anschließend werden mit einer Spritze 1,66 ml Hexylamin hinzugegeben und das Behältnis unter Stickstoffatmosphäre versiegelt. Das Gemisch wurde dann für 48 Stunden bei Raumtemperatur verrührt, bis eine dickflüssige Paste (Abbildung 4.2) entsteht. Bei diesem Prozess interkaliert das positiv ionisierte Hexylamin die zweidimensionalen Nanoschichten des TiS_2 , wodurch der Halbleiter dotiert und eine hohe Zustandsdichte im Leitungsband erhält [76]. Die Tinte aus TiS_2 kann ebenfalls mit einem Siebdruckverfahren gedruckt und bei 140 °C für zwei Minuten getrocknet werden, um eine leitfähige Schicht zu bilden.

Die thermoelektrischen Eigenschaften der TiS_2 -Drucktinte sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Die Tinte wurde mit den gleichen Methoden wie die PEDOT Nanowires charakterisiert. Für die thermische Leitfähigkeit und somit für den zT -Wert wurde ebenfalls ein Literaturwert herangezogen.

³Die in dieser Arbeit verwendeten Drucktinten aus Titandisulfid wurden von Dr. Silas Aslan hergestellt.

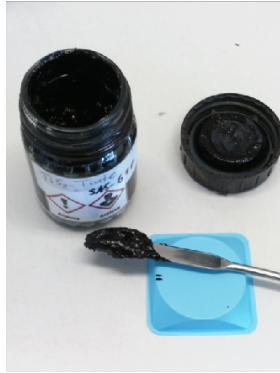


Abbildung 4.2.: Drucktinte mit Titandisulfid. Bildquelle: Entnommen aus Rösch et al. [221] (Supplementary Information), veröffentlicht unter CC BY 4.0-Lizenz (*open access*, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Tabelle 4.2.: Thermoelektrische Eigenschaften einer gedruckten Schicht TiS_2 bei Raumtemperatur (300 K). [221]

Elektrische Leitfähigkeit σ	$54400 \pm 7600 \frac{\text{S}}{\text{m}}$
Seebeck-Koeffizient α	$-96,6 \pm 8,6 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$
Thermische Leitfähigkeit κ	$0,69 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$ (geschätzt mit Ref. [225])
Gütezahl bei Raumtemperatur zT	0,22 (geschätzt mit Ref. [225])

4.1.3. Drucktinte aus Silberselenid

⁴Die von Dr. Mofasser Mallick am LTI entwickelte n-Typ thermoelektrische Drucktinte auf Basis von Silberselenid (Ag_2Se) wurde im Detail durch Mallick et al. [148, 173] publiziert.

Zur Herstellung der Ag_2Se -Tinte werden als erstes Silberpulver (Partikelgröße 2-3,5 μm) und Selenpulver (Partikelgröße 100 mesh) etwa im stöchiometrischen Verhältnis 73:27 gemischt und dem Gemisch 2 Gew.-% BYK Additiv hinzugefügt. Des Weiteren wird im Gewichtsverhältnis von 6:94 Polystyrol in Toluol aufgelöst. Anschließend wird das Pulvergemisch mit der Lösung im Gewichtsverhältnis 1:1 gemischt und für 72 Stunden bei 1200 rpm mit einem Magnetrührer gerührt. Alternativ wurde das Gemisch für eine Stunde bei 200-250 rpm in einer Planetenkugelmühle der Firma Fritsch vom Typ PULVERISSETTE 5 Premium Line gemahlen. Sowohl Mahlbecher (120 ml) als auch Mahlkugeln (10 mm) bestehen hierbei aus Zirkonoxid. Das Gewichtsverhältnis zwischen den Mahlkugeln und der Tinte besteht hierbei 10:1 [148]. Das Ergebnis ist eine viskose dunkle Drucktinte, geeignet für den Siebdruck (Abbildung 4.3). Um nach dem Druck eine leitfähige Schicht zu erhalten, muss die gedruckte Schicht jedoch nicht nur getrocknet, sondern auch bei höheren Temperaturen von 473 K für 5-10 Minuten gesintert werden, um aus Silber und Selen die thermoelektrisch effiziente β - Ag_2Se -Phase zu formen.

Die thermoelektrischen Eigenschaften der Ag_2Se -Drucktinte sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Diese wurden mit einem Dünnschichtanalysator der Firma Linseis (siehe Abschnitt 4.5) gemessen.

⁴Die in dieser Arbeit verwendeten Drucktinten aus Silberselenid wurden von Dr. Mofasser Mallick und Leonard Franke hergestellt.



Abbildung 4.3.: Drucktinte mit Silberselenid im Mahlbecher mit Mahlkugeln. Bildquelle: © 2022 Leonard Franke, reproduziert mit Erlaubnis.

Tabelle 4.3.: Thermoelektrische Eigenschaften einer gedruckten Schicht Ag_2Se bei Raumtemperatur (303 K). [148]

Elektrische Leitfähigkeit σ	$46000 \frac{\text{S}}{\text{m}}$
Seebeck-Koeffizient α	$-191 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$
Thermische Leitfähigkeit κ	$0,5 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$
Gütezahl bei Raumtemperatur zT	1,03

4.1.4. Drucktinte aus Bismuttellurid

⁵Die Entwicklung thermoelektrischer Drucktinten basierend auf Bismuttellurid ist insbesondere wegen dessen hohen zT -Wert ein wichtiger Durchbruch in der Materialentwicklung des LTI. Es konnte sowohl eine p-Typ- als auch eine n-Typ-Drucktinte entwickelt werden, die im Detail in den Publikationen Ref. [179] und [150] von Mallick et al. veröffentlicht wurden.

Anders als bei der Silberselenid-tinte wird als Ausgangsmaterial bereits Pulver der thermoelektrisch effizienten Phase verwendet. Die einzelnen Partikel werden dann über das anorganische Bindemittel Cu_2Se auf mikroskopischer Skala miteinander verlötet.

Zur Herstellung der p-Typ-Tinte wird ein Block $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ (p-BST) sowie $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ (n-BT) für die n-Typ-Tinte mit einer Kaffeemühle unter Stickstoffatmosphäre zu einem Pulver mit inhomogener Partikelgröße im Mikrometer bis Millimeterbereich gemahlen. Für das anorganische Bindemittel werden Kupferpulver und Selenpulver im molaren Verhältnis von 2:1 gemischt. Für das p-Typ Material werden p-BST mit dem anorganischen Bindemittel im Gewichtsverhältnis 95:5 und für das n-Typ Material im Gewichtsverhältnis 90:10 gemischt.

Für das Lösemittel wird als Bindemittel Polyvinylpyrrolidon (PVP) in N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) im Gewichtsverhältnis von 8:92 aufgelöst. Zuletzt werden die Pulvergemische mit dem Lösemittel im Gewichtsverhältnis 4:1 vermengt.

⁵Die in dieser Arbeit verwendeten Drucktinten aus Bismuttellurid wurden von Dr. Mofasser Mallick und Leonard Franke hergestellt.

Die fertige Mixtur wird im nächsten Schritt in einen Mahlbecher aus Zirkonoxid (120 mm) mit 10 mm Mahlkugeln im Gewichtsverhältnis 10:1 gegeben, verschlossen und mit Argon gespült. Anschließend wird der Behälterinhalt in einer Planetenkugelmühle (p-Typ und n-Typ getrennt) bei 200 rpm für 45 Minuten gemahlen, um die fertigen Drucktinten für den Siebdruck zu erhalten (Abbildung 4.4).

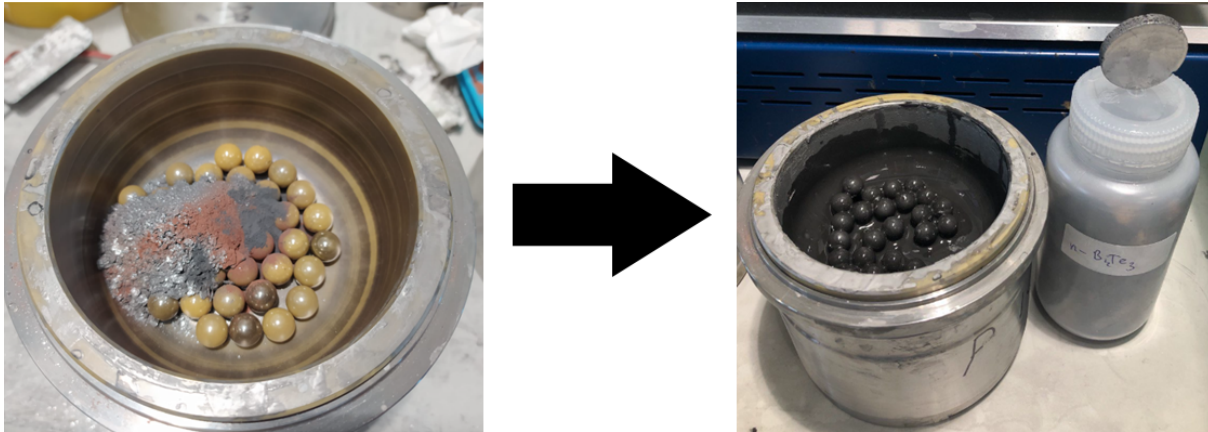


Abbildung 4.4.: Thermoelektrischen Drucktinte mit Bismuttellurid, hergestellt mit einer Kugelmühle. Bildquelle: © 2022 Leonard Franke, reproduziert mit Erlaubnis.

Tabelle 4.4.: Thermoelektrische Eigenschaften einer gedruckten Schicht aus p-BST- und n-BT-Tinte bei Raumtemperatur (303 K). [150]

	p-BST	n-BT
Elektrische Leitfähigkeit σ	$64970 \frac{S}{m}$	$25271 \frac{S}{m}$
Seebeck-Koeffizient α	$157 \frac{\mu V}{K}$	$-204 \frac{\mu V}{K}$
Thermische Leitfähigkeit κ	$0,62 \frac{W}{mK}$	$0,46 \frac{W}{mK}$
Gütezahl bei Raumtemperatur zT	0,782	0,688

Um die gedruckten Schichten aus p-BST und n-BT leitfähig zu machen, werden diese mittels photonischem Sintern gesintert. Dieses erhitzt den gedruckten Film lokal für nur einige Mikrosekunden auf sehr hohe Temperaturen. Dies führt zur Formung der leitfähigen β -Cu_{2- δ} Se Phase [147, 151] zwischen den Korngrenzen des thermoelektrischen Materials, welche so als Nanolot wirkt und die gesamte Leitfähigkeit des Films verbessert [150]. Die genaue Funktionsweise des photonischen Sinterns wird in Abschnitt 4.4 beschrieben.

Zur Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften, die in Tabelle 4.4 gelistet sind, wurden die gedruckten Schichten charakterisiert. Die elektrische Leitfähigkeit wurde mit dem Hall-Messgerät Linseis HCS 10, der Seebeck-Koeffizient mit einem hauseigenen Messplatz und die thermische Leitfähigkeit mit einem Dünnschichtanalysator von Linseis gemessen. Die Details der Messungen werden in Abschnitt 4.5 genauer beschrieben.

4.2. Zusätzliche Materialien zur Herstellung gedruckter TEGs

Zur Herstellung gedruckter thermoelektrischer Generatoren werden neben druckbaren thermoelektrischen Materialien auch weitere Materialien verwendet, die sorgfältig ausgewählt werden müssen, um die letztliche Leistung des gedruckten TEGs nicht zu beeinträchtigen. Dazu gehören zum einen leitfähige Drucktinten für elektrische Kontakte sowie dielektrische Tinten zur Strukturierung und zur elektrischen Isolierung. Ebenso ist die Auswahl des Substratmaterials und der Substratdicke von großer Bedeutung für die spätere Ausgangsleistung des TEGs. In diesem Abschnitt werden daher alle weiteren Materialien vorgestellt, die für die Herstellung der in Kapitel 6 vorgestellten TEGs verwendet wurden.

4.2.1. Leitfähige Drucktinten

Leitfähige Drucktinten dienen sowohl als niederohmiges Kontaktmaterial zwischen den Thermoelementen, als auch für die Außenkontakte des Bauteils. Es gibt zahlreiche auf dem Markt erhältliche leitfähige Drucktinten, welche speziell für die Herstellung gedruckter Elektronik entwickelt wurden. Bei der Auswahl der Kontaktmaterialien muss insbesondere darauf geachtet werden, dass es mit den thermoelektrischen Materialien einen niedrigen elektrischen Kontaktwiderstand hat und dass der Kontakt chemisch stabil ist. Des Weiteren müssen die Drucktinten mit dem Substratmaterial und den Sintermethoden aus Abschnitt 4.4 kompatibel sein. Zuletzt müssen die Tinten noch rheologisch für das Siebdruckverfahren geeignet sein.

Für die Herstellung der in Kapitel 6 vorgestellten TEGs wurden daher, basierend auf den genannten Kriterien, eine Silbertinte und eine Carbontinte ausgewählt.

4.2.1.1. Silbertinte

Die verwendete Silbertinte ist die 44958 Silver Conductive Ink von Alfa Aesar [226]. Laut Hersteller hat das Material eine elektrische Leitfähigkeit von etwa 33.000 S/m. Die Tinte kann direkt für den Siebdruck verwendet werden und kann bereits bei niedrigen Temperaturen von 110°C gesintert werden. Die Tinte ist auf allen verwendeten Substraten verwendbar.

4.2.1.2. Carbontinte

Während mit der Silbertinte vorrangig Kontaktfelder und Leiterbahnen gedruckt werden, wird die Carbontinte DM-CAP-4703s von Dycotec Materials [227] zur Reduktion der Kontaktwiderstände zwischen den thermoelektrischen Materialien und der Silbertinte verwendet. Das Material dient als Diffusionsbarriere, sodass es zu keinen chemischen Reaktionen zwischen den anorganischen Tinten kommt. Die Tinte kann mit dem Siebdruckverfahren verarbeitet werden und wird direkt auf andere gedruckte Schichten aufgedruckt, sodass eine Kompatibilität mit dem Substrat nicht notwendig ist.

4.2.2. Dielektrische Drucktinten

Zur elektrischen Isolation von Kontakten sowie zur geometrischen Strukturierung werden dielektrische Materialien in den gedruckten TEGs verwendet. Ähnlich wie bei den leitfähigen Materialien, muss eine chemische Kompatibilität zu den anderen Drucktinten und den verwendeten Substratmaterialien gewährleistet sein. Ebenfalls müssen die Tinten mit dem Siebdruckverfahren druckbar sein und die Sinterprozesse für die thermoelektrischen Materialien überstehen.

Als dielektrische Tinten können daher LOCTITE EDAG PD 038 E&C [228] und LOCTITE EDAG 452SS E&C [229] verwendet werden, welche eine gute Adhäsion zu allen Substraten haben und mit UV Licht gehärtet werden können. Ebenfalls können auch selbst entwickelte dielektrische Tinten verwendet werden.

4.2.3. Substratmaterialien

Einer der wichtigsten Schritte bei der Herstellung leistungsfähiger gedruckter TEGs ist die Auswahl eines geeigneten Substratmaterials. Das Substrat muss gleichzeitig mechanische, thermische und elektrische Funktionen im Bauteil erfüllen, ohne dabei die thermoelektrische Leistung der gedruckten Thermoschenkel zu stark zu beeinträchtigen. Ebenso müssen die Materialien eine thermische Beständigkeit während des Sinterprozesses und Betriebs (insbesondere bei Hochtemperaturanwendungen) beweisen. Demnach besteht ein großer Anforderungskatalog an Substratmaterialien, welche im Folgenden im Detail aufgelistet werden.

Mechanische Anforderungen:

- Die Substratfolie sollte dem Bauteil ausreichend mechanische Stabilität (Reißfestigkeit) verleihen, sodass es in der Herstellung, Handhabung und Anwendung robust und mechanisch belastbar ist. Gleichzeitig sollte das Substrat aber so dünn wie möglich sein, um dessen Einfluss auf das thermoelektrische Verhalten des TEGs so gering wie möglich zu halten.
- Das Substrat sollte flexibel sein, um insbesondere gefaltete Bauteile herstellen zu können und eine Vielzahl an Wärmequellen mit gekrümmten Oberflächen (bspw. heißes Rohr, Wearables, Wärmeübertrager) bedienen zu können.
- Das Substratmaterial muss zu den verwendeten Drucktinten chemisch kompatibel sein und über eine hervorragende Adhäsion erlauben.

Thermische Anforderungen:

- Je nach Bauteilarchitektur ergeben sich unterschiedliche Anforderungen an die thermische Leitfähigkeit des Substratmaterials.
 - Bei einer gefalteten Bauteilarchitektur, wie sie in Abschnitt 6.2 beschrieben wird, sind Substrat und Thermopaare thermisch parallel geschaltet. Dadurch entsteht ein parasitärer Wärmestrom an den thermoelektrischen Elementen vorbei, der die effektive Temperaturdifferenz und somit die elektrische Leistung des TEGs reduziert. Um diesen Effekt zu reduzieren, sollte das Substratmaterial eine minimal niedrige thermische Leitfähigkeit haben.
 - Bei einer planaren Bauteilarchitektur, wie sie in Abschnitt 6.5 beschrieben wird, sind Substrat und Thermopaare thermisch in Serie geschaltet. Dadurch reduziert das Substrat die effektive Temperaturdifferenz, die an Thermopaaren anliegt, und somit die elektrische Leistung des TEGs. Um diesen Effekt zu reduzieren, sollte das Substratmaterial eine maximal hohe thermische Leitfähigkeit haben.
- Das Substratmaterial sollte eine hohe thermische Stabilität vorweisen. Zum einen muss es die hohen Temperaturen aushalten, die bei den unterschiedlichen Sinterprozessen nach dem Drucken erreicht werden, zum anderen muss es gegebenenfalls bei Hochtemperaturanwendungen auch im Betrieb Temperaturen von mehreren 100 °C aushalten.

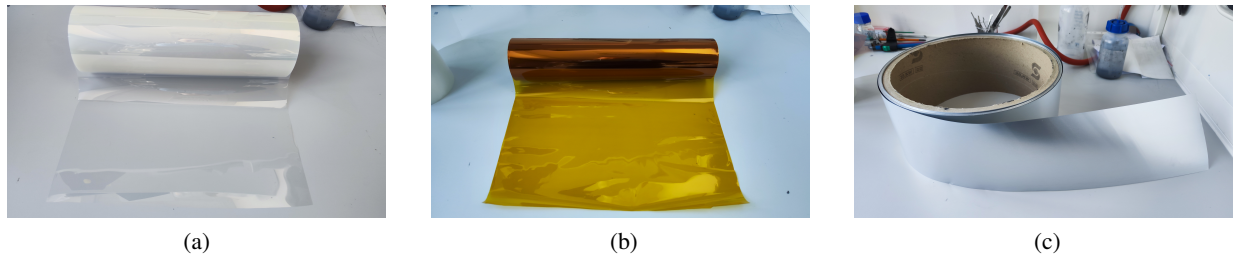


Abbildung 4.5.: Auswahl an möglichen Substratfolien für die Herstellung von gedruckten TEGs. (a) Folie aus Polyethylenphthalat (PEN). (b) Folie aus Polyimid (Kapton®). (c) Folie aus eloxiertem Aluminium.

Elektrische Anforderungen:

- Unter allen Umständen muss das Substrat elektrisch isolierend sein, da es sonst zu Kurzschlüssen zwischen den gedruckten Thermoelementen kommt, die die Funktionalität des Bauteils zerstören.

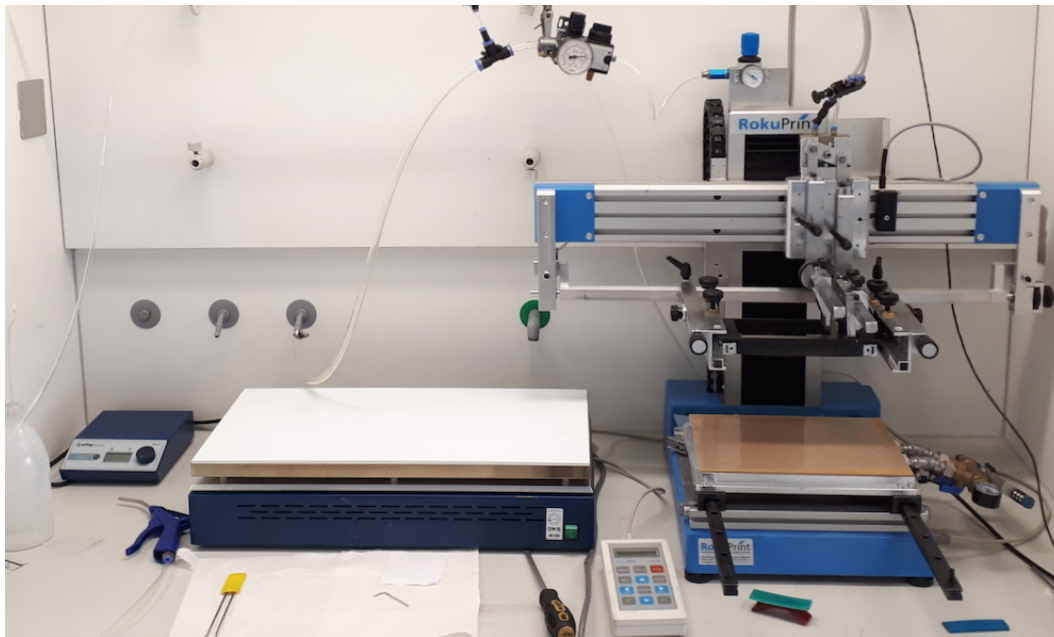
Für eine gefaltete Bauteilarchitektur bieten sich daher Polymerfolien aus bspw. Polyethylenphthalat (PEN, Abbildung 4.5a) oder Polyimid (Kapton®, PI, Abbildung 4.5b) an. Polymerfolien sind mechanisch flexibel und elektrisch isolierend und bieten eine gute Adhäsion für die thermoelektrischen Drucktinten. Die thermische Leitfähigkeit von PEN mit $0,22 \text{ W}/(\text{mK})$ [224] und von PI mit $0,12 \text{ W}/(\text{mK})$ [230] (bei Raumtemperatur) sind zwar nicht vernachlässigbar klein, aber niedrig gegenüber den thermischen Leitfähigkeiten der thermoelektrischen Materialien, sodass der parasitäre Wärmefluss durch das Substrat verhältnismäßig gering bleibt. PEN ist bis zu einer Temperatur von 155°C [231] und PI bis zu einer Temperatur von 520°C stabil [230], sodass für Materialien mit einer höheren Sintertemperatur PI zu bevorzugen ist.

Beim photonischen Sintern werden die thermoelektrischen Tinten mit einem hochintensiven Lichtpuls bestrahlt, welche sich durch Absorption des Lichtimpulses stark erhitzen und so gesintert werden. Da die Polymerfolien transparent sind, wird der Lichtpuls von ihnen kaum absorbiert und die thermoelektrischen Tinten können selektiv bei hohen Temperaturen gesintert werden. Auch die Substratdicke wird maßgeblich vom Sinterprozess limitiert. Je dünner das Substrat, desto weniger Wärme kann es aufnehmen, bevor es sich thermisch zersetzt. Daher erlauben wärmebeständigere Substrate auch dünnere Substratdicken, die zu einer höheren Leistung des TEGs beitragen.

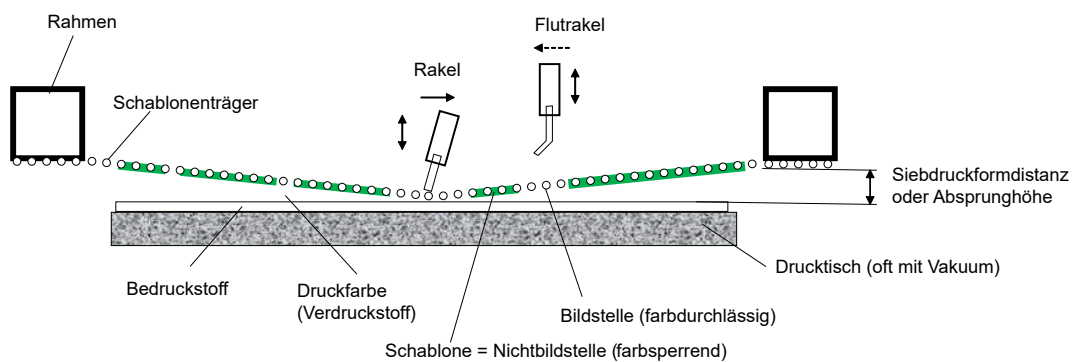
Für eine planare Bauteilarchitektur bieten sich dünne Metallfolien an, deren Oberfläche zur elektrischen Isolation passiviert wird. Die hohe thermische Leitfähigkeit von Metallen bildet eine Trägerschicht mit geringem thermischem Widerstand, welche die Wärme gut in die thermoelektrischen Elemente leitet und zu einer hohen Leistung des TEGs beiträgt. Zudem sind Metallfolien thermisch und mechanisch sehr stabil, sodass sie mit allen Sinterprozessen kompatibel sind und auch für Hochtemperaturanwendungen geeignet sind. Eine auf dem Markt kommerziell erwerbbar eloxierte Aluminiumfolie ist Annoxal EN AW 1050A-H18 [232] (Abbildung 4.5c). Diese ist mit einer $4,4 - 5,8 \mu\text{m}$ dicken Eloxalschicht passiviert und wurde daher für die planaren TEGs in Abschnitt 6.5 verwendet.

4.3. Druckverfahren

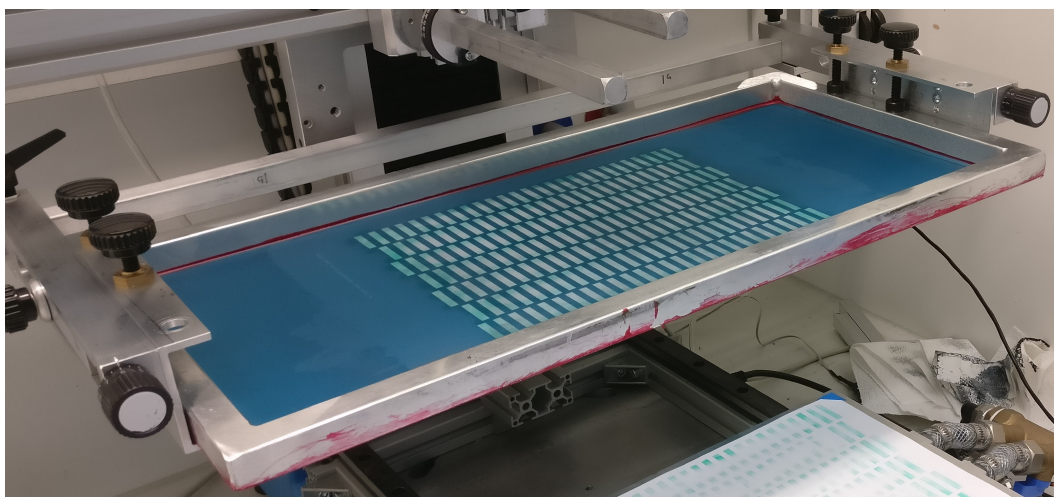
Das in dieser Arbeit gewählte Druckverfahren zur Herstellung gedruckter thermoelektrischer Generatoren ist das Siebdruckverfahren, da es eine Reihe von Vorteilen kombiniert, die eine hohe Ausgangsleistung



(a)



(b)



(c)

Abbildung 4.6.: Flachbettsiebdruckverfahren. (a) RokuPRINT SD 05 Druckmaschine mit Heizplatte zum Trocknen der gedruckten Tinten. (b) Schematische Zeichnung der Funktionsweise eines Flachbettsiebdruckverfahrens. (c) Drucksieb für die RokuPRINT SD 05. Bildquelle (a) + (c): © 2018 Otego GmbH (reproduziert mit Erlaubnis von Urheber André Gall), Bildquelle (b): © 2023 G. Hübner, Hochschule der Medien (HdM) [233] (reproduziert mit Erlaubnis von Urheber Prof. Dr.-Ing. Gunter Hübner).

tung der TEGs erlauben. Es können damit, verglichen zu anderen Druckverfahren wie dem Tintenstrahl- druck oder Hochdruck, deutlich größere Schichtdicken von mehreren 10µm auf die Substratfolie auf- getragen werden. Dickere Schichtdicken bedeuten in den meisten Fällen eine höhere Ausgangsleistung des TEGs. Bei einer gefalteten Bauteilarchitektur entsteht der Leistungsvorteil durch einen niedrigeren elektrischen Innenwiderstand, während bei einer planaren Bauteilarchitektur oftmals eine Leistungsstei- gerung durch einen verringerten thermischen Leitwert erreicht wird (siehe Kapitel 7).

Des Weiteren bietet der Siebdruck einen guten Kompromiss zwischen einer guten Druckauflösung und einer großflächigen Schichtdeposition. Eine gute Druckauflösung begünstigt ebenfalls eine höhere Aus- gangsleistung der gedruckten TEGs, da dadurch die Überlappbereiche zwischen gedruckten Schichten möglichst klein gedruckt werden können. Diese Überlappbereiche sind üblicherweise mit Leistungsver- lusten behaftet, da sie nicht effektiv zum Seebeck-Effekt beitragen. Außerdem erlaubt eine gute Druck- auflösung, die Thermopaare enger aneinander zu positionieren und somit mehr Thermopaare pro Fläche zu erhalten. Dies begünstigt eine höhere Ausgangsspannung, wodurch die generierte Leistung durch ein angeschlossenes Power Management effizienter genutzt werden kann. Die großflächige Schichtdeposi- tion, die der Siebdruck bietet, erlaubt eine hervorragende Skalierbarkeit für die Herstellung gedruckter TEGs, entweder durch die Herstellung großflächiger Bauteile oder eine Massenproduktion in hohen Stückzahlen.

In dieser Arbeit werden im Speziellen der Flachbettsiebdruck und der Rotationssiebdruck zur Herstellung thermoelektrischer Generatoren verwendet. Der Flachbettsiebdruck eignet sich gut für die Entwicklung von Prototypen im Labormaßstab, für kleinere Bauteile und allgemeine Drucktests. Der Rotationssieb- druck eignet sich hingegen für die Massenproduktion von gedruckten thermoelektrischen Bauteilen am laufenden Band und großflächigen Bauteilen. Die verwendeten Druckmaschinen sowie deren Funktions- weise werden in den folgenden beiden Abschnitten im Detail beschrieben.

4.3.1. Flachbettsiebdruck

Das LTI verfügt über eine Flachbettsiebdruckmaschine des Typs SD 05 von RokuPRINT (Abbildung 4.6a). Mit ihr können Layouts bis 300mm×480mm (etwas größer als das DIN A3 Format) gedruckt werden. Das Funktionsprinzip der Druckmaschine ist schematisch in Abbildung 4.6b dargestellt. Die Druck- maschine besteht aus einem Drucktisch, welcher das zu bedruckende Substrat mittels Vakuum fixiert. Oberhalb des Tisches wird das Drucksieb eingeklemmt (Abbildung 4.6c). Es besteht aus einem Alumi- niumrahmen, in dem ein Sieb eingespannt ist, auf das mit undurchlässigem Fotolack eine Schablone mit Aussparungen (sog. Bildstellen) in Form des Drucklayouts aufgetragen ist.

Für einen Druckprozess wird zunächst die Drucktinte auf dem Sieb aufgebracht, welche durch das Flut- rakel gleichmäßig über die Schablone verteilt wird. Die Druckmaschine fährt dann das Sieb auf Ab- sprunghöhe herab und drückt die Drucktinte mit einem zweiten Gummirakel durch die Schablone durch, um das Material im gewünschten Drucklayout abzuschneiden. Die gedruckte Schicht wird anschließend direkt auf der nebenstehenden Hotplate getrocknet (nicht gesintert). Für jedes zu druckende Material wird dieser Prozess mit der entsprechenden Druckschablone neu wiederholt, bis das fertige Bauteil her- gestellt wird. Die Bauteile aus den Abschnitten 6.4 und 6.5 wurden mit der RokuPRINT Druckmaschine hergestellt.

Für die Bauteile in Abschnitt 6.2.3 wurde alternativ eine Flachbettsiebdruckmaschine des Typs Kam- mann K15 Q-SL verwendet, die eine sehr ähnliche Funktionalität besitzt und sich am InnovationLab in Heidelberg befindet. Die Siebe für den Flachbettsiebdruck wurden von der Schildmann GmbH in Borg-

holzhausen angefertigt.

4.3.2. Rotationssiebdruck

Zum Drucken von sehr großen Stückzahlen bzw. von sehr großen Flächen ist vorteilhafter, ein Rotations-siebdruckverfahren zu nutzen. Das InnovationLab in Heidelberg verfügt über eine große Rolle-zu-Rolle-Druckanlage vom Typ Gallus RCS 330 (Abbildung 4.7a), bei der bis zu vier Druckeinheiten installiert und somit bis zu vier Materialien hintereinander am Fließband gedruckt werden. Thermoelektrische Generatoren können hierbei mit mindestens zwei Druckeinheiten, mit Rotationssiebdruckwerken für das p- und n-Typ Material hergestellt werden. Der Rotationssiebdruck (Abbildung 4.7b) ist dem Flachbettsiebdruck vom Grundprinzip sehr ähnlich, kann jedoch gleichmäßigere Schichten herstellen. Die Schablone mit dem Druckmuster ist hier als Druckzylinder aufgerollt und die Drucktinte wird innerhalb des Zylinders verteilt. Beim Druckvorgang wird das Substrat zwischen rotierendem Druckzylinder und Gegen-druckzylinder durchgezogen und ein stationäres Rakel im Inneren des Druckzylinders drückt die Drucktinte durch die Aussparungen auf das Substrat. Nach jeder Druckeinheit können im Bahnverlauf der Druckanlage Trockner eingebaut werden, um die gedruckten Schichten zu trocknen. Die Bahngeschwindigkeit der Druckmaschine wird dabei maßgeblich durch den Trocknungsprozess begrenzt. So können in einem kontinuierlichen Rolle-zu-Rolle-Verfahren beliebig viele Bauteile nacheinander gedruckt werden, wobei pro vollständige Umdrehung ein thermoelektrischer Generator entsteht. Die Bauteilgröße ist dabei durch Länge und Umfang des Druckzylinders bemessen und beträgt $33 \text{ cm} \times 45,72 \text{ cm}$. Die Druckzylinder wurden von der Firma Gallus hergestellt. Eine Druckeinheit der Gallus RCS 330 mit einem Druckzylinder ist in Abbildung 4.7c abgebildet.

4.4. Sintermethoden

Wie in Abschnitt 4.1 bereits erläutert, müssen einige thermoelektrische Materialien nach dem Drucken und Trocknen der Schichten noch bei hohen Temperaturen gesintert werden, um entweder die gewünschte thermoelektrische Materialphase auszubilden, oder aber um die Mikropartikel mit Nanolot elektrisch zu verbinden. Erhitzt man die gedruckten Schichten jedoch einfach an der Luft, beispielsweise einer Hotplate oder einem Ofen, so oxidieren die Materialien und deren guten thermoelektrischen Eigenschaften werden zerstört. Eine mögliche Lösung ist das Sintern in einem Vakuum- oder Schutzgasofen, um die gedruckten Schichten von Sauerstoff und Luftfeuchte zu isolieren. Eine weitere Möglichkeit, die gedruckten Materialien zu sintern, ohne diese zu oxidieren, ist durch photonisches Sintern, welche im Folgenden vorgestellt wird.

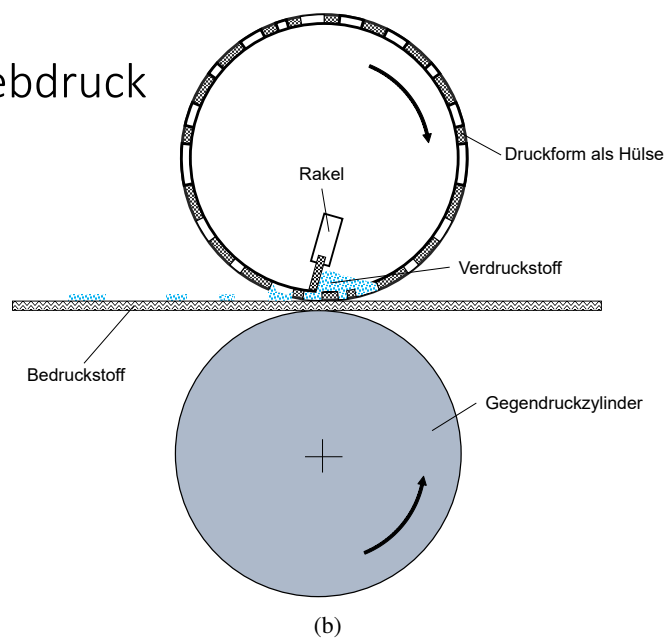
Photonisches Sintern

Das LTI verfügt über ein System zum photonischen Sintern vom Typ PulseForge 1200 von Novazentrix (Abbildung 4.8a). Die Funktionsweise ist schematisch in Abbildung 4.8b dargestellt. Die gedruckten Bauteile werden auf dem Prozesstisch ausgebreitet und von oben mit intensiven Lichtimpulsen bestrahlt. Die Lichtimpulse sind dabei in Intensität, Dauer und Anzahl für das zu sinternde Material einstellbar. Da die Polymersubstrate transparent sind, wird das Licht von ihnen nicht oder nur teilweise absorbiert. Dadurch erwärmen sich diese deutlich weniger und werden somit nicht thermisch zerstört. So kann das thermoelektrische Material selektiv erhitzt gesintert werden. Des Weiteren ist vorteilhaft, dass die

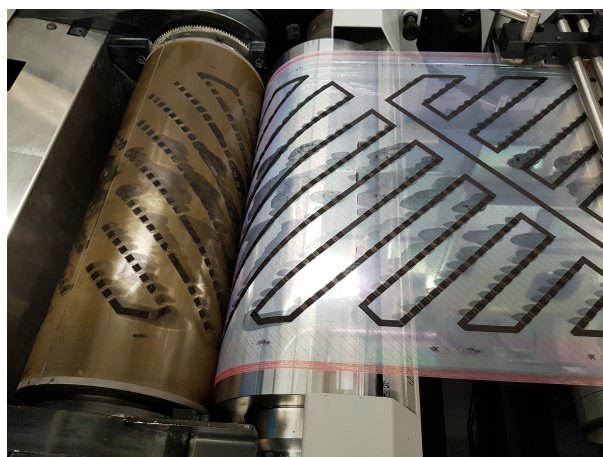


(a)

Prinzip Rotationssiebdruck



(b)

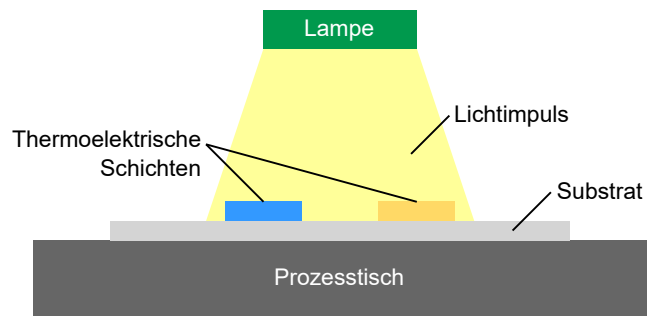


(c)

Abbildung 4.7.: Rotationssiebdruckverfahren. (a) Gallus RCS 330 Druckmaschine am InnovationLab in Heidelberg. (b) Schematische Zeichnung eines Rotationssiebdruckverfahrens (c) Druckeinheit für Rotationssiebdruck in der Gallus RCS 330 mit Rundsieb und Gegendruckzylinder. Bildquelle (a) + (c): © 2018 Otego GmbH (reproduziert mit Erlaubnis von Urheber André Gall), Bildquelle (b): © 2023 G. Hübner, Hochschule der Medien (HdM) [233] (reproduziert mit Erlaubnis von Urheber Prof. Dr.-Ing. Gunter Hübner).



(a)



(b)

Abbildung 4.8.: Photonisches Sintern. (a) Novacentrix PulseForge 1200 für photonisches Sintern. (b) Schematische Zeichnung der Funktionsweise eines photonischen Sinterverfahrens.

Lichtimpulse nur wenige Millisekunden dauern, wodurch der Einfluss von Oxidation auf die thermoelektrische Druckschicht, soweit vermieden werden kann, um ein niederohmiges Bauteil zu realisieren. Außerdem ermöglicht photonisches Sintern funktionale thermoelektrische Druckschichten innerhalb von Millisekunden zu erhalten und lange Sinterprozesse in Konvektionsofen zu vermeiden. Dies erlaubt eine potenzielle Integration des Prozesses in ein skaliertes Rolle-zu-Rolle-Herstellungsverfahren [151].

4.5. Charakterisierungsmethoden für gedruckte thermoelektrische Materialien

In diesem Abschnitt werden alle Methoden zur Charakterisierung der gedruckten thermoelektrischen Materialien aus Abschnitt 4.1 beschrieben. Dazu gehören die elektrische Leitfähigkeit, der Seebeck-Koeffizient und die thermische Leitfähigkeit. Des Weiteren muss für die meisten Messungen die Schichtdicke der gedruckten Schichten bekannt sein, weshalb diese separat im Vorhinein ermittelt werden muss.

4.5.1. Messung der Schichtdicke

Die Messung der Schichtdicke findet mit einem Weißlichtinterferometer vom Typ Bruker contour GT-K 3D statt. Die rein optische Messmethode hat den Vorteil, dass die gedruckten Schichten nicht berührt oder beschädigt werden. Dadurch können die gleichen Proben für die weiteren Messungen weiterverwendet werden. Das der Messung zugrunde liegende Prinzip ist das Michelson-Interferometer [234]. Die Messung erzeugt ein präzises dreidimensionales Höhenprofil der Probe, aus dem zum einen die mittlere Schichtdicke, als auch die Rauigkeit der gedruckten Schicht ermittelt werden kann.

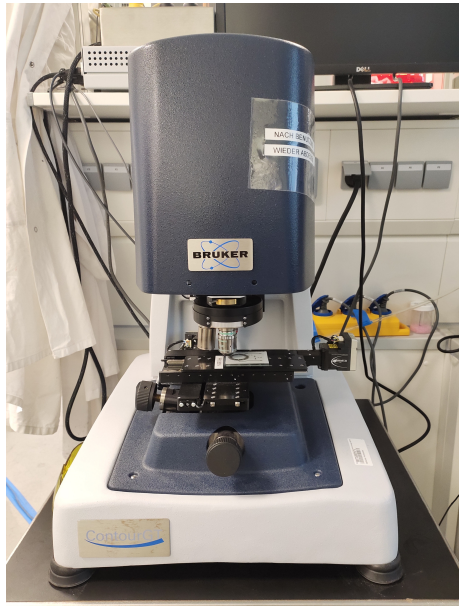


Abbildung 4.9.: Bruker contour GT-K 3D Weißlichtinterferometer zur Messung von Schichtdicken gedruckter thermoelektrischer Schichten.

4.5.2. Messung der elektrischen Leitfähigkeit

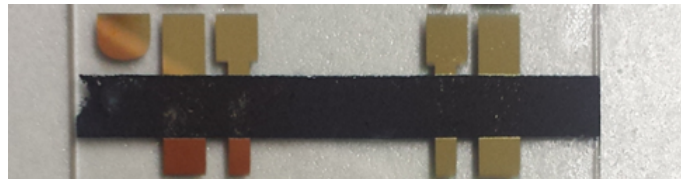


Abbildung 4.10.: Definierter gedruckter Messstreifen zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Bildquelle: Entnommen und angepasst aus Rösch et al. [221] (Supplementary Information), veröffentlicht unter CC BY 4.0-Lizenz (*open access*, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Die elektrische Leitfähigkeit wird mit einer SMU (Keithley 2182A) über eine Vierpunktmessung des elektrischen Widerstandes eines wohldefinierten Streifens thermoelektrischen Materials ermittelt, welcher auf ein Glassubstrat mit aufgedampften Goldkontakten durch eine Maske gedruckt wird (Abbildung 4.10). Die Breite des Streifens wird dabei durch die Maske und Länge des Streifens durch den Abstand der Kontakte genau festgelegt. Die Schichtdicke wird wie in Abschnitt 4.5.1 beschrieben. Über die genauen Dimensionen des Streifens und den gemessenen elektrischen Widerstand wird die elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Die Messung findet bei diesem Aufbau ausschließlich bei Raumtemperatur statt.

4.5.3. Messung des Seebeck-Koeffizienten

Für die Messung der Seebeck-Koeffizienten verfügt das LTI über einen hauseigenen Messplatz, der ebenfalls bereits in der Supplementary Information von Ref. [221] von Rösch et al. ausführlich beschrieben wurde. Abbildung 4.11a zeigt das Schema des Messaufbaus sowie eine vergrößerte schematische Zeich-

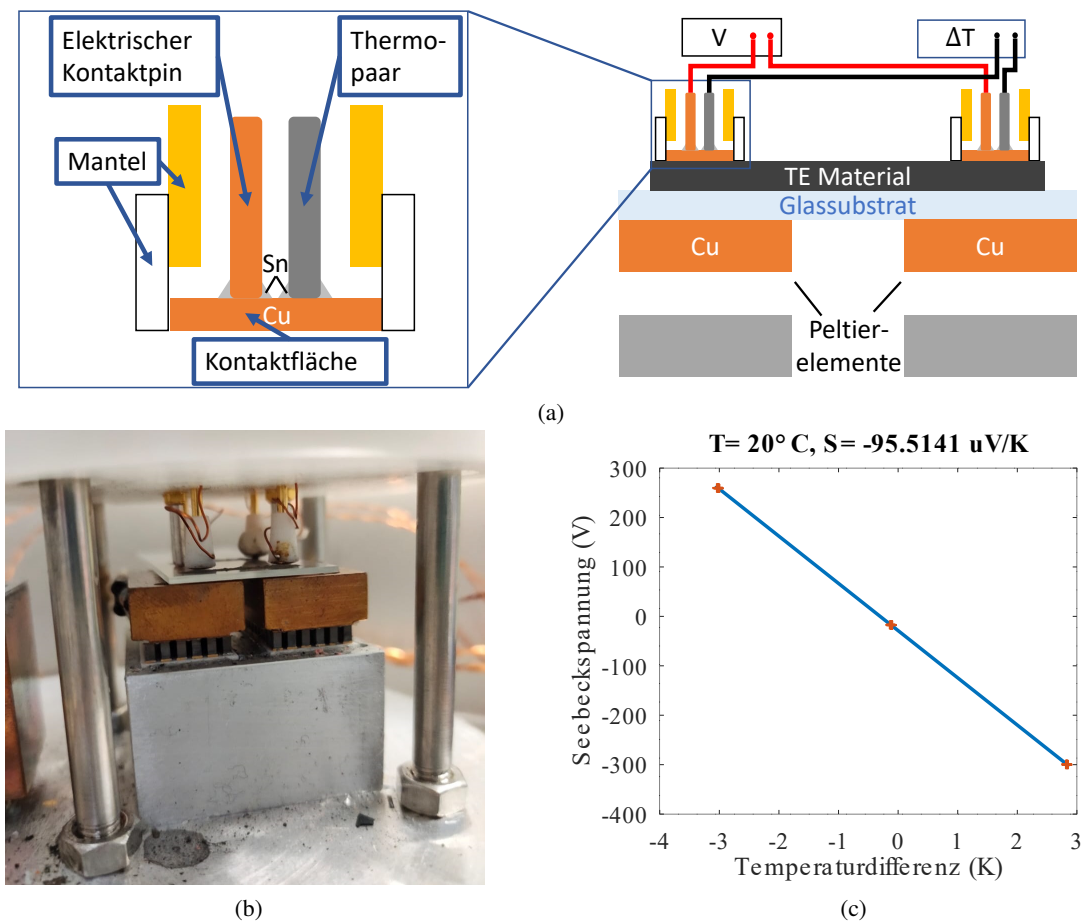


Abbildung 4.11.: Hauseigener Messaufbau zur Messung des Seebeck-Koeffizienten gedruckter Schichten. (a) Schematische Zeichnung der Funktionsweise des Messaufbaus mit einer vergrößerten Zeichnung der Messköpfe für Spannung und Temperatur. (b) Abbildung des Messaufbaus mit einer gerakelten Probe auf einem Galssubstrat. (c) Beispielmessdaten des Seebeck-Koeffizienten der TiS_2 -Tinte bei 20°C . Bildquelle: Entnommen und angepasst aus Rösch et al. [221] (Supplementary Information), veröffentlicht unter CC BY 4.0-Lizenz (*open access*, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

nung der Messkontakte. In Abbildung 4.11b ist ein Foto des Messaufbaus zu sehen. Dieser besteht aus zwei Kupferblöcken, die durch zwei Peltier-Elemente individuell temperaturreguliert werden können. Bei einer Messung wird die gedruckte Probe von oben mit zwei Kontaktpads kontaktiert, die gleichzeitig die Spannungs- und Temperaturdifferenz entlang der Probe messen. Die Messköpfe bestehen aus dünnen Kupferplättchen von etwa 2 mm Durchmesser, die im Inneren mit einem Draht kontaktiert sind, um die Spannung über der Probe zu messen. Darüber hinaus wird mit einem isolierten Thermoelement des Typs T die Temperatur der Kontaktplatte gemessen. Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit von Kupfer im Vergleich zum thermoelektrischen Material kann davon ausgegangen werden, dass die Kupferscheibe eine homogene Temperatur aufweist und die Temperaturdifferenz zwischen dem Thermoelement und dem elektrischen Kontakt vernachlässigbar ist. Das Setup wird durch ein selbst programmiertes LabVIEW Programm gesteuert, das durch eine bestimmte Sequenz den temperaturabhängigen Seebeck-Koeffizienten einer Probe misst. Abbildung 4.11c zeigt eine Beispielmessung der Titandisulfid-tinte bei 20°C . Um bei einer bestimmten Temperatur zu messen, führt die Software drei sequenzielle Schritte

durch, in denen drei Temperaturunterschiede von 6 K, 0 K und -6 K um den Temperaturpunkt herum an die Probe angelegt werden. Für die statistische Signifikanz werden in jedem Schritt 20 Messungen der Spannung und der Temperaturen an ihren Enden durchgeführt und gespeichert und für alle drei Schritte wiederholt. Um den Seebeck-Koeffizienten des Materials zu erhalten, korrigiert eine separate Analyse-Software die Messdaten um den Seebeck-Koeffizienten der Kupferkontakte und erstellt einen linearen Fit durch alle 60 Datenpunkte, um Offset-Fehler herauszurechnen. Die Steigung des linearen Fits entspricht dann dem Seebeck-Koeffizienten der thermoelektrischen Messprobe. Eine genaue Fehleranalyse des Messplatzes ist in der Supplementary Information von Ref. [221] von Rösch et al. veröffentlicht.

4.5.4. Messung der thermischen Leitfähigkeit

Für die Messungen der thermischen Leitfähigkeiten der thermoelektrischen Materialien verwendet das LTI einen kommerziellen Dünnschichtanalysator der Firma Linseis. Das System ist in der Lage, die temperaturabhängige thermische Leitfähigkeit einer planar gedruckten Probe in der Ebene zu messen. Dazu verwendet es eine 3ω -Methode mit einer hohen Präzision. Dies wird erreicht, indem das Material auf zwei extrem dünne Membranen aufgetragen werden, wodurch radiative Wärmeverluste herausgerechnet werden [235–237]. Das Messsystem, sowie die speziellen Messchips mit den Membranen werden im nächsten Abschnitt 4.5.5 genauer vorgestellt.

4.5.5. Kommerzielle Messsysteme

Das LTI verfügt über zwei kommerziell erhältliche Messsysteme der Firma Linseis, mit denen eine Reihe an Charakterisierungen an thermoelektrischen Materialien durchgeführt werden können [238, 239].

Das erste System ist der Dünnschichtanalysator TFA (Abbildung 4.12a), welcher an einer einzelnen Materialprobe elektrische Leitfähigkeit, Seebeck-Koeffizient und thermische Leitfähigkeit sowie die spezifische Wärmekapazität in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 260 °C messen kann. Dazu werden die Materialien mittig auf spezielle Messchips mit zwei dünnen Membranen (Abbildung 4.12c) aufgetragen. Der Messchip wird im Anschluss in eine evakuierte Messkammer eingebaut und alle Kontaktpads des Chips gleichzeitig von oben kontaktiert (Abbildung 4.12a). Die Schichtdicke der Materialprobe muss vorher durch eine Messung mit dem Weißlichtinterferometer aus Abschnitt 4.5.1 ermittelt werden. Je nach Bedarf können über eine Software unterschiedliche Messsequenzen ausgeführt werden, die vom Messsystem nacheinander durchgeführt werden. Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit verwendet das System eine Van-der-Pauw Methode und für die Messung der thermischen Leitfähigkeit eine durch Völklein et al. weiterentwickelte 3ω -Methode [236, 237, 240]. Die Seebeck-Koeffizienten werden mit separaten präzisen Temperatur- und Spannungsmessungen eines angelegten Temperaturgradienten bestimmt. Durch eine Analysesoftware können aus den drei thermoelektrischen Größen direkt der temperaturabhängige zT -Wert des Materials berechnet werden [235, 238].

Des Weiteren verfügt das LTI über ein Hall-Effekt Messsystem (Abbildung 4.12b) vom Typ HCS10 der Firma Linseis, mit dem ebenfalls die elektrische Leitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient gedruckter thermoelektrischer Materialien gemessen werden können. Die Messprinzipien sind hier ebenfalls eine Van-der-Pauw-Methode für die elektrische Leitfähigkeit und dezidierte Messung der Spannung und Temperaturdifferenz über der Probe für den Seebeck-Koeffizienten. Zusätzlich verfügt das Gerät über einen großen Elektromagneten, mit dem ein Magnetfeld von bis zu 1 Tesla an die Materialprobe angelegt werden kann. Dies ermöglicht es, Hall-Messungen durchzuführen, mit denen die Ladungsträgerkonzentration

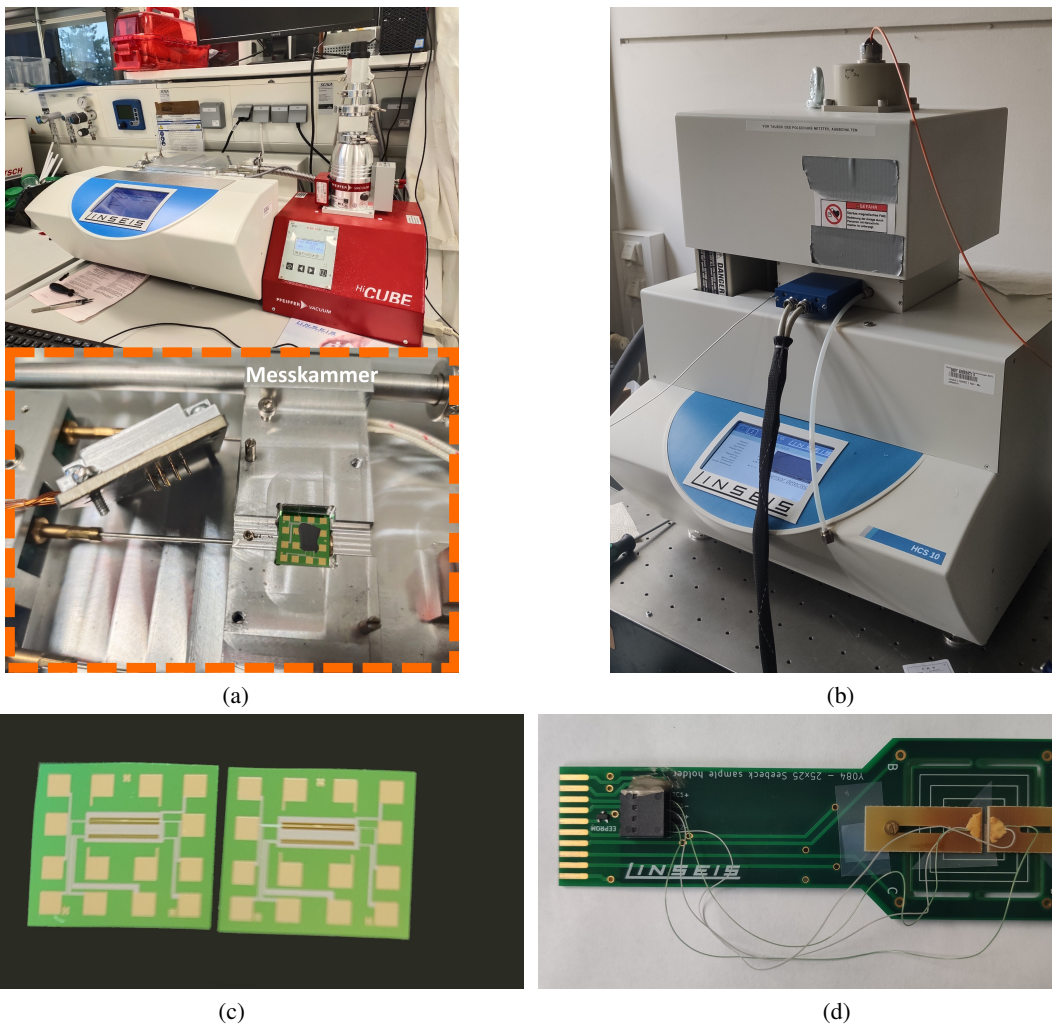


Abbildung 4.12.: Kommerzielle Messsysteme der Firma Linseis. (a) Dünnschichtanalysator TFA und Vakuumkammer mit eingelegetem bedrucktem Messchip und Messkopf. (b) Hall-Effekt Messsystem HCS10. (c) Messchip für das TFA System ohne aufgetragenes Material. (d) Probenhalter für das HCS10 Messsystem.

tration und Ladungsträgermobilität der Materialprobe bestimmt werden können. Durch die integrierte Kühlmöglichkeit mit flüssigem Stickstoff können Messungen in einem Temperaturbereich von $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt werden [239]. Abbildung 4.12b zeigt den Probenhalter für das HCS10 Messsystem.

Ein großer Vorteil des Hall-Effekt Messsystems gegenüber des Dünnschichtanalysators ist, dass es möglich ist, die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten ohne eine Deposition der Materialien auf die dünnen Membranen der Messchips durchzuführen. Insbesondere wenn die Materialien gesintert werden müssen, brechen die dünnen Membranen der Messchips häufig und eine Messung ist nicht mehr möglich. Mit dem HCS10 können die Proben auf beliebigen Substraten vermessen werden, insbesondere auf Substraten, die den Sinterprozess überstehen.

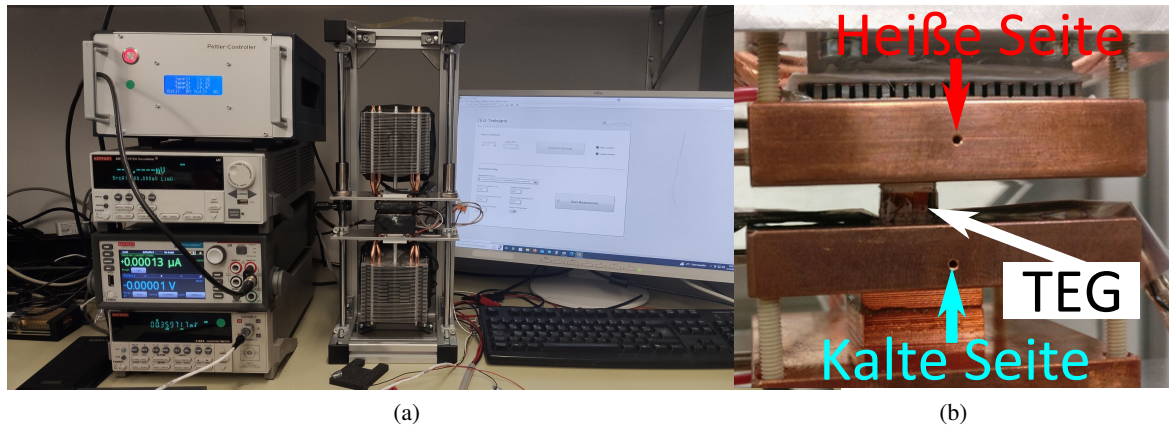


Abbildung 4.13.: (a) Messaufbau zur Messung der elektrischen Eigenschaften eines TEGs. (b) Kern des Messaufbaus in dem ein TEG zwischen zwei Kupferblöcke, die die Heiß- und Kaltseite abbilden, eingeklemmt wird. Bildquelle: Entnommen und angepasst aus Rösch et al. [221] (Supplementary Information), veröffentlicht unter CC BY 4.0-Lizenz (*open access*, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

4.6. Charakterisierungsmethoden für gedruckte TEG

Zur Charakterisierung der fertigen, gedruckten TEGs in Kapitel 6 verfügt das LTI über einen Messplatz, der von Michael Wagner in seiner Masterarbeit entwickelt wurde (Abbildung 4.13a) [241].

Der Kern des Messplatzes besteht aus zwei Kupferblöcken, die mithilfe von Peltier-Elementen temperaturreguliert werden. Der TEG wird dann zwischen die Kupferblöcke geklemmt, sodass der Block oberhalb des TEGs eine Wärmequelle und der Block unterhalb eine Wärmesenke simuliert (Abbildung 4.13b). Um den thermischen Kontaktwiderstand zwischen den Kupferblöcken und dem TEG zu verringern, wird Wärmeleitpaste auf die Kontaktflächen aufgetragen. Die Temperaturen der Kupferblöcke werden über Thermoelemente Typ T mit einem Keithley 2182A Nanovoltmeter gemessen. Sobald die Temperaturen stationär eingestellt sind, misst eine weitere SMU (Keithley 2601B) eine Strom-Spannungs-Kurve des Bauteils, um die maximale Ausgangsleistung des TEGs bei einer bestimmten angelegten Temperaturdifferenz zu bestimmen. Der Messaufbau wird über ein LabVIEW Virtual Instrument gesteuert, sodass an einem Bauteil ganze Messreihen durchgeführt werden können. Sinnvolle Messungen sind beispielsweise die Ausgangsleistung und die offene Klemmspannung bei Variation der angelegten Temperaturdifferenz oder bei Variation der mittleren Temperatur des Bauteils. Eine genaue Fehleranalyse des Messplatzes ist in der Supplementary Information von Ref. [221] von Rösch et al. veröffentlicht.

4.7. Methoden für Design, Simulation und Optimierung von gedruckten thermoelektrischen Materialien und Bauteilen

Alle Berechnungen und Programmierungen für das Design von Drucklayouts und die Simulation und Optimierung von Bauteilen wurden in der Programmiersprache Python durchgeführt. Python bietet durch sein breites Anwendungsspektrum, seine große Userbase und seine hohe Popularität alle nötigen Werkzeuge, gekoppelt mit einer sehr ausführlichen Dokumentation.

Für die Simulationen der thermoelektrischen Materialien mittels Random-Resistor-Netzwerken in Kapitel 5 war ein hoher Grad an Parallelisierung nötig, weshalb der Simulationscode zur Berechnung der einzelnen Netzwerke auf dem Rechencluster bwUniCluster 2.0 durchgeführt wurden [242]. Von den insgesamt 160 einfachen Rechenknoten konnten 20 Knoten gleichzeitig verwendet werden. Pro Knoten standen 40 Rechenkerne zur Verfügung. Es konnten also insgesamt 800 Kerne gleichzeitig Netzwerke lösen. Die Parallelisierung konnte zum einen von selbst geschriebenem Code sowie durch das Pythonmodul *multiprocessing* realisiert werden. Für eine weitere Rechenbeschleunigung konnte durch das Pythonmodul *numba* verwendet werden, welches Pythoncode in einen effizienteren C-Code vorkompiliert. Des Weiteren wurde das Pythonmodul *shapely* [243] für das Handhaben und Rechnen mit Polygon bei der Erstellung der Drucklayouts verwendet.

Kapitel 5

Modellierung gedruckter thermoelektrischer Kompositmaterialien

Dieses Kapitel behandelt die Modellierung gedruckter thermoelektrischer Kompositmaterialien, die aus mehreren Phasen mit unterschiedlichen thermoelektrischen Eigenschaften bestehen. Das Materialsystem wird als thermoelektrisches Random-Resistor-Netzwerk modelliert. Mit Hilfe der Werkzeuge der Perkolations-theorie können so Aussagen über den Einfluss von Morphologie auf die makroskopischen, effektiven thermoelektrischen Eigenschaften des Materials getroffen werden. Die Ergebnisse werden mit der generalisierten Effektiv-Medium-Theorie (GEMT) verglichen, um aufzuzeigen, dass die GEMT nicht ausreicht, um die effektiven thermoelektrischen Eigenschaften zu berechnen, wenn sich das Materialsystem nahe der Perkolationsgrenze befindet. Es wird gezeigt, dass bei solchen Materialsystemen bereits kleine mikroskopische Fluktuationen in der Morphologie große Auswirkungen auf die effektiven Eigenschaften haben, was für eine gute thermoelektrische Effizienz ausgenutzt werden kann. Schließlich werden Designempfehlungen für druckbare thermoelektrische Materialien formuliert, um eine möglichst hohe Gütezahl zT des effektiven Kompositmaterials zu erreichen.¹

¹Teile dieses Kapitels wurden bereits im Artikel „Improved Electrical, Thermal, and Thermoelectric Properties Through Sample-to-Sample Fluctuations in Near-Percolation Threshold Composite Materials“ in der Fachzeitschrift *Advanced Theory and Simulations* (Rösch et al. [244]) in ähnlicher Form publiziert.

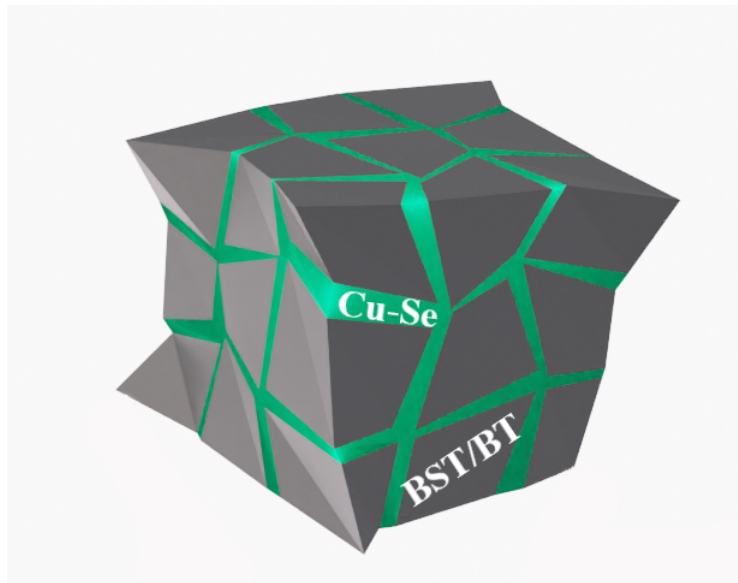


Abbildung 5.1.: Schematische Abbildung eines thermoelektrischen Kompositmaterials mit gedrucktem Bismuttellurid. Grau: BST/BT Phase des aktiven thermoelektrischen Materials, grün: β - $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$ Phase des anorganischen Bindemittels. Bildquelle: © 2022 Mofasser Mallick, reproduziert mit Erlaubnis.

5.1. Gedruckte thermoelektrische Kompositmaterialien

Ein wesentlicher Teil der Forschung im Bereich Thermoelektrik, ist die Entwicklung druckbarer thermoelektrischer Materialien mit einem hohen zT -Wert. Eine zentrale Beobachtung bei der Herstellung von druckbaren thermoelektrischen Materialien ist, dass eine gute Druckbarkeit eines Materials oftmals in Konflikt mit guten thermoelektrischen Eigenschaften steht. Betrachtet man beispielsweise organische Halbleiter wie PEDOT oder PEDOT Nanowires, haben diese bereits von Beginn an eine gute Druckbarkeit, da es sich bei solchen leitfähigen Polymeren um amorphe Materialien handelt, die nach einem Druckprozess bereits eine leitende Verbindung formen. Allerdings verfügen sie über einen relativ niedrigen zT -Wert (siehe Abschnitt 4.1.1). Kristalline anorganische Halbleiter, wie bspw. Bismuttellurid (siehe Abschnitt 4.1.4), haben dafür einen hohen zT -Wert, müssen jedoch für eine gute Druckbarkeit zunächst in kleine Partikel gemahlen werden. Nach dem Drucken sind diese Partikel oftmals nicht oder nur schlecht elektrisch leitend miteinander verbunden, wodurch das gedruckte Material nicht mehr die thermoelektrischen Eigenschaften des kristallinen Materials aufweist. Um die thermoelektrischen Eigenschaften des Bismuttellurids wieder herzustellen, muss eine weitere Materialphase aus β - $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$ in das Materialsystem integriert werden, die als anorganisches Bindemittel die Bismuttelluridpartikel auf mikroskopischer Skala miteinander verbindet (siehe Abschnitt 4.1.4). Das resultierende Kompositmaterial (Abbildung 5.1) besteht demnach aus zwei heterogenen Phasen. Da es sich bei β - $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$ ebenfalls um eine thermoelektrische Phase handelt (siehe Ref. [147, 151]), muss daher die Frage untersucht werden, wie sich die effektiven thermoelektrischen Eigenschaften des Kompositmaterials zusammensetzen bzw. welche Phase die effektiven Eigenschaften dominiert.

Für diese Arbeit wurde daher im Allgemeinen das thermoelektrische Verhalten heterogener Kompositmaterialien untersucht. Dazu wurde ein analytischer Ansatz durch eine generalisierte Effektiv-Medium-Theorie [245–249] sowie ein numerischer Ansatz mittels einer Random-Resistor-Netzwerk-Methode

[250–258] durchgeführt und miteinander verglichen. Insbesondere die Random-Resistor-Netzwerke haben dabei den Vorteil, dass sie zusätzlich zu gemittelten Informationen wie z.B. Volumenanteilen auch die Information der Morphologie und die örtliche Auflösung der elektrischen Potentiale und Temperaturen beinhalten. Der internen Ladungs- und Wärmestromtransport kann dabei mit den Werkzeugen der Perkolationstheorie analysiert werden [259–261]. So werden in diesem Kapitel der Einfluss von Morphologie auf das Perkulationsverhalten und somit auf die effektiven thermoelektrischen Eigenschaften des Kompositmaterials untersucht.

5.2. Generalisierte Effektiv-Medium-Theorie (GEMT)

Die Effektiv-Medium-Theorie (EMT) ist eine etablierte analytische Methode zur Beschreibung von effektiven Materialeigenschaften eines heterogenen, also aus verschiedenen Phasen bestehenden, Kompositmaterials, basierend auf den Materialeigenschaften der Einzelkomponenten bzw. Einzelphasen und deren Volumenanteilen. Sie wurde erstmals 1937 durch D. A. G. Bruggeman für verschiedene mechanische Materialeigenschaften aufgestellt [245]. Die allgemeine Formel der EMT lautet:

$$\sum_i v_i \frac{\zeta_i - \zeta}{\zeta_i + 2\zeta} = 0, \quad (5.1)$$

wobei ζ hier Platzhalter für eine effektive Materialeigenschaft eines Kompositmaterials ist. ζ_i ist dabei die entsprechende Materialeigenschaft der Phase i . 1951 verwendete Vi Odelevskii erstmalig $\zeta = \kappa$ zur Berechnung der effektiven thermischen Leitfähigkeit eines heterogenen Multi-Phasen-Systems [246]. Ein Jahr später verwendete Landauer Gleichung 5.1 mit $\zeta = \sigma$ für die effektive elektrische Leitfähigkeit [262]. Zuletzt wurde 2006 durch Joachim Sonntag gezeigt, dass über $\zeta = \sigma/\alpha$ der effektive Seebeck-Koeffizient von Multi-Phasen-Systemen bestimmt werden kann [248].

McLachlan et al. erweiterten die EMT zu einer generalisierten EMT (GEMT), indem sie einige Prinzipien der Perkolationstheorie miteinbezogen haben [247]. Sie erhielten die angepasste Gleichung:

$$\sum_i v_i \frac{\zeta_i^{\frac{1}{t}} - \zeta^{\frac{1}{t}}}{\zeta_i^{\frac{1}{t}} + B \cdot \zeta^{\frac{1}{t}}} = 0 \quad (5.2)$$

mit

$$B = \frac{1 - v_c}{v_c}. \quad (5.3)$$

v_c ist dabei die Perkulationsgrenze des Komposits und t ein Parameter, der die zugrundeliegende mikroskopische Kornstruktur und Morphologie des Komposits beschreibt. Für $v_c = 1/3$ und $t = 1$ sind Gleichung 5.1 und Gleichung 5.2 identisch, was dem Fall eines dreidimensionalen kubischen Gitters entspricht [259]. McLachlan et al. stellten die GEMT ursprünglich für die elektrische und thermische Leitfähigkeit auf. In einer separaten Publikation demonstrierte Sonntag auch dessen Gültigkeit für den effektiven Seebeck-Koeffizienten [249].

Mit der Gleichung 5.2 besitzt man somit die Möglichkeit, alle drei effektiven thermoelektrischen Eigenschaften von Kompositen zu berechnen.

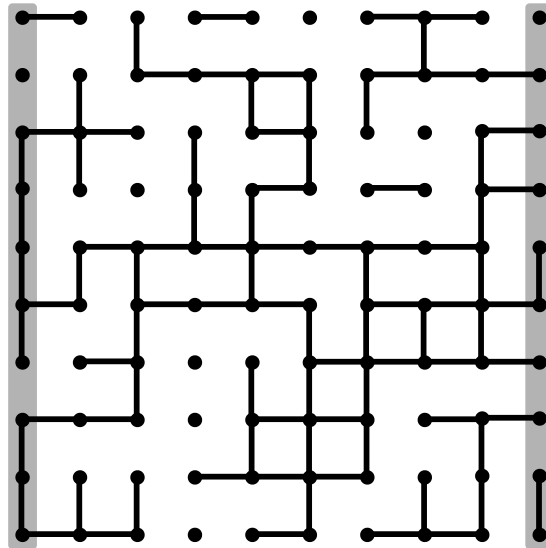


Abbildung 5.2.: Schematische Abbildung eines 10×10 Perkolationsgitter mit zweidimensionaler quadratischer Grundstruktur und einer Besetzungswahrscheinlichkeit von $P_{\text{besetzt}} = 0,5$. Besetzte Verbindungen sind schwarz eingezeichnet. In Grau markiert sind Ein- und Ausgang des Netzwerks.

5.3. Perkolationstheorie für thermoelektrischen Ladungstransport in Kompositmaterialien

5.3.1. Einführung in Perkolationstheorie

Die Perkolationstheorie ist ein Gebiet der Mathematik, welches Elemente der Graphen- und Wahrscheinlichkeitstheorie kombiniert [259, 263]. Sie beschäftigt sich mit Konnektivität und Clusterbildung in Netzwerken, Gittern oder Graphen. Das Grundprinzip darin besteht, dass die Kanten eines Gitters (Abbildung 5.2) zufällig mit Verbindungen besetzt werden. Es wird dann überprüft, ob durch die entstehenden Cluster von Einzelverbindungen eine durchgängige Verbindung vom Eingang des Netzwerks links zum Ausgang des Netzwerks rechts entsteht (das Netzwerk kann aber auch unendlich ausgedehnt sein) [259–261]. Üblicherweise werden die Kanten mit einer binären Verteilungsfunktion

$$\begin{aligned} P_{\text{besetzt}} &= v \\ P_{\text{leer}} &= 1 - v \end{aligned} \tag{5.4}$$

besetzt. v ist hier dabei die Wahrscheinlichkeit, dass eine einzelne Kante besetzt ist und nimmt entsprechend Werte zwischen 0 und 1 an. Für unendlich große (oder sehr große) Gitter entspricht v auch gleichzeitig dem prozentualen Anteil an Verbindungen gegenüber der Gesamtkantenanzahl. Unabhängig von der genauen Verteilung der Verbindungen können einige stochastische Aussagen über die Eigenschaften eines binären Systems basierend auf dem Wert von v getroffen werden.

Bei einem kleinen v hat das Netzwerk:

- eine Verbindungswahrscheinlichkeit zwischen Ein- und Ausgang des Netzwerks von 0.
- eine große Anzahl an Clustern.

- eine kleine mittlere Clustergröße.

Bei einem großen ν hat das Netzwerk:

- eine Verbindungswahrscheinlichkeit zwischen Ein- und Ausgang des Netzwerks von 1.
- eine kleine Anzahl an Clustern.
- eine große mittlere Clustergröße.

Der Übergang zwischen den beiden Systemzuständen mit steigendem ν ist sehr abrupt und findet an der Perkulationsgrenze ν_c statt. Die Perkulationsgrenze ist dabei als die Besetzungswahrscheinlichkeit definiert, bei der es genügend Verbindungen gibt, sodass der Ein- und Ausgang des Systems von einem Cluster verbunden werden. Hier spricht man von der Entstehung eines Perkulationspfades. Der Wert für ν_c hängt von zahlreichen Faktoren ab. Dazu gehören die Dimension des Gitters (2D, 3D), der Gittertyp (kubisch, tetragonal, sphärisch) und ob es sich um Kantenperkulation entlang der Kanten oder Knotenperkulation entlang der Kacheln handelt [259].

Ein Perkulationscluster ist ein komplexes Gebilde, sodass insbesondere nahe an der Perkulationsgrenze die Konnektivität des Clusters oft nur von einigen wenigen Einzelverbindungen hergestellt wird. Unabhängig des Gittertyps können dann also kleine Fluktuationen in einzelnen Verbindungen bereits große Auswirkungen auf das Gesamtsystem haben [259].

5.3.2. Perkulation in gedruckten thermoelektrischen Kompositmaterialien

Perkulationsmodelle und Perkulationstheorie finden häufig Anwendung in den Natur- und Ingenieurwissenschaften und sind ein nützliches Instrument zum Beschreiben zahlreicher Phänomene in heterogenen Materialsystemen. Als Beispiele können etwa das Fliesen von Wasser durch poröse Gesteinsschichten und der Ladungstransport durch Kompositmaterialien genannt werden [264–266]. Bei der quantitativen Modellierung und dem Vergleich mit experimentellen Daten ist es wichtig, das richtige Gitter zu wählen. Jedoch treten Fluktuationen nahe der Perkulationsgrenze unabhängig vom Gittertyp auf, sodass theoretische und qualitative Betrachtungen von Perkulationseffekten für alle Gittertypen allgemeingültig sind. Untersucht man nun den Ladungstransport in realen heterogenen Materialsystemen, nimmt man sowohl endliche, ausgedehnte Systeme als auch endliche, reelle Transportparameter entlang der Kanten an. Das bedeutet, dass Kanten nicht binär verbindend oder nicht verbindend sind, sondern alle Kanten unterschiedlich stark verbindend sind. Damit ein Perkulationsverhalten in einem heterogenen Materialsystem aus zwei Phasen entsteht, müssen sich die Materialeigenschaften der Phasen stark voneinander unterscheiden, also beispielsweise eine sehr hohe und eine sehr niedrige elektrische Leitfähigkeit haben. Sind im System genügend leitfähige Kanten, bildet sich ein Perkulationspfad aus, über den der Stromfluss mehrheitlich stattfindet. Generell kann man also davon ausgehen, dass Perkulationseffekte auftreten, wenn für die Materialeigenschaften von Phase I und Phase II entweder $\zeta_{II} \gg \zeta_I$ oder $\zeta_I \gg \zeta_{II}$ gilt. Diese Eigenschaft wird im Folgenden als hohe Binarität bezeichnet.

5.4. Thermoelektrische Random-Resistor-Netzwerke (RRN)

Um die ungeordnete Struktur der thermoelektrischen Kompositmaterialien aus Abschnitt 5.1 zu modellieren, wurden in dieser Arbeit thermoelektrische Random-Resistor-Networks (RRN) verwendet [250–258, 267]. Als Ortsdiskretisierung wurde ein $n \times m$ -Gitter mit einer zweidimensionalen quadratischen

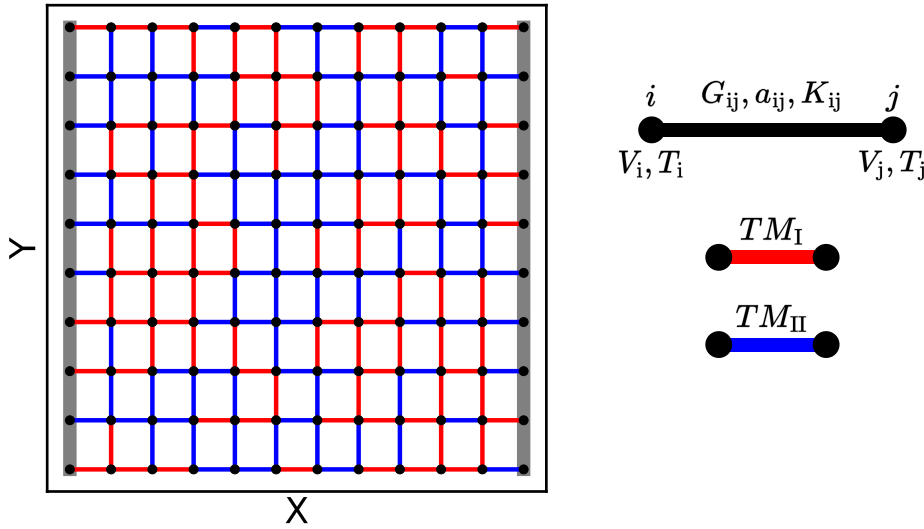


Abbildung 5.3.: Thermoelektrisches Random-Resistor-Netzwerk der Größe 10×10 mit zwei unterschiedlichen Phasen bzw. Transportmechanismen TM_I und TM_{II} in Rot und Blau eingezeichnet. Jeder Knoten i hat ein lokales elektrisches Potential V_i und die Temperatur T_i . Die Verbindung ij hat die definierten thermoelektrischen Transportkoeffizienten G_{ij} , a_{ij} , und K_{ij} . In Grau eingezeichnet sind Ein- und Ausgang des Netzwerks. Bildquelle: Entnommen und angepasst aus Rösch et al. [244], veröffentlicht unter CC BY 4.0-Lizenz (*open access*, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Gitterstruktur gewählt, mit dem man, ohne Beschränkung der Allgemeinheit, in der Lage ist Perkolatoneffekte zu demonstrieren (Abbildung 5.3). Das Gitter hat an der Stelle $x = 0$ einen definierten Eingang und an der Stelle $x = n$ einen definierten Ausgang. Jedem Knoten i wird ein lokales elektrisches Potential V_i und die Temperatur T_i zugeschrieben. Zwei benachbarte Knoten i und j sind durch eine Verbindung mit einem spezifischen Transportmechanismus (TM) verbunden, der durch die thermoelektrischen Transportkoeffizienten $G_{ij} = \sigma_{ij}$, $a_{ij} = \sigma_{ij} \alpha_{ij} T_m$, und $K_{ij} = \kappa_{ij} T_m$ beschrieben wird, die sich wiederum aus den lokalen thermoelektrischen Eigenschaften der Phase, in der die Verbindung ij liegt, ableiten [8]. Man erhält die eingehende 2D Stromdichte J_i [A/m] und den eingehenden 2D Wärmestromdichte \dot{q}_i [W/m] in den Knoten i durch Anwendung des ersten Kirchhoff'schen Gesetzes für alle benachbarten Knoten j :

$$J_i = \sum_j G_{ij} \cdot (V_i - V_j) + \sum_j a_{ij} \cdot \left(\frac{T_i - T_j}{T_m} \right) \quad (5.5)$$

$$\dot{q}_i = \sum_j a_{ij} \cdot (V_i - V_j) + \sum_j K_{ij} \cdot \left(\frac{T_i - T_j}{T_m} \right) \quad (5.6)$$

T_m ist die mittlere Temperatur des Netzes [40]. Um eine parallele Injektion und Extraktion der Stromdichten in das Netz zu ermöglichen, werden zwei zusätzliche Knoten hinzugefügt, der Eingangsknoten, der mit allen Standorten an der $x = 0$ Linie verbunden ist, und der Ausgangsknoten, der mit allen Standorten an der $x = n$ Linie verbunden ist. Das Ergebnis ist ein großes lineares Netz, das mit dem Knotenpunkt-potenzialverfahren, einem Algorithmus zur Lösung linearer elektrischer Netze, gelöst werden kann [268]. Die Methode wurde um den Seebeck-Effekt, den Peltier-Effekt und die Wärmeleitfähigkeit erweitert. So

kann das thermoelektrische Netzwerk als das folgende Gleichungssystem beschreiben:

$$\begin{pmatrix} \vec{J} \\ \vec{q} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{G} & \hat{A} \\ \hat{A} & \hat{K} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{V} \\ \frac{\Delta T}{T_m} \end{pmatrix}. \quad (5.7)$$

\vec{J} ist der Vektor aller Quellenstromdichten und \vec{q} der Vektor aller Quellenwärmestromdichten in die Knoten und \vec{V} die elektrischen Potentiale und \vec{T} die Temperaturen der Knotenpunkte. \hat{G} , \hat{A} und \hat{K} sind dünn besetzte Matrizen, die die Informationen über alle lokalen Transportparameter enthalten. So sind z.B. die Einträge von \hat{G} gegeben durch $\hat{G}_{ij} = -G_{ij}$ und $G_{ii} = \sum_{i \neq j} G_{ij}$. Die Einträge von \hat{A} und \hat{K} sind analog definiert. Das Lösen des Gleichungssystems für verschiedene Randbedingungen ermöglicht es, die makroskopischen Materialeigenschaften des Systems zu berechnen. Zunächst injizieren wir eine elektrische Stromdichte $J_{in} = J_0$ in das Netz ein, wobei die globale Temperaturdifferenz $\Delta T = T_{in} - T_{out} = 0$ gehalten wird. Aus der resultierenden Spannungsverteilung erhält man die effektive elektrische Leitfähigkeit durch

$$\sigma = \left. \frac{J_0 \cdot n/m}{V_{in} - V_{out}} \right|_{\Delta T=0}. \quad (5.8)$$

Analog erhält man die effektive thermische Leitfähigkeit über

$$\kappa = \left. \frac{\dot{q}_0 \cdot n/m}{T_{in} - T_{out}} \right|_{V=0}, \quad (5.9)$$

mit der eingehenden Wärmestromdichte $\dot{q}_{in} = \dot{q}_0$ im Kurzschlussfall $V = V_{in} - V_{out} = 0$. Des Weiteren erhält man den Seebeck-Koeffizienten über den Peltier-Effekt

$$\alpha = - \left. \frac{\dot{q}_0 \cdot n/m}{\sigma T_m (V_{in} - T_{out})} \right|_{\Delta T=0} \quad (5.10)$$

mit der eingehenden Wärmestromdichte $\dot{q}_{in} = \dot{q}_0$ bei $\Delta T = T_{in} - T_{out} = 0$. Die Gleichungen 5.8 bis 5.10 bilden einen vollständigen Satz zur Berechnung der effektiven thermoelektrischen Eigenschaften sowie des zT-Werts des Netzwerks. Um nun Kompositmaterialien zu simulieren, können den Kanten im Netzwerk unterschiedliche Transportkoeffizienten zugeschrieben werden. Die unterschiedlichen Transportmechanismen (TM_i) werden dabei zufällig über das Netzwerk verteilt, mit je einer Besetzungswahrscheinlichkeit v_i , die dem Volumenanteil s der entsprechenden Phase i entspricht.

5.5. Vergleich von GEMT und RRN-Methode

Um das Modell einfach zu halten, ist es ausreichend, ein Zweiphasensystem zu betrachten, um Perkolationseffekte zu demonstrieren. Die Transportmechanismen der zwei Phasen TM_I und TM_{II} werden über die thermoelektrischen Eigenschaften σ_I , α_I und κ_I sowie σ_{II} , α_{II} und κ_{II} definiert. Die Phasen haben die Volumenanteile v_I und $v_{II} = 1 - v_I$. Für einen ersten Vergleich zwischen der generalisierten Effektiv-Medium-Theorie und der RRN-Methode und zur Demonstration von Perkolation wurden für die Phasen die thermoelektrischen Eigenschaften aus Tabelle 5.1 gewählt. Des Weiteren wurde für das Netzwerk die mittlere Temperatur $T_m = 300$ K gewählt.

Abbildung 5.4a zeigt die effektiven thermoelektrischen Eigenschaften, berechnet über die RRN-Methode (Gleichungen 5.8 bis 5.10) im Vergleich mit den berechneten Ergebnissen der GEMT (Gleichung 5.2)

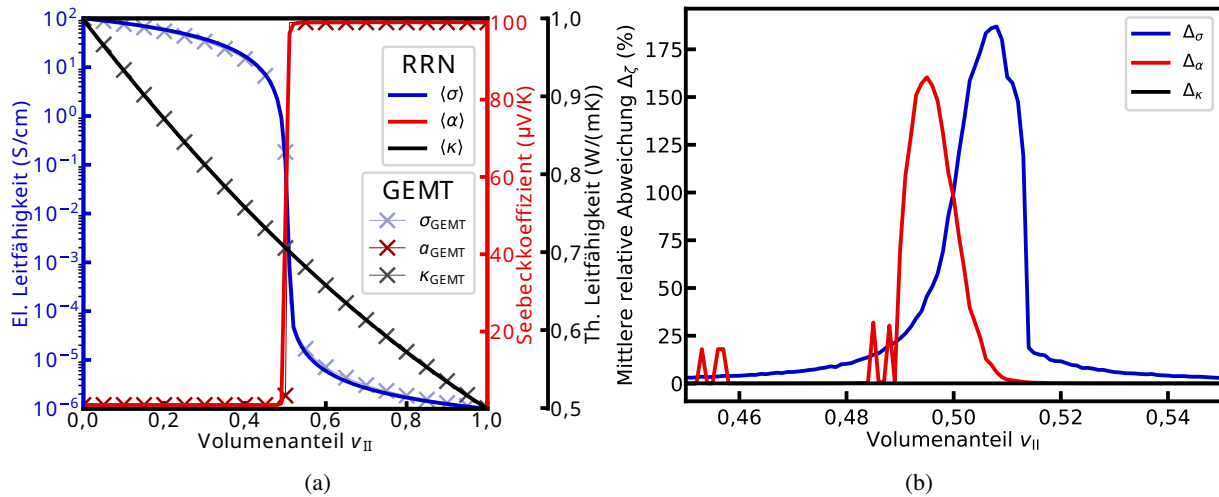


Abbildung 5.4.: Vergleich der thermoelektrischen Eigenschaften, berechnet aus den Mittelwerten der RRN-Methode, mit den Ergebnissen der GEMT. (a) Mittelwerte der RRN-Methode und GEMT Ergebnisse der effektiven thermoelektrischen Eigenschaften. (b) Mittlere relative Abweichungen zum Mittelwert der effektiven thermoelektrischen Eigenschaften. Bildquelle: Entnommen und angepasst aus Rösch et al. [244], veröffentlicht unter CC BY 4.0-Lizenz (*open access*, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Tabelle 5.1.: Thermoelektrische Eigenschaften ausgewählter beispielhafter Transportmechanismen für den Vergleich der GEMT mit der RRN Methode.

Thermoelektrische Eigenschaften	Phase I (TM _I)	Phase II (TM _{II})
Elektrische Leitfähigkeit σ	$10^4 \frac{\text{S}}{\text{m}}$	$10^{-4} \frac{\text{S}}{\text{m}}$
Seebeck-Koeffizient α	$1 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$	$100 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$
Thermische Leitfähigkeit κ	$1 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$	$0,5 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$

als Funktion des Volumenanteils v_{II} von Phase II. Um für die RRN-Methode eine statistisch signifikante Aussage zu erhalten, wurden für jede Komposition mit v_{II} 1000 zufällige Netzwerke der Größe 500×500 simuliert. Als Ergebnis für die effektiven thermoelektrischen Eigenschaften wurden die arithmetischen Mittel $\langle \sigma \rangle$, $\langle \alpha \rangle$ und $\langle \kappa \rangle$ aller berechneten effektiven thermoelektrischen Eigenschaften der einzelnen Netzwerke genommen. Um eine Vergleichbarkeit mit der GEMT herzustellen, wurden die Kurven der GEMT an die Kurven der RRN gefittet, indem in Gleichung 5.3 und Gleichung 5.3 die Werte $t = 1, 2$ und $v_c = 0,5$ gewählt wurden. Diese Werte stimmen mit den Werten aus der Literatur für ein zweidimensionales quadratisches Gitter überein [269].

Aus Abbildung 5.4a ist zu erkennen, dass beide Methoden die gleichen Werte liefern, was ebenfalls in der Literatur bereits bewiesen wurde [253]. Lediglich ein kleiner numerischer Fehler aufgrund der Endlichkeit der RRN ist vorhanden. Man kann also davon ausgehen, dass die Mittelwerte $\langle \sigma \rangle$, $\langle \alpha \rangle$ und $\langle \kappa \rangle$ der RRN-Methode immer die Ergebnisse der GEMT ergeben. Dies gilt für alle thermoelektrischen Eigenschaften, auch wenn sich diese in ihrer Binarität, also im Verhältnis ζ_{II}/ζ_I stark unterscheiden.

Des Weiteren erkennt man einen markanten Sprung in $\langle \sigma \rangle$ und $\langle \alpha \rangle$ an der Perkolationsgrenze. Das Auftreten dieses Sprungs ist ebenfalls mit einem großen Unterschied in der Binarität bei $\langle \sigma \rangle$ und $\langle \alpha \rangle$ und

somit dem Auftreten von Perkolationseffekten zu erklären. In einem solchen binären System dominiert stets einer der beiden Transportmechanismen TM_I oder TM_{II} . Eine den Volumenanteilen entsprechende lineare Mittlung der Transporteigenschaften tritt nicht auf. Übertritt v_{II} die Perkulationsgrenze, wechselt diese Dominanz von Phase I zu Phase II, welches sich im Sprung in den Kurven von $\langle\sigma\rangle$ und $\langle\alpha\rangle$ widerspiegelt. Bei $\langle\kappa\rangle$ tritt ein solches Sprungverhalten nicht auf. Der Übergang von Phase I zu Phase II ist linearer bzw. kontinuierlicher, da es hier mit nur $\kappa_{II}/\kappa_I = 1/2$ nicht zu einem binären System in der thermischen Leitfähigkeit kommt.

Die GEMT eignet sich also hervorragend, um die Mittelwerte der thermoelektrischen Eigenschaften der Netzwerke zu berechnen, sogar über die Perkulationsgrenze hinweg. Es stellt sich jedoch die Frage, ob die GEMT auch in der Lage ist, die individuellen thermoelektrischen Eigenschaften der Netzwerke zu berechnen. Um dies zu untersuchen, wurden die mittleren relativen Abweichungen aller $N = 1000$ der entsprechenden Materialparameter ζ_i zu den Mittelwerten $\langle\zeta\rangle$ mit

$$\Delta_\zeta = \frac{1}{N \cdot \langle\zeta\rangle} \sum_i |\zeta_i - \langle\zeta\rangle| \quad (5.11)$$

berechnet. Abbildung 5.4b zeigt Δ_σ , Δ_α und Δ_κ aufgetragen über v_{II} . Kompositionen weit weg von der Perkulationsgrenze haben eine vernachlässigbare Abweichung Δ_ζ für alle Materialeigenschaften. Die GEMT eignet sich also auch, um die effektiven thermoelektrischen Eigenschaften der einzelnen Netzwerke abseits der Perkulationsgrenze vorherzusagen, da diese vom Mittelwert $\langle\zeta\rangle$ kaum abweichen. Anders ist dies für Kompositionen mit v_{II} nahe v_c . Die Maxima in den Kurven für Δ_σ und Δ_α in Abbildung 5.4b zeigen große relative Abweichungen von bis zu über 175% für die elektrische Leitfähigkeit und den Seebeck-Koeffizienten gegenüber den Mittelwerten $\langle\sigma\rangle$ und $\langle\alpha\rangle$. In diesen Fällen ist $\langle\zeta\rangle$ keine gute Näherung für die thermoelektrischen Eigenschaften der individuellen Netzwerke und die GEMT ist somit kein gutes analytisches Modell. Die Position der Maxima ist gegenüber v_c leicht zu der Seite mit dem kleineren $\langle\zeta\rangle$ verschoben. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Kurve von Δ_κ keinen Peak an der Perkulationsgrenze hat. Dies liegt an der geringen Binarität der Materialeigenschaft im gewählten Beispiel, sodass keine Perkolationseffekte auftreten.

Um dies darzulegen, wurde ein Kriterium definiert, dass die GEMT die makroskopischen Materialeigenschaften eines Netzwerks richtig vorhersagt, wenn diese innerhalb des Intervalls von $\pm 5\%$ um den Mittelwert $\langle\zeta\rangle$ liegen. Basierend auf dieser Definition wurde beispielhaft für die elektrische Leitfähigkeit der eine Richtigkeitsrate für die GEMT berechnet und in Abbildung 5.5 als Funktion vom Verhältnis σ_{II}/σ_I , also der Binarität, und des Volumenanteils v_{II} abgebildet. Dazu wurde $\sigma_I = 1 \text{ S/m}$ festgesetzt und σ_{II} variiert. Die anderen Transporteigenschaften blieben unverändert. Für jeden Datenpunkt in Abbildung 5.5 wurden 200 zufällig verteilte Netzwerke berechnet, um statistische Signifikanz zu erhalten. In der Abbildung sind außerdem noch die Position des Maximums der mittleren relativen Abweichung $\Delta_{\sigma, \max}$ dargestellt. Wenn das Kompositmaterial eine kleine Binarität von $\sigma_{II}/\sigma_I < 10^3$ hat, kann die effektive elektrische Leitfähigkeit eines Netzwerks mit einer Rate von 100% richtig durch die GEMT vorhergesagt werden. Für $\sigma_{II}/\sigma_I > 10^3$ fällt die Richtigkeitsrate nahe der Perkulationsgrenze bei $v_{II} = 0,5$ auf 0% herab. In diesem Bereich beginnen die effektiven elektrische Leitfähigkeiten der Netzwerke von $\langle\sigma\rangle$ abzuweichen, was zu dem Maximum in Δ_σ in Abbildung 5.4b führt. Man kann nun das Intervall $[v_{\min}, v_{\max}]$ definieren, innerhalb dessen die Richtigkeitsrate unter 50% fällt und so die GEMT nicht mehr anwendbar wird. Bemerkenswert ist, dass für ein 2D quadratisches Gitter unabhängig von σ_{II}/σ_I bei etwa $v_{\min} \approx 0,47$ und $v_{\max} \approx 0,53$ die Richtigkeitsrate einbricht, sobald die Binarität eine gewisse

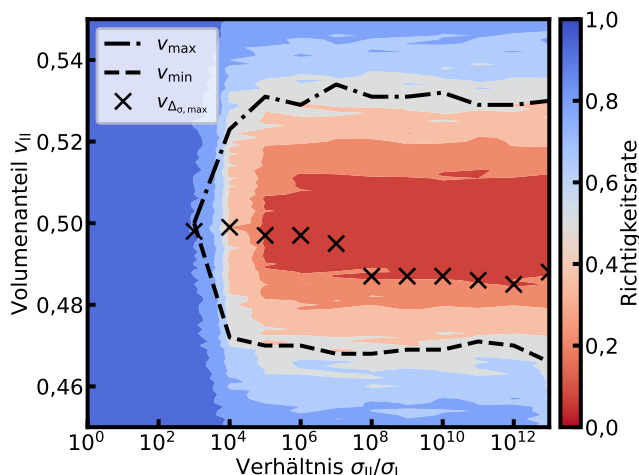


Abbildung 5.5.: Richtigkeitsrate der GEMT für die effektive elektrische Leitfähigkeit eines thermoelektrischen Zweiphasensystems in Abhängigkeit des Volumenanteils von Phase II und dem Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeiten der Phasen σ_{II}/σ_I . Die gestrichelte Linie rahmt die Fläche ein, in der die Richtigkeitsrate unter 50 % fällt. Die Kreuze markieren die Position der maximalen Abweichung $\Delta\sigma$. Bildquelle: Entnommen und angepasst aus Rösch et al. [244], veröffentlicht unter CC BY 4.0-Lizenz (*open access*, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)).

Schwelle überschreitet und Perkolationseffekte dominieren.

Die Ursachen für den entstehenden Peak in $\Delta\zeta$ und die entstehende Diskrepanz sind ausgeprägte Sample-to-Sample-Fluktuationen in den effektiven thermoelektrischen Eigenschaften der individuellen Netzwerke nahe der Perkulationsgrenze. Im folgenden Abschnitt 5.6 wird deren Auftreten im Detail dargestellt und erklärt.

5.6. Sample-to-Sample Fluktuationen der thermoelektrischen Eigenschaften nahe der Perkulationsgrenze

Abbildung 5.6 zeigt die Histogramme der effektiven elektrischen Leitfähigkeiten (Abbildung 5.6a), der effektiven thermischen Leitfähigkeiten (Abbildung 5.6b) und der effektiven Seebeck-Koeffizienten (Abbildung 5.6c) von 1000 zufällig generierten thermoelektrischen Netzwerken für unterschiedliche charakteristische Volumenanteile v_{II} . Die thermoelektrischen Eigenschaften der Phasen sind erneut aus Tabelle 5.1 entnommen. Die Mittelwerte $\langle\zeta\rangle$ der Verteilungen sind mit einer roten gestrichelten Linie im Diagramm markiert.

Man betrachte zunächst die effektiven elektrischen Leitfähigkeiten in Abbildung 5.6a mit einem Verhältnis der Leitfähigkeiten von $\sigma_{II}/\sigma_I = 10^{-8}$ und somit hoher Binarität. Die Netzwerke mit $v_{II} = 0,45$ liegen weit unterhalb der Perkulationsgrenze v_c . Es ist deshalb garantiert, dass nur Phase I durch das Netzwerk perkoliert und somit TM_I dominiert und die makroskopische elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Die elektrischen Leitfähigkeiten der Netzwerke sind dabei normalverteilt, mit einer sehr kleinen Standardabweichung um den Mittelwert $\langle\sigma\rangle$. Die in Gleichung 5.11 definierte mittlere relative Abweichung $\Delta_\sigma = 0,03$ ist demnach ebenfalls sehr gering, was die vorherige Annahme belegt, dass die elektrischen Leitfähigkeiten der einzelnen Netzwerke gut durch den Mittelwert und somit durch die GEMT approxi-

5.6. Sample-to-Sample Fluktuationen der thermoelektrischen Eigenschaften nahe der Perkolationsgrenze

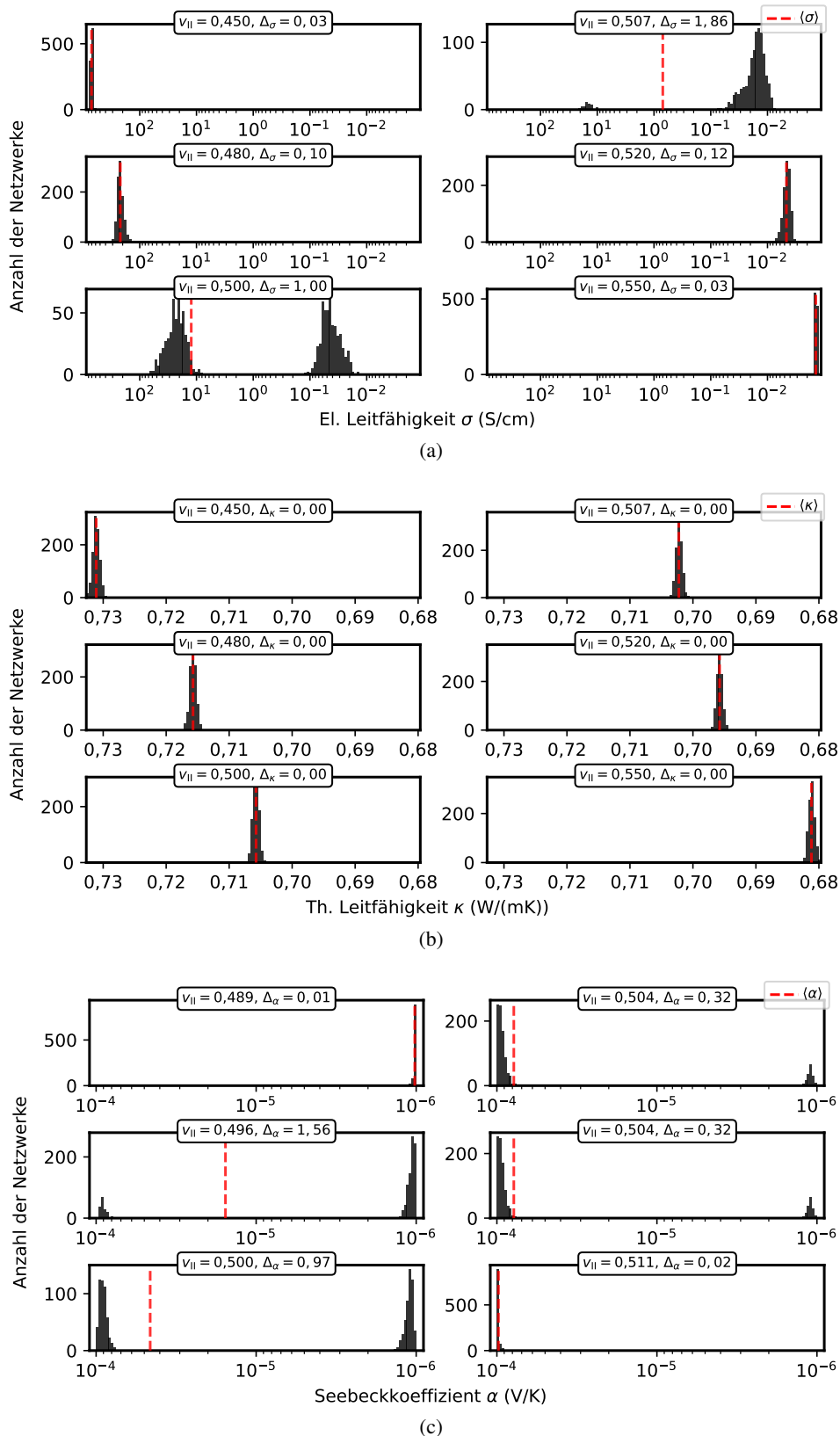


Abbildung 5.6.: Histogramme der (a) elektrischen Leitfähigkeiten, (b) thermischen Leitfähigkeiten und (c) Seebeck-Koeffizienten von 1000 zufällig generierten RRN für unterschiedliche Volumenanteile um die Perkolationsgrenze herum. Die rote gestrichelte Linie zeigt den Durchschnittswert aller Werte an. Bildquelle: Entnommen und angepasst aus Rösch et al. [244], veröffentlicht unter CC BY 4.0-Lizenz (*open access*, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

miert werden.

Für $v_{II} = 0,48$ ist TM_I immer noch der dominante Transportmechanismus und die elektrischen Leitfähigkeiten der Netzwerke sind weiterhin um den Mittelwert $\langle \sigma \rangle$ normalverteilt. Verglichen zu $v_{II} = 0,45$ gibt es hier aber größere Cluster der Phase II, die den Mittelwert hin zu kleineren Leitfähigkeiten verschieben. Des Weiteren ist die Standardabweichung der Normalverteilung der Leitfähigkeiten größer geworden. Dies kann damit erklärt werden, dass größere Cluster ein Materialsystem zur Folge haben, welches sensibler gegenüber kleineren Änderungen der lokalen Transportparameter ist, da die Cluster oftmals nur noch durch kleine nicht-leitende Bereiche getrennt werden. Die daraus resultierende Verbreiterung der Verteilung hat zur Folge, dass die Richtigkeitsrate aus Abbildung 5.5 etwas abfällt, jedoch bleibt die Wahrscheinlichkeit größer null, dass ein Netzwerk die effektive elektrische Leitfähigkeit $\sigma = \langle \sigma \rangle$ hat.

Die Verteilungen der effektiven elektrischen Leitfähigkeiten für $v_{II} = 0,55$ und $v_{II} = 0,52$ können analog zu $v_{II} = 0,45$ und $v_{II} = 0,48$ erklärt werden, indem man die Phasen I und II einfach vertauscht.

Anders verhalten sich die Verteilungen für Kompositionen mit Volumenanteilen nahe an der Perkolationsgrenze. Für $v_{II} = 0,50$ und $v_{II} = 0,507$ spaltet sich die Verteilungsfunktion in zwei Teile auf. Diese Aufteilung entsteht dadurch, dass in diesen Fällen sowohl Phase I als auch Phase II nicht vernachlässigbare Wahrscheinlichkeiten haben durch das Netzwerk zu perkolieren. Daher muss man zwischen vier qualitativ unterschiedlichen Perkolationsszenarien unterscheiden:

- Szenario A: Nur Phase I perkoliert durch das Netzwerk und bildet einen verbindenden Pfad.
- Szenario B: Nur Phase II perkoliert durch das Netzwerk und bildet einen verbindenden Pfad.
- Szenario C: Phase I und Phase II perkolieren durch das Netzwerk und es entsteht eine Parallelschaltung zweier Cluster unterschiedlicher Phasen.
- Szenario D: Weder Phase I noch Phase II perkolieren durch das Netzwerk und es entsteht eine Serienschaltung zweier Cluster unterschiedlicher Phasen.

Szenario A und Szenario B sind trivial und es dominieren entsprechend jeweils TM_I in Szenario A oder TM_{II} in Szenario B. Bei einer Parallelschaltung zweier Cluster unterschiedlicher Phasen wie in Szenario C fließt der Strom mehrheitlich durch die Phase mit der höheren Leitfähigkeit, hier Phase I. In Szenario C ist also TM_I der dominierende Transportmechanismus. Szenario D ist eine Serienschaltung zweier Cluster unterschiedlicher Phasen. Hier wird der Strom durch die Phase mit der niedrigeren Leitfähigkeit, hier Phase II, limitiert und somit bestimmt. In Szenario D ist somit TM_{II} dominierend. Dies bedeutet, dass auch nahe der Perkolationsgrenze immer nur TM_I oder TM_{II} den Ladungstransport bestimmen und nie eine Mischung der beiden Transportmechanismen. Dies führt zur beobachteten Aufteilung der Histogramme für $v_{II} = 0,50$ und $v_{II} = 0,507$ in Abbildung 5.6a.

Für $v_{II} = 0,50$ haben alle vier Fälle eine 25 %-ige Wahrscheinlichkeit und somit sowohl TM_I und TM_{II} die gleiche Wahrscheinlichkeit der dominierende Transportprozess zu sein, sodass im linken und im rechten Teil des Histogramms in etwa die gleiche Anzahl an Netzwerken sind. Da die Leitfähigkeit von TM_I allerdings deutlich höher ist als die von TM_{II} , ist der Mittelwert zu σ_I hin verschoben. $v_{II} = 0,507$ ist der Punkt, an dem der Mittelwert mittig zwischen den zwei Teilen der Verteilung liegt und somit die mittlere relative Abweichung Δ_σ maximal ist. Aufgrund der höheren Leitfähigkeit von TM_I reichen bereits wenige Netzwerke mit dominierendem TM_I aus, um den Mittelwert signifikant zu verschieben.

In den Fällen einer aufgeteilten Verteilung von σ fällt der Mittelwert $\langle \sigma \rangle$ also genau in die Mitte der Teilverteilungen und ist somit eine schlechte Approximation der elektrischen Leitfähigkeiten der einzel-

Tabelle 5.2.: Thermoelektrische Eigenschaften ausgewählter beispielhafter Transportmechanismen für die Berechnung unterschiedlicher Perkolationsszenarien.

Thermoelektrische Eigenschaften	Phase I (TM _I)	Phase II (TM _{II})
Elektrische Leitfähigkeit σ	$10^8 \frac{\text{S}}{\text{m}}$	$1 \frac{\text{S}}{\text{m}}$
Seebeck-Koeffizient α	$0,01 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$	$30000 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$
Thermische Leitfähigkeit κ	$0,1 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$	$0,3 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$
Gütezahl zT bei 300 °K	3×10^{-5}	0,9

nen Netzwerke. Die Richtigkeitsrate für die GEMT fällt somit auf 0 %. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, einer Komposition nahe der Perkulationsgrenze eine bestimmte Leitfähigkeit zuzuweisen, ohne die zugrundeliegende Morphologie und die vorherrschenden Perkulationspfade zu kennen.

Abbildung 5.6b zeigt die effektiven thermischen Leitfähigkeiten. Da κ_I und κ_{II} sich nur wenig voneinander unterscheiden, dominiert weder die eine noch die andere Phase den Wärmetransport durch das Netzwerk, auch wenn beide Phasen nahe der Perkulationsgrenze signifikant vertreten sind. In dem daraus resultierenden Histogramm liegen daher alle Netzwerke auch über die Perkulationsgrenze hinweg nahe beieinander und es treten keine Perkolationseffekte auf. Die Verteilung entspricht dann einer Normalverteilung um den Mittelwert mit einer kleinen Standardabweichung. Daher ist die GEMT in dem Fall für die effektiven thermischen Leitfähigkeiten der Netzwerke eine gute Approximation.

Abbildung 5.6c zeigt zuletzt noch die Histogramme der Seebeck-Koeffizienten der Netzwerke. Auch hier ist aufgrund der Binarität des Systems eine Aufteilung der Verteilungen, um die Perkulationsgrenze zu erkennen. Dies führt dazu, dass der Mittelwert zwischen die Teilverteilungen fällt und die GEMT keine gute Näherung darstellt. Dieses kann analog zu den effektiven elektrischen Leitfähigkeiten erklärt werden.

Alle thermoelektrischen Eigenschaften werden also von der Morphologie des Materialsystems und Perkolationseffekten beeinflusst. Dies impliziert auch, dass der zT-Wert eines Materialsystems von diesen abhängig ist. Im folgenden Abschnitt wird daher untersucht, wie man den zT-Wert eines Materials durch Ausnutzen von Perkolationseffekten verbessern kann.

5.7. Verbesserter zT-Wert durch Ausnutzen von Perkolationseffekten

Sample-to-Sample-Fluktuationen haben große Auswirkungen auf die Morphologie und somit auf den makroskopischen zT-Wert von Kompositmaterialien nahe der Perkulationsgrenze. Als veranschaulichendes Beispiel wurden in Abbildung 5.7 vier 100×100 große thermoelektrische Netzwerke mit zwei Phasen und den lokalen thermoelektrischen Eigenschaften aus Tabelle 5.2 ausgewählt. Die Materialparameter wurden dabei so ausgewählt, dass Perkolationseffekte deutlich hervortreten und es eine hohe Binarität gibt. Für alle Netzwerke wurde die Komposition $v_I = v_{II} = 0,5$ gewählt, jedoch unterscheiden sich die Netzwerke dadurch, dass jedes einen anderen der oben beschriebenen Szenarien A bis D erfüllt. Um

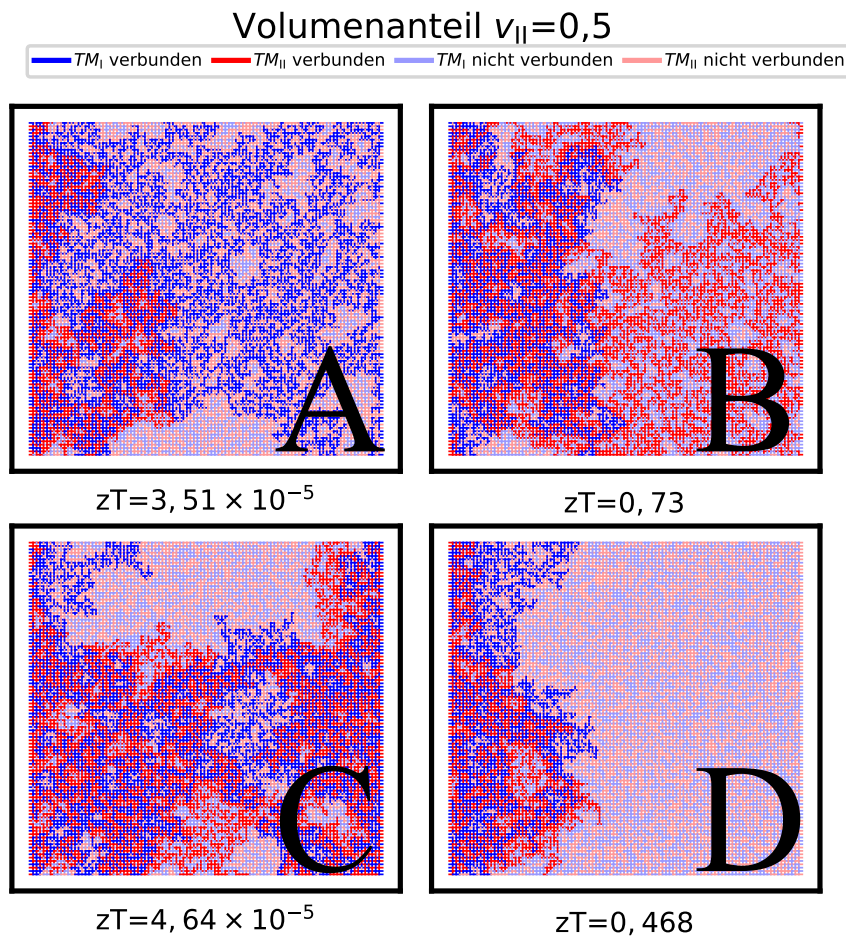


Abbildung 5.7.: Vier unterschiedliche Perkolations Szenarien für ein thermoelektrisches Zweiphasensystem mit der gleichen Komposition unter Angabe der effektiven Gütezahl zT . Szenario A: Nur Phase I perkoliert durch das Netzwerk, Szenario B: Nur Phase II perkoliert durch das Netzwerk, Szenario C: Beide Phasen perkolieren durch das Netzwerk, Szenario D: Keine der beiden Phasen perkoliert durch das Netzwerk. Cluster aus Phase I, die mit dem Eingangsknoten verbunden sind, sind dunkelblau und nicht verbundene Cluster sind hellblau eingezeichnet. Cluster aus Phase II, die mit dem Eingangsknoten verbunden sind, sind dunkelrot und nicht verbundene Cluster sind hellrot eingezeichnet. Bildquelle: Entnommen und angepasst aus Rösch et al. [244], veröffentlicht unter CC BY 4.0-Lizenz (*open access*, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Tabelle 5.3.: Effektive thermoelektrische Eigenschaften der Random-Resistor-Netzwerke an der Perkolationsgrenze für die unterschiedlichen Perkolations Szenarien A bis D.

Thermoelektrische Eigenschaften	GEMT	Szenario A	Szenario B	Szenario C	Szenario D
Elektrische Leitfähigkeit σ	$10000 \frac{S}{m}$	$1,5 \times 10^6 \frac{S}{m}$	$68 \frac{S}{m}$	$1,0 \times 10^6 \frac{S}{m}$	$104 \frac{S}{m}$
Seebeck-Koeffizient α	$17,3 \frac{\mu V}{K}$	$0,12 \frac{\mu V}{K}$	$240 \frac{\mu V}{K}$	$0,16 \frac{\mu V}{K}$	$160 \frac{\mu V}{K}$
Thermische Leitfähigkeit κ	$0,17 \frac{W}{mK}$	$0,17 \frac{W}{mK}$	$0,17 \frac{W}{mK}$	$0,17 \frac{W}{mK}$	$0,17 \frac{W}{mK}$
Gütezahl zT bei 300 °K	0,0052	$3,5 \times 10^{-5}$	0,73	$4,6 \times 10^{-5}$	0,47

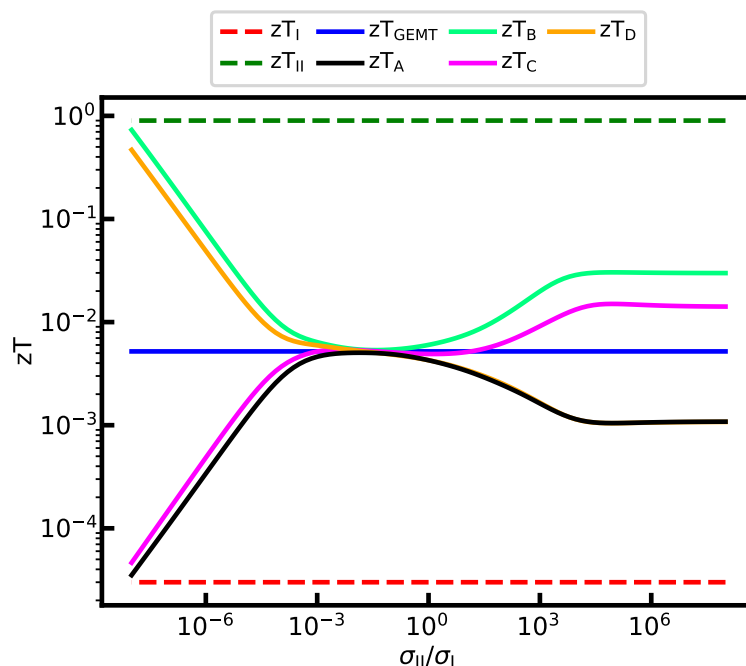


Abbildung 5.8.: Effektive thermoelektrische Gütezahl zT der Random-Resistor-Netzwerke an der Perkolationsgrenze mit unterschiedlichen Perkolationsszenarien A bis D unter Variation der elektrischen Leitfähigkeit von Phase I bei gleichbleibendem zT -Wert von Phase I. Bildquelle: Entnommen und angepasst aus Rösch et al. [244], veröffentlicht unter CC BY 4.0-Lizenz (*open access*, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

dies zu verdeutlichen, sind die Einzelverbindungen in den Netzwerken unterschiedlich eingefärbt. Verbindungen, die zu Phase I gehören, sind blau eingefärbt, wobei jene, die mit dem Eingangsknoten bei $x = 0$ verbunden sind dunkelblau und jene, die keine Verbindung zum Eingangsknoten hellblau eingezeichnet sind. Verbindungen, die zu Phase II gehören, sind entsprechend dunkelrot und hellrot eingezeichnet. Da alle vier Netzwerke die gleiche Komposition haben, sagt die GEMT für alle vier Netzwerke die gleichen thermoelektrischen Eigenschaften von $\sigma_{\text{GEMT}} = 10000 \text{ S/m}$, $\alpha_{\text{GEMT}} = 17,3 \mu\text{V/K}$ und $\kappa_{\text{GEMT}} = 0,17 \text{ W/(mK)}$ voraus, was bei 300°K einen zT -Wert von $zT_{\text{GEMT}} = 0,0052$ ergibt. Da jedoch sowohl die elektrischen Leitfähigkeiten als auch die Seebeck-Koeffizienten eine hohe Binarität haben, spielen Perkolationseffekte eine wichtige Rolle und die thermoelektrischen Eigenschaften variieren stark, je nach Szenario. Die thermoelektrischen Eigenschaften der vier Netzwerke, berechnet durch die RRN-Methode, sind in Tabelle 5.3 aufgelistet. In den Szenarien A und B findet der Ladungstransport nur durch die einzige perkolierende Phase statt, wodurch diese das thermoelektrische Verhalten dominiert. Daraus resultieren $zT_A \approx zT_I$ und $zT_B \approx zT_{II}$. Im Szenario C, der Parallelschaltung, dominiert Phase I aufgrund der höheren elektrischen Leitfähigkeit. Deshalb wird auch der zT -Wert in Szenario C durch den zT -Wert von Phase I bestimmt und es gilt $zT_C \approx zT_I$. Im Szenario D, der Serienschaltung der Phasen, sorgt die Dominanz von Phase II analog für $zT_D \approx zT_{II}$. In keinem Szenario entsprechen die eigentlichen zT -Werte der Netzwerke dem zT -Wert, der über die GEMT berechnet wurde.

Die große Varianz in den zT -Werten macht deutlich, dass Perkolationseffekte genutzt werden können, um große Verbesserungen der thermoelektrischen Gütezahl zu erreichen. Bei der Herstellung thermoelektrischer Kompositmaterialien sollte daher darauf geachtet werden, welche Phasen signifikante Perkolationswahrscheinlichkeiten haben und wie die Morphologie die thermoelektrischen Eigenschaften

beeinflusst. In den Beispielen in Abbildung 5.7 ist deutlich geworden, dass die elektrische Leitfähigkeit die Phasendominanz bezüglich des zT -Werts bestimmt. Dies kann durch eine einfache Parametervariation der lokalen Leitfähigkeiten demonstriert werden. Dafür wurde σ_I über mehrere Größenordnungen variiert, wobei α_I ebenfalls so variiert wurde, sodass zT_I konstant bleibt. κ_I sowie alle thermoelektrischen Eigenschaften von Phase II bleiben ebenfalls konstant. Abbildung 5.8 zeigt die makroskopischen zT -Werte aller vier Netzwerke sowie zT_{GEMT} in Abhängigkeit von $\sigma_{\text{II}}/\sigma_I$. Für $\sigma_{\text{II}} \ll \sigma_I$ herrscht das bereits diskutierte binäre System aus Abbildung 5.7 vor und zT_A , zT_B , zT_C und zT_D weichen stark von zT_{GEMT} ab. Sinkt die Binarität des Systems in den Bereich $10^{-3} < \sigma_{\text{II}}/\sigma_I < 10^3$, verschwinden die Perkolationseffekte innerhalb des Netzwerks und zT_A , zT_B , zT_C und zT_D nähern sich zT_{GEMT} an. Die effektiven Materialeigenschaften der Netzwerke gleichen sich dann den Mittelwerten aller Netzwerke an. Sobald $\sigma_{\text{II}} \gg \sigma_I$ vorliegt, steigt die Binarität der Netzwerke wieder an, allerdings ist nun Phase II die leitfähigere Phase. In den Szenarien A und B ändern sich die zT -Wert dominierenden Phasen nicht, da nur eine Phase einen Perkolationspfad bildet. In den Szenarien C und D wird die Dominanz zwischen den Phasen jedoch mit der elektrischen Leitfähigkeit getauscht. Da Phase II nun die höhere elektrische Leitfähigkeit hat, dominiert sie nun Szenario C und zT_C nähert sich zT_{II} an. Analog nähert sich im Szenario D zT_D an zT_I an, da Phase I nun die niedrigere Leitfähigkeit hat und die dominierende Phase in der Serienschaltung wird. Lediglich die parasitären Einflüsse sind aufgrund der veränderten Materialeigenschaften und Morphologie größer geworden, was den Unterschied zT_A , zT_B , zT_C und zT_D für $\sigma_{\text{II}} \ll \sigma_I$ und $\sigma_{\text{II}} \gg \sigma_I$ erklärt.

Dieses Verhalten belegt, dass das Auftreten von Perkolationseffekten, die zugrundeliegende Morphologie und die lokalen elektrischen Leitfähigkeiten in einem binären System signifikanten Einfluss auf die makroskopischen thermoelektrischen Eigenschaften und den zT -Wert des Kompositmaterials haben. Die GEMT kann dann zur Berechnung der makroskopischen Eigenschaften nicht mehr verwendet werden. Es ist ebenfalls deutlich zu erkennen, dass bei keiner Komposition der effektive zT -Wert des Netzwerks weder oberhalb von zT_{II} noch unterhalb von zT_I liegt. Dies stimmt überein mit einer von Bergman et al. postulierten These überein, dass der zT -Wert eines Kompositmaterials nicht die zT -Werte der Einzelkomponenten übersteigen kann [270]. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn die Mischung zweier Materialien nicht zur Entstehung einer neuen, dritten Phase führt, wie es beispielsweise bei der Herstellung von Phononenfiltern oder dem Modulation Doping der Fall ist [109, 271]. In diesen Fällen kann die Gütezahl der neuen Phase durchaus auch größer sein als die der Ursprungsmaterialien.

5.8. Designempfehlungen für gedruckte thermoelektrische Kompositmaterialien

Um thermoelektrische Materialien druckbar zu machen und additiv zu verarbeiten, ist es unvermeidbar, die Materialien in Pulverform zu verwenden und die einzelnen Partikel mit Bindemitteln zu verbinden, wodurch heterogene Kompositmaterialsysteme mit mindestens zwei Phasen entstehen. In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die effektive Gütezahl eines Kompositmaterials stark abhängig ist von den Perkolationspfaden der einzelnen Phasen und nicht nur von deren Volumenanteilen. Dementsprechend ist es nicht ausreichend die effektiven thermoelektrischen Eigenschaften mittels der generalisierten Effektiv-Medium-Theorie zu berechnen. Es ist vielmehr von Vorteil eine Simulation der Morphologie des Kompositmaterials durch Random-Resistor-Netzwerke durchzuführen, bei der die Information der Clusterbildungen in der gedruckten Schicht erhalten bleibt. Dies ist insbesondere der Fall für Kompositionen nahe

der Perkulationsgrenze, für die bereits kleine Fluktuationen in der Morphologie zu großen Änderungen in den effektiven thermoelektrischen Eigenschaften führen können. Abhängig von den Perkulationspfaden werden die effektiven Materialeigenschaften und die Gütezahl entweder von der alleinig perkolierenden Phase, der Phase mit der höchsten Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Perkulation (parallelgeschaltete Phasen) oder der Phase mit der niedrigsten Leitfähigkeit bei keiner Perkulation (in Serie geschaltete Phasen) dominiert. Im Umkehrschluss kann ebenso die morphologische Anordnung der Phasen ausgenutzt werden, um hervorragende thermoelektrische Eigenschaften von gedruckten Kompositmaterialien zu erhalten.

Aus den Erläuterungen in den Abschnitten 5.1 bis 5.7 können nun wichtige Schlussfolgerungen gezogen werden, aus denen man Empfehlungen für die Entwicklung und Herstellung von gedruckten thermoelektrischen Kompositmaterialien ableiten kann.

Beim konkreten Beispiel der BST/BT-Tinten, wie sie in Abschnitt 4.1.4 und Abschnitt 5.1 beschrieben werden, besteht die thermoelektrisch effiziente Bismutelluridphase aus Mikropartikeln, die nicht direkt miteinander verbunden sind und somit keine großen Cluster also auch keinen verbindenden Perkulationspfad bilden (siehe Abbildung 5.1). Die einzelnen Partikel werden mittels des anorganischen Bindemittels β -Cu_{2- δ} Se miteinander elektrisch verbunden. Da das Bismutellurid einen höheren zT-Wert hat als das Kupferselenid (bei Raumtemperatur) muss das gedruckte Kompositmaterial so designt werden, dass die Eigenschaften der Bismutelluridpartikel im Kompositmaterial dominieren, obwohl kein Perkulationspfad des Bismutellurids vorhanden ist. Zieht man des Weiteren in Betracht, dass die β -Cu_{2- δ} Se Phase eine höhere Leitfähigkeit als das Bismutellurid besitzt, wird aus den Erläuterungen in diesem Kapitel ersichtlich, dass die β -Cu_{2- δ} Se Phase immer dann dominierend ist, wenn sie einen Perkulationspfad bildet (Szenario A oder Szenario C) [147, 151]. Um die Bismutelluridphase also als dominierende Phase zu wahren, muss eine Perkulation des anorganischen Bindemittels vermieden werden. So entsteht eine Serienschaltung der beiden Phasen, in der das Bismutellurid mit der niedrigeren Leitfähigkeit die Transporteigenschaften und somit die effektiven thermoelektrischen Eigenschaften dominiert (Szenario D). Dies ist am einfachsten zu realisieren, indem man den Volumenanteil der β -Cu_{2- δ} Se Phase deutlich unterhalb der Perkulationsgrenze hält. Für eine dreidimensionale zufällige Kugelanordnung liegt die Perkulationsgrenze bei etwa 29 % [272, 273]. Gleichzeitig muss aber ausreichend anorganisches Bindemittel vorhanden sein, um sich an den Grenzflächen der Bismutelluridpartikel anzulagern und den Kontaktwiderstand zwischen den Partikeln zu reduzieren. Ein Optimum für den Fall der BST/BT-Tinten konnte bei 5 Gew.-% für das p-Typ Material und 10 Gew.-% für das n-Typ Material experimentell ermittelt werden [150, 179].

Des Weiteren können aus den Erläuterungen in den Abschnitten 5.1 bis 5.7 auch für andere Materialsysteme wichtige Designregeln abgeleitet werden. Für anorganische Kompositmaterialsysteme, die kein anorganisches Bindemittel benötigen (bspw. die Ag₂Se-Tinte aus Abschnitt 4.1.3) wird das aktive thermoelektrische Material ebenfalls in Pulverform verarbeitet. Ein organisches Bindemittel oder Druckadditiv wird hinzugemischt, um die Druckbarkeit des Materials und die Adhäsion der Schicht auf dem Substrat zu verbessern und die Tinten rheologisch an den Siebdruck anzupassen. Da die thermoelektrischen Eigenschaften des aktiven Materials die effektiven Eigenschaften dominieren muss, muss die Perkulation des thermoelektrischen Materials garantiert werden. Oftmals ist es nicht notwendig solche Materialsysteme bei hohen Temperaturen zu sintern, sodass Bindemittel und Additive häufig nur residual in der gedruckten Schicht übrig bleiben. Da die Bindemittel und Druckadditive in der Regel organische Materialien mit sehr geringen elektrischen Leitfähigkeiten sind, spielen sie für den Ladungstransport

allerdings eine geringe Rolle, solange die aktive Phase einen Perkolationspfad bildet. Die Information der Perkolationsgrenze kann hierbei verwendet werden, um eine Obergrenze zu definieren, wie viel Bindemittel und Druckadditive dem Materialsystem hinzugegeben werden. Der Trade-off besteht hier also zwischen einer guten Druckbarkeit und guten effektiven thermoelektrischen Eigenschaften. Im Fall der Ag_2Se -Tinte aus Abschnitt 4.1.3 wurde ein Bindemittelanteil von etwa 3 Gew.-% und Additivanteil von ca. 2 Gew.-% verwendet [148]. Dies würde somit Szenario A aus Abbildung 5.7 entsprechen. Ebenfalls können organisch-anorganische Hybridsysteme mit Perkolationsnetzwerken modelliert werden, bei denen anorganischen Partikeln in eine Matrix aus druckbarem organischen Halbleitern eingebettet werden, um so die thermoelektrischen Eigenschaften des dominierenden druckbaren organischen Halbleiters zu verbessern [141, 274].

Zusammenfassend kann man festhalten, dass es für die Entwicklung von gedruckten thermoelektrischen Kompositmaterialien notwendig ist, die unterschiedlichen heterogenen thermoelektrischen Phasen zu identifizieren und deren Perkolationsverhalten genau zu kennen, um so gezielt die effektiven Eigenschaften des gedruckten Kompositmaterials zu designen. In erster Linie kann Kontrolle über die effektiven thermoelektrischen Eigenschaften über eine Optimierung der Volumen- bzw. Gewichtsanteile der Komponenten erlangt werden, um so zu bestimmen, welche Phase im Materialsystem die kritische Perkolationsgrenze erreicht und welche nicht. Jedoch muss zusätzlich die Morphologie und Clusterbildung modelliert werden, um vorhandene Perkolations Szenarien zu ermitteln. Hierzu eignen sich insbesondere Random-Resistor-Netzwerke, die die Information über örtliche Verteilung der Phasen im Kompositmaterial konservieren. Eine Berechnung der effektiven thermoelektrischen Eigenschaften über die generalisierte Effektiv-Medium-Theorie ist dafür nicht ausreichend. Durch die richtige Einstellung der Perkolations Szenarien bei der Materialentwicklung kann so der effektive zT -Wert des Systems optimiert werden.

Zusammenfassung

Die Verarbeitung von anorganischen thermoelektrischen Materialien zu druckbaren Kompositmaterialien, reduziert in der Regel den effektiven zT -Wert des neuen Materials gegenüber der reinen thermoelektrischen Phase. In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass eine Kontrolle des Perkolationsverhaltens der unterschiedlichen Phasen des Kompositmaterials ausgenutzt werden kann, um die effektiven thermoelektrischen Eigenschaften zu verbessern. Dazu wurden heterogene thermoelektrische Materialsysteme mit einer RRN-Methode simuliert, um Kenntnisse über die effektiven thermoelektrischen Eigenschaften des Kompositmaterials in Abhängigkeit der Morphologie und Perkolations effekten zu untersuchen. Ein Vergleich der RRN-Methode mit der GEMT hat gezeigt, dass die GEMT ungenügend ist, die thermoelektrischen Eigenschaften von stark binären Zwei-Phasen-Systemen nahe der Perkolationsgrenze zu berechnen, da diese über die Eigenschaften einzelner Netzwerke mittelt und einzelne Abweichungen nicht erfasst werden. Es wurde gezeigt, dass sich ein Zwei-Phasen-System binär verhält, wenn die Eigenschaften der Einzelphasen sich über mehrere Größenordnungen unterscheiden. Welche Phase im Netzwerk die effektiven thermoelektrischen Eigenschaften eines binären Zwei-Phasen-Materials dominiert, hängt dabei stark von dessen Morphologie ab. In dem Fall, dass nur eine Phase einen Perkolationspfad bildet, so dominiert stets diese Phase. In dem Fall, dass beide Phasen einen Perkolationspfad ausbilden, so ergibt dies eine elektrische Parallelschaltung der beiden Phasen und das thermoelektrische Verhalten des Systems wird durch die Phase mit der höheren elektrischen Leitfähigkeit dominiert. In dem Fall, dass keine der beiden Phasen einen Perkolationspfad ausbildet, ergibt dies eine elektrische Serienschaltung.

tung der beiden Phasen und das thermoelektrische Verhalten des Systems wird durch die Phase mit der höheren elektrischen Leitfähigkeit dominiert. Als Konsequenz kann die allgemeine Designempfehlung formuliert werden, dass die Perkolationsszenarien so gewählt werden müssen, dass die thermoelektrisch effizientere Phase die dominante ist.

Kapitel 6

Design, Herstellung und Charakterisierung vollständig gedruckter TEGs

In diesem Kapitel wird das Design, die Herstellung und die Charakterisierung vollständig gedruckter TEGs behandelt. Es werden zwei Bauteilarchitekturen vorgestellt, mit denen thermoelektrische Generatoren durch das Siebdruckverfahren hergestellt werden können. Zunächst werden Origami gefaltete TEGs für die Anwendung im Energy Harvesting vorgestellt, bei denen die Thermoelemente nebeneinander auf eine dünne Substratfolie gedruckt werden und anschließend durch Falten des Substrats ein dreidimensionales quaderförmiges Bauteil hergestellt wird. Vom Kooperationspartner otego, einem KIT Spin-off, wurden Origami TEGs mit organischen und hybriden thermoelektrischen Materialien hergestellt, charakterisiert und in einem energieautarken kabellosen Sensorsystem demonstriert. Das Design der Bauteile fand im Rahmen dieser Arbeit statt. Des Weiteren wurde ein Drucklayout entwickelt, mit dem Origami TEGs mit einem skalierbaren Rotationssiebdruckverfahren hergestellt werden können. Zur Weiterentwicklung der thermoelektrischen Leistung wurden anschließend Origami TEGs mit neuen effizienteren anorganischen Kompositmaterialien hergestellt und charakterisiert. Zuletzt wurden TEGs mit einer planaren Bauteilarchitektur vorgestellt, bei denen die charakteristische TEG-Architektur durch das übereinander Drucken von Materialien erreicht wird. Die erhaltenen dünnen Bauteile zielen auf Anwendungen in der Abwärmerückgewinnung mit hohen Wärmeübergangskoeffizienten ab. Es wurden planare TEGs durch das Siebdruckverfahren hergestellt und charakterisiert.¹

¹ Teile dieses Kapitels wurden bereits in den Artikeln „Fully printed origami thermoelectric generators for energy-harvesting“ in *npj flexible electronic*, (Rösch et al. [221]) und „Optimizing printed thermoelectric generators with geometry and processibility limitations“, (Rösch et al. [68]) in *Energy Conversion and Management* in ähnlicher Form publiziert.

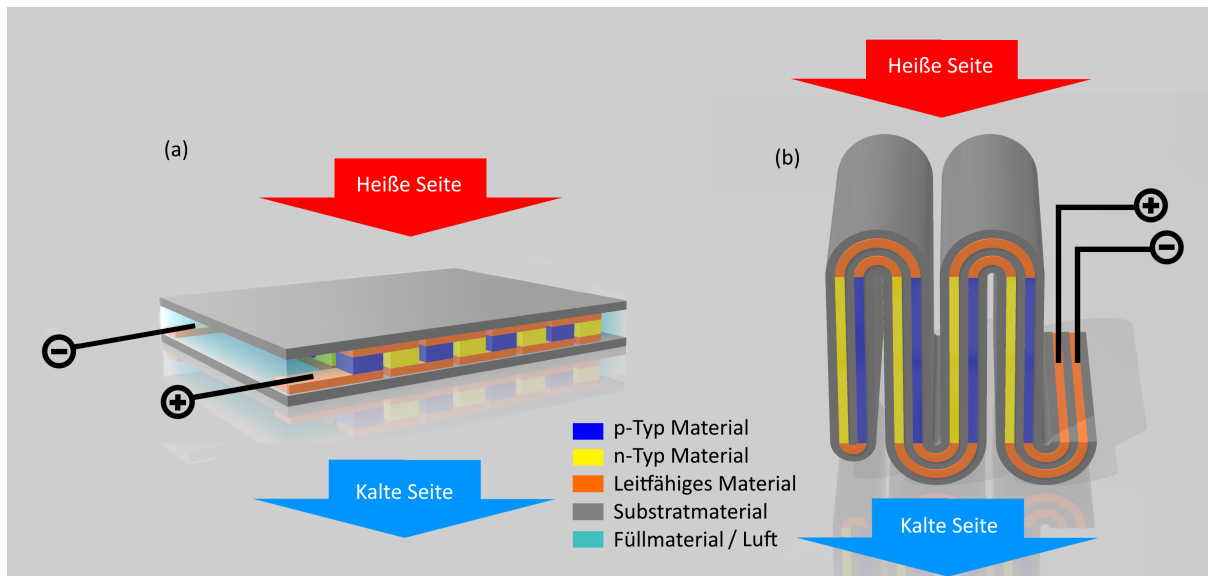


Abbildung 6.1.: Schematische Zeichnung von Bauteilarchitekturen für gedruckte thermoelektrische Generatoren. (a) Planar gedruckter Dünnschicht-TEG mit thermisch seriell geschaltetem Substrat und thermisch parallelem Füllmaterial. (b) Origami TEG mit thermisch parallel geschaltetem gefaltetem Substrat.

6.1. Bauteilarchitekturen für gedruckte thermoelektrische Generatoren

Bei der Herstellung von gedruckten TEGs werden thermoelektrische Materialien sowie leitende und dielektrische Materialien in Form von druckbaren Tinten oder Pasten in dünnen Schichten auf ein in der Regel flexibles und dünnes Substrat aufgebracht. Der zweidimensionale Siebdruck erlaubt zwei unterschiedliche Bauteilarchitekturen für gedruckte thermoelektrische Bauelemente (Abbildung 6.1). Zum einen können die verschiedenen Materialschichten übereinander in einer planaren Bauteilarchitektur (Abbildung 6.1a) gedruckt werden. Der Wärmefluss durch das Bauteil wird im Betrieb dann quer zur Substratebene (*cross-plane*) geleitet, um einen funktionierenden TEG zu erzeugen. Andererseits können die Materialschichten auch nebeneinander (leicht überlappend) gedruckt werden und das Substrat mit einer Origami-Technik zu einem dreidimensionalen Bauteil gefaltet werden. In dieser gefalteten (oder gewellten) Bauteilarchitektur (Abbildung 6.1b) ist der Wärmefluss im Betrieb parallel zur Substratebene (*in-plane*).

In den Grundlagen in Abschnitt 2.3.2 wurde bereits ausführlich die mäanderförmige Grundarchitektur eines klassischen aus festen Halbleitern bestehenden TEGs beschrieben, bei denen die Thermolemente thermisch parallel und elektrisch in Serie geschaltet sind und wie deren Aufbau der Funktionsweise des Bauteils zugrunde liegt. Beide hier vorgestellten gedruckten Bauteilarchitekturen sollen diese Grundarchitektur eines konventionellen TEGs nachahmen.

Planar gedruckte TEGs können aufgrund der limitierten Druckschichtdicke selbst bei mehrfachem Drucken lediglich Bauteildicken von mehreren hundert Mikrometern erreichen und haben somit geringe thermische Widerstände. So können sie für Anwendungen genutzt werden, deren Wärmequelle und -senke auch geringe thermische Widerstände bzw. hohe Wärmeübertragungskoeffizienten haben.

Ziel der Origami-Architektur ist es, höhere Bauteildicken durch eine dreidimensionale mäanderförmige Anordnung der Thermoschenkel zu erreichen und trotzdem großflächige zweidimensionale Druckprozesse zur Herstellung zu verwenden. Das Falten erlaubt es insbesondere Bauteildicken von mehreren Millimetern bis Zentimetern zu erreichen, wodurch TEGs mit hohen thermischen Widerständen hergestellt werden können, die in Anwendungen mit Wärmequellen und -senken mit höheren thermischen Widerständen wie für Energy Harvesting oder für Wearables verwendet werden können.

Bei planaren Bauteilen sind das Substrat und das leitende Material oberhalb und unterhalb der gedruckten Thermoelemente positioniert, sodass sie thermisch in Serie mit Wärmequelle, Wärmesenke und thermoelektrischem Material geschaltet sind. Somit agieren sie als zusätzlicher thermischer Kontaktwiderstand des Bauteils. Darüber hinaus kann bei planar gedruckten TEGs zusätzlich ein elektrisch isolierendes Füllmaterial zwischen die Thermoelemente gedruckt werden, um die elektrischen Kontakte der Oberseite von den elektrischen Kontakten der Unterseite zu isolieren und die mäanderförmige Grundstruktur zu gewährleisten. Dies ist bei konventionellen TEGs und Peltier-Elementen aufgrund der rigiden Materialien normalerweise nicht nötig, und zwischen den Thermoelementen ist in der Regel Luft als Füllmaterial.

Bei gefalteten Origami TEGs wird das flexible Substrat so gefaltet, dass es zwischen den Thermoelementen liegt und als elektrischer Isolator zwischen ihnen fungiert. Das Substrat ist in diesem Fall thermisch parallel zu den Thermoelementen geschaltet und verursacht dadurch einen parasitären, ungenutzten Wärmefluss zwischen der Wärmequelle und der Wärmesenke vorbei an den Thermoelementen.

In beiden Fällen muss das Substrat ein elektrischer Isolator und so dünn wie möglich sein, gleichzeitig aber dem Bauteil ausreichend mechanische Stabilität bieten. Während die planare Architektur ein Substratmaterial mit hoher Wärmeleitfähigkeit erfordert (z.B. passivierte Metallfolien), benötigt die gefaltete Architektur ein Substrat mit geringer Wärmeleitfähigkeit (z.B. Polymerfolien), um nachteilige Auswirkungen auf die Leistung des Bauelements zu minimieren (siehe hierzu Abschnitt 4.2.3).

Ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen der planaren und der gefalteten Bauteilarchitektur ist der Einfluss der Schichtdicke der gedruckten thermoelektrischen Schichten. Während bei planaren TEGs die Schichtdicke der Höhe der Thermoelemente entspricht, entspricht sie bei gefalteten TEGs der Breite der Thermoelemente. Dies bedeutet, dass bei einer Erhöhung der Schichtdicke bei planaren TEGs eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes und bei gefalteten TEGs aufgrund der Querschnittsvergrößerung eine Reduzierung des elektrischen Widerstandes bedeutet.

In den folgenden Abschnitten werden nun das Design und die Herstellung von vollständig gedruckten TEGs beschrieben. In Abschnitt 6.2 werden origamigefaltete TEGs vorgestellt, die mit organischen und hybriden Materialien hergestellt wurden. Die Bauteile wurden charakterisiert und deren Funktion in einer Beispielanwendung eines energieautarken kabellosen Sensorsystems demonstriert. Abschnitt 6.3 behandelt das Layoutdesign der gleichen TEGs für einen industriell skalierbaren Rolle-zu-Rolle Prozess. In Abschnitt 6.4 werden Origami TEGs der zweiten Generation vorgestellt, welche mit anorganischen Kompositmaterialien und einem dazu angepassten Drucklayout hergestellt wurden. Schließlich werden in Abschnitt 6.5 das Design, die Herstellung und die Charakterisierung von planar gedruckten TEGs vorgestellt.

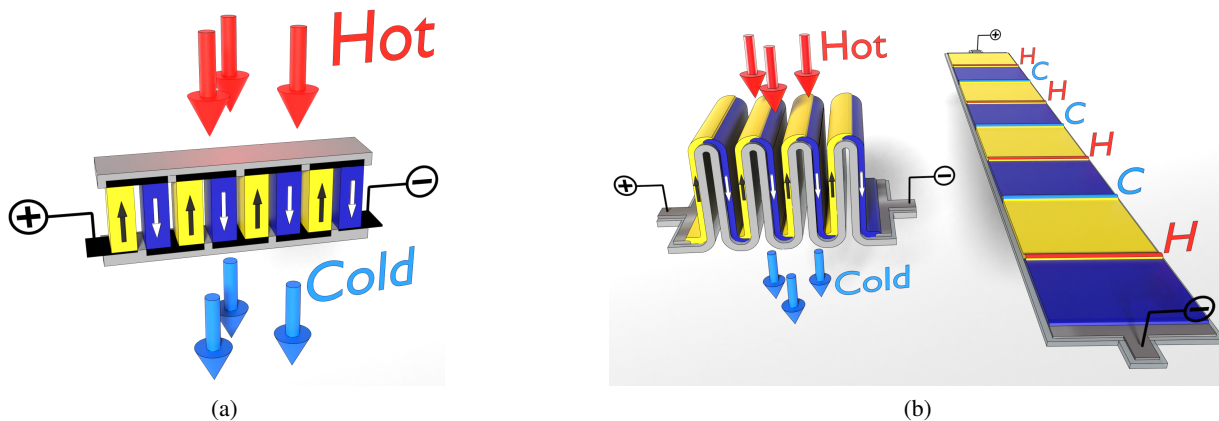


Abbildung 6.2.: Gelb: n-Typ Material, Blau: p-Typ Material, Grau: Substratfolie. Die Pfeile stellen den Wärmefluss durch das Bauteil dar, welcher durch das Anlegen einer Temperaturdifferenz (Heißseite: Rot, Kaltseite: Cyan) entsteht. Die schwarzen und weißen Pfeile deuten den elektrischen Strom an. (a) Schematische Zeichnung einer typischen TEG-Architektur mit vier Thermopaaren in einer Reihe als Vorbild. (b) Links: Ein einfach gefaltetes Substrat mit vier thermisch parallel angeordneten Thermopaaren. Rechts: Nebeneinander gedruckte Thermopaare mit einem periodischen Temperaturprofil, welches eine Spannung an den Kontakten erzeugt. Bildquelle: Entnommen und angepasst aus Rösch et al. [221], veröffentlicht unter CC BY 4.0-Lizenz ([open access,https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)).

6.2. Origami TEGs

6.2.1. Faltechnik für Origami TEGs

Abbildung 6.2a zeigt noch einmal die mäanderförmige Grundarchitektur eines klassischen, aus festen Halbleitern bestehenden TEGs. Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 6.2b einen naiven Ansatz, um die charakteristische TEG-Struktur mit einem gedruckten und gefalteten Bauteil nachzuformen. Die thermoelektrischen Elemente werden auf ein dünnes und flexibles Substrat gedruckt und anschließend zu einem gewellten Band aufgefaltet. An den Verbindungsstellen der n-Typ und p-Typ Schenkel überlappen sich die beiden Materialien etwas, um einen guten elektrischen Kontakt zwischen den Elementen zu erreichen und alle Elemente elektrisch in Serie zu schalten. Die hellblauen und roten Linien sollen verdeutlichen, an welchen Stellen das Bauteil die kalte und die heiße Seite nach dem Falten berührt. Durch die gefaltete TEG-Architektur können die Thermoschenkel in wählbarer Länge planar auf einem flexiblen Substrat gedruckt und anschließend zu einem dreidimensionalen Bauteil mit der gewünschten Dicke gefaltet werden. Die Höhe und damit der effektive Wärmewiderstand des Bauelements wird so maßgeblich durch die Länge der gedruckten Elemente bestimmt.

Um nach der Faltung ein funktionsfähiges Bauteil zu erhalten, müssen jedoch einige weitere Aspekte beachtet werden. Aufgrund der Flexibilität der Substratfolie ist die Struktur des Bauelements nicht starr, was bei kleinster mechanischer Belastung zu einem unerwünschten Kontakt und somit zum Kurzschluss der aufgestellten Thermoelemente zwischen zwei Falten führt. Im Gegensatz zu rigiden klassischen TEG, bei denen die Thermoelemente durch einen Luftspalt zwischen den Elementen elektrisch voneinander isoliert sind, brauchen gefaltete Bauteile eine Isolierschicht zwischen den Elementen. Diese Schicht muss entweder zusätzlich auf die gedruckten thermoelektrischen Schichten aufgetragen oder hinzuge-

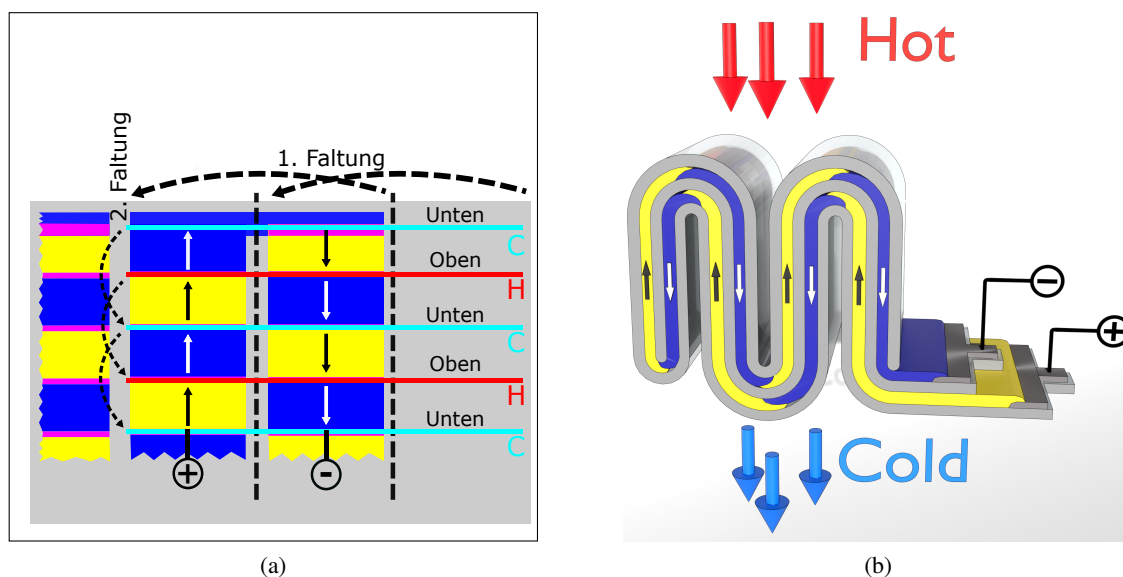


Abbildung 6.3.: Gelb: n-Typ Material, Blau: p-Typ Material, Magenta: Überlappbereiche, Grau: Substratfolie. Die Pfeile stellen den Wärmefluss durch das Bauteil dar, welcher durch das Anlegen einer Temperaturdifferenz (Heißseite: Rot, Kaltseite: Cyan) entsteht. Die schwarzen und weißen Pfeile deuten den elektrischen Strom an. (a) Zweidimensionales Layout mit vier Thermopaaren auf einem Substrat mit einem zusätzlichen Streifen unbedrucktes Substrat. Die gestrichelten Pfeile deuten die Origami-Faltprozesse an. (b) Origami gefalteter TEG mit vier Thermopaaren, zwischen denen eine Lage Substratfolie zur elektrischen Isolation gefaltet wurde. Bildquelle: Entnommen und angepasst aus Rösch et al. [221], veröffentlicht unter CC BY 4.0-Lizenz (*open access*, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

fügt werden, was zusätzliches passives Material (nicht thermoelektrisches) in das System einbringt. Dies erhöht den thermischen Leitwert und somit den parasitären Wärmefluss des Bauteils, wodurch dessen Leistungsdichte und Effizienz reduziert werden.

Dieser Nachteil kann jedoch durch eine zweistufige Origami-Falttechnik überwunden werden, indem das bereits vorhandene elektrisch isolierende Substratmaterial zur Isolation zwischen den Thermoelementen verwendet wird. Durch einen weiteren Faltschritt können die Thermoelemente im Bauteil so angeordnet werden, dass zwischen ihnen jeweils eine Schicht Substratfolie positioniert wird. Dabei wird ausgenutzt, dass die Rückseite der Substratfolie nicht bedruckt ist und diese so schützend auf die thermoelektrische Schicht gelegt werden kann. Ein Thermoelement berührt die elektrisch isolierende Substratfolie auf der bedruckten Vorderseite und ein anderes auf der unbedruckten Rückseite.

Um dies zu erreichen, werden die Thermoelemente in einem zweidimensionalen Schachbrettmuster mit alternierenden n- und p-Typ Materialien und mit m Zeilen und n Spalten gedruckt [35, 221]. Ein kleiner Ausschnitt einer Ecke mit vier Thermopaaren des skalierbaren zweidimensionalen TEG-Layouts ist in Abbildung 6.3a dargestellt. Die n- und p-Typ Thermoelemente innerhalb einer Spalte sind hier ebenfalls direkt durch eine kleine Überlappung zwischen den gedruckten Schichten elektrisch verbunden. Alternativ ist es möglich, die Thermoelemente über ein zusätzlich gedrucktes leitfähiges Kontaktmaterial (siehe Abschnitt 4.2.1) zu verbinden, um etwaige Kontaktwiderstände zwischen den thermoelektrischen Materialien zu reduzieren. Die einzelnen Spalten sind durch zusätzliche horizontale Streifen verbunden, die entweder aus dem thermoelektrischen Material mit der höheren Leitfähigkeit oder aus einem anderen

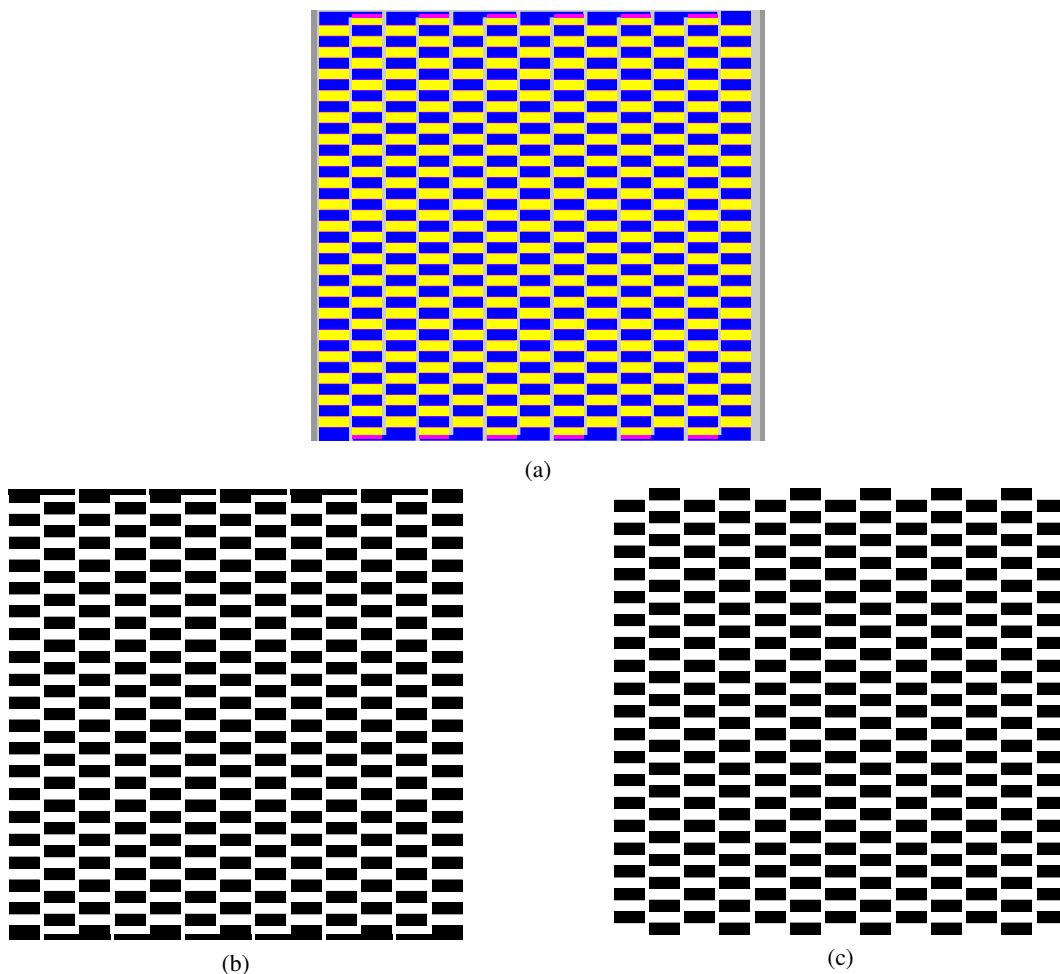


Abbildung 6.4.: Drucklayout für ein Origami TEG mit zwei Materialien, hergestellt mit einem Flachbetsiebdruckverfahren. (a) Gelb: n-Typ Material, Blau: p-Typ Material, Magenta: Überlappbereich zwischen n- und p-Typ Material, Dunkelgrau: Bedruckbarer Bereich, Hellgrau: Bereich in dem der Algorithmus Thermoelemente setzen darf. (b) Druckschablone für das p-Typ Material, (c) Druckschablone für das n-Typ Material.

leitfähigen Kontaktmaterial gedruckt werden. Die blauen und roten Linien verdeutlichen hier erneut die Stellen, die nach dem Falten die kalte und die heiße Seite berühren. Liegt ein solches Temperaturprofil an, so addieren sich die in den Thermoelementen induzierten Thermospannungen in der gewünschten Art und Weise.

Durch das folgende zweistufige Origami-Faltverfahren kann das zweidimensional gedruckte TEG-Layout in einen dreidimensionalen Quader gefaltet werden, sodass das gewünschte Temperaturprofil an den Thermoelementen anliegen. Dazu sind zwei verschiedene Faltvorgänge nötig: Zunächst werden alle Spalten in n Faltvorgängen übereinander gefaltet, wobei eine Spalte mit unbedrucktem Substrat zwischen die erste und zweite Spalte gefaltet wird, um diese elektrisch voneinander zu isolieren. Alle weiteren Spalten berühren dann nur noch die unbedruckte Rückseite der Substratfolie. In der zweiten Faltserie wird in $m - 1$ Faltvorgängen das nun bandförmige Bauteil in einem mäanderförmigen Wellenmuster von heißer zu kalter Seite gefaltet. Ein Schema eines fertigen Bauteils mit nur vier Thermopaaren ist zur Veranschaulichung der Struktur in Abbildung 6.3b abgebildet. Die Origami-Architektur orientiert

so alle Thermopaare parallel zum Wärmefluss in einem dreidimensionalen TEG und sorgt gleichzeitig für die elektrische Isolation der gedruckten Schichten durch das Zwischenlegen des Substrats. Auch bei mechanischer Belastung kommt es somit zu keinen Kurzschlüssen zwischen den Elementen mehr.

6.2.2. Simulationsbasiertes Design des Drucklayouts für siebgedruckte Origami TEGs

Das Design von Drucklayouts wurde mit einer selbstgeschriebenen Software durchgeführt, die teilweise auf einem zuvor in der Masterarbeit entwickelten MATLAB Programm basiert und im Rahmen dieser Arbeit in einen Pythoncode übersetzt und anschließend weiterentwickelt wurde [33]. Die Software empfängt alle notwendigen Designparameter wie beispielsweise Elementlänge, Elementbreite, minimale Abstände etc. als Input und generiert ein vollständig parametrisiertes Layout. Zusätzlich wird für jedes Material eine eigene PDF-Datei erstellt, die als Schablone für die Herstellung der Drucksiebe dient. Abbildung 6.4a zeigt das Layout eines Origami TEGs, welches im Abschnitt 6.2.3 zur Herstellung eines gedruckten Origami TEGs verwendet wurde. Das Layout verwendet nur zwei Materialien, ein p-Typ Material (blau) und ein n-Typ Material (gelb). In Magenta sind die Bereiche eingezeichnet, in denen sich p- und n-Typ Material überlappen. Des Weiteren deutet der dunkelgraue Bereich die gesamte Fläche an, die von der Software bedruckt werden darf. Der hellgraue Bereich deutet an, in welchem Bereich die Designsoftware Thermoelemente setzen kann. Der so frei bleibende Randbereich kann beispielsweise mit zusätzlichen Markierungen bedruckt werden, die für eine korrekte Ausrichtung der Schablonen übereinander verwendet werden können (siehe Abschnitt 6.3 und Ref. [33]). Auf diese Markierungen wurde bei dem Layout in Abbildung 6.4a jedoch verzichtet, da nur zwei Materialien verwendet wurden.

Die Software berechnet mittels der initialen Inputparameter zunächst die sich periodisch wiederholenden Einheitszellen, mit denen die Software dann die zur Verfügung stehende Fläche optimal ausfüllt. Zu den wichtigsten Inputparametern für das Layoutdesign gehören:

- Elementlänge von n- und p-Typ
- Elementbreite von n- und p-Typ
- Minimalabstand zwischen den Elementen
- Minimaler Überlappbereich zwischen den gedruckten Elementen
- Minimale Anzahl an Elementen
- Dimensionen des bedruckbaren Bereichs
- Druckbare Schichtdicke

Eine vollständige Parametrisierung des Layoutdesigns ist insbesondere für eine Bauteiloptimierung und ein automatisiertes simulationsbasiertes Layoutdesign von Notwendigkeit. Grundsätzlich muss über die Layoutparameter ein Trade-off zwischen Druckbarkeit, Ausgangsspannung, elektrischer Innenwiderstand, thermischer Widerstand und Ausgangsleistung erreicht werden.

Die Druckbarkeit bzw. Machbarkeit muss zum einen durch die richtige Dimensionierung der Mindestabstände zur Vermeidung von Kurzschlüssen als auch der Mindestüberlappbereiche zwischen den Elementen zur Gewährleistung eines guten elektrischen Kontakts erreicht werden.

Die Ausgangsspannung ist proportional zur Anzahl der Thermopaare. Sie muss meistens einen gewissen Mindestwert erreichen, um z.B. durch ein Power Management System effizient verarbeitet werden zu können. Auf der anderen Seite ist die Anzahl der Thermopaare durch die zu bedruckbare Fläche durch die Dimensionen der Thermoelemente beschränkt. Für eine Optimierung der Ausgangsleistung muss der elektrische Innenwiderstand optimiert werden, welcher hauptsächlich über die Elementbreite und die gedruckte Schichtdicke erreicht werden kann. Der thermische Widerstand kann maßgeblich über die Elementlänge eingestellt werden, welche wiederum einen vernachlässigbaren Einfluss auf den elektrischen Widerstand des Bauteils hat, da die Gesamtlänge der Reihenschaltung unabhängig von ihr ist.

Zur Erstellung eines optimierten Drucklayouts für eine gegebene Anwendung müssen demnach im Vorhinein alle Inputparameter über eine Simulation berechnet und optimiert werden, wobei neben den geometrischen Rahmenbedingungen auch alle Materialeigenschaften der Drucktinten und des Substrats berücksichtigt werden müssen. Eine Methode zur Bauteiloptimierung wird ausführlich in Kapitel 7 vorgestellt.

In Abbildung 6.4b ist schließlich die resultierende Schablone für das p-Typ Material und in Abbildung 6.4c die resultierende Schablone für das n-Typ Material für eine Energy-Harvesting-Anwendung abgebildet, die in den nächsten Abschnitten vorgestellt wird. Diese können unverändert an den Drucksiebhersteller zur Herstellung der Drucksiebe versendet werden.

6.2.3. Herstellung gedruckter und gefalteter Origami TEGs

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vom Kooperationspartner otego, einer Ausgründung des Lichttechnischen Instituts, 24 vollständig gedruckte und gefaltete Origami TEGs mit dem Flachbettsiebdruck hergestellt und charakterisiert. Das Design der Bauteile fand im Rahmen dieser Arbeit statt. Für die Drucktinten wurde als p-Typ Material die in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen PEDOT Nanowires und als n-Typ Material die in Abschnitt 4.1.2 beschriebene TiS_2 -Material verwendet.

Für eine möglichst hohe Ausgangsleistung ist unter anderem ein geringer interner elektrischer Widerstand der Bauteile wichtig. Dies impliziert, dass mit dem Siebdruckverfahren möglichst hohe Schichtdicken gedruckt werden müssen, um die Querschnittsfläche der thermoelektrischen Elemente zu vergrößern. Dies kann über die Maschenweite im Drucksieb eingestellt werden. Hierbei muss allerdings eine Abwägung zwischen weiten Maschen, die mehr Materialdurchlass und somit eine höhere Schichtdicke erlauben und feineren Maschen, die für eine hohe Druckauflösung sorgen, getroffen werden. Für die verwendeten Drucktinten hat sich ein Sieb vom Typ 24-145/22° (24 Fäden/cm, 145 μm Fadendurchmesser) empirisch als guter Kompromiss herausgestellt. Die Herstellung der Drucksiebe für den Flachbettsiebdruck wurde von der Schildmann GmbH durchgeführt.

Das verwendete Drucklayout für die Origami TEGs wurde bereits in Abschnitt 6.2.2 vorgestellt und ist erneut Abbildung 6.5a dargestellt. Es hat eine Gesamthöhe von 154 mm und eine Gesamtbreite von 156 mm. Dies entspricht der größtmöglichen Fläche, die mit der genutzten Siebdruckmaschine Kammann K15 Q-SL (siehe Abschnitt 4.3.1) reproduzierbar gedruckt werden konnte. Das Layout besteht aus 254 p-Typ und 253 n-Typ Thermoelementen, die in einem Schachbrettmuster aus 13 Spalten und 39 Reihen angeordnet sind. Die individuellen Elemente haben eine Elementbreite von 10,62 mm und eine Elementhöhe von 4,17 mm. Die Elementhöhe beinhaltet zwei 0,3 mm hohe Überlappungsbereiche. Die Spalten haben einen Abstand von 1,5 mm zueinander und sind oben bzw. unten mit einem Streifen aus p-Typ Material mit 2 mm Breite verbunden.

Das Layout wurde auf eine 6 μm dünnen Substratfolie aus PEN (siehe Abschnitt 4.2.3) gedruckt. Um ei-

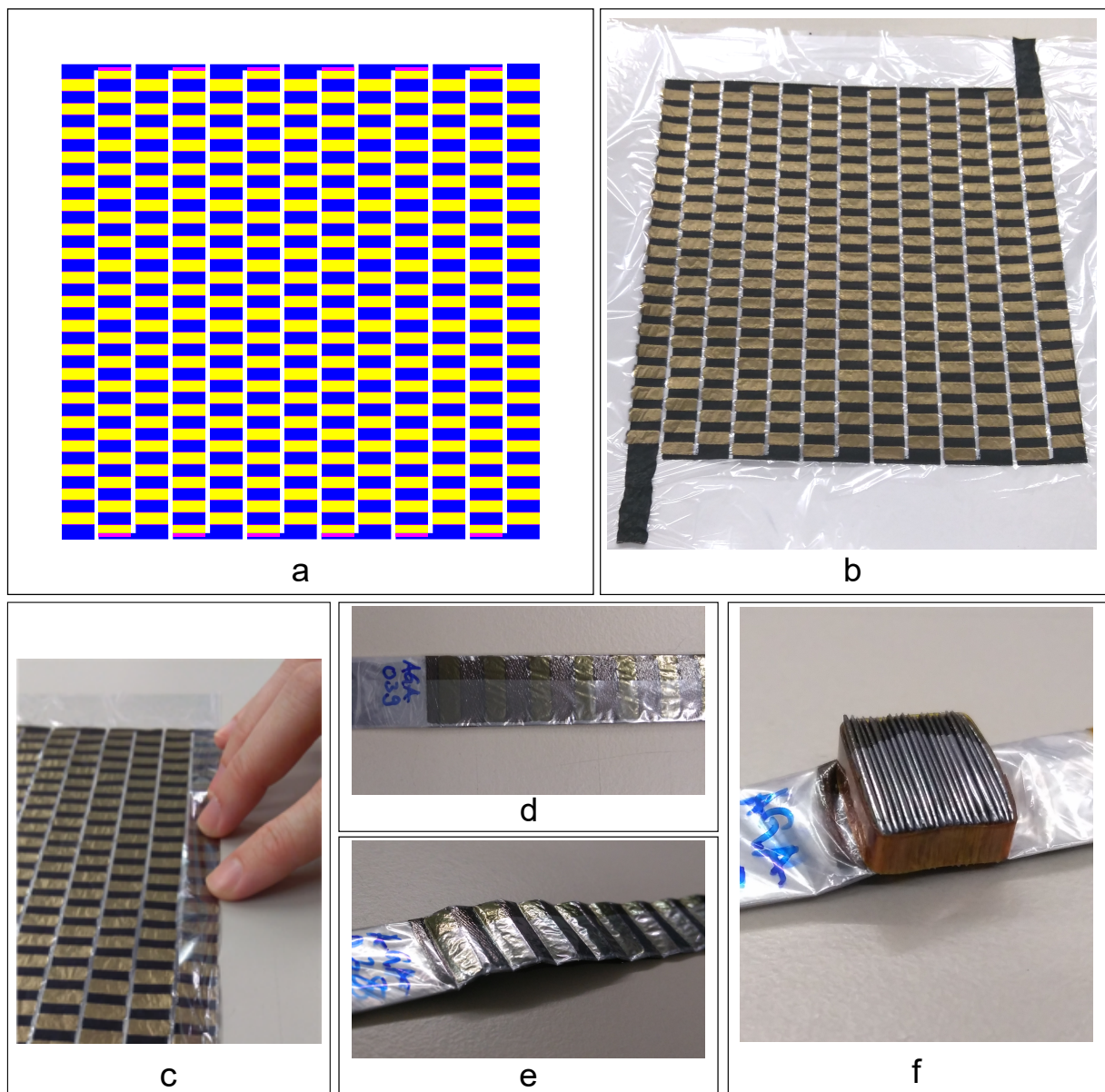


Abbildung 6.5.: Vollständiger Herstellungsprozess eines Origami TEGs durch Drucken, Wickeln und Falten. (a) Zweidimensionales Drucklayout für einen Origami TEG mit 254 p-Typ Elementen (blau) und 253 n-Typ Elementen (gelb), die in einem Schachbrettmuster aus 13 Spalten und 39 Reihen angeordnet sind und sich teilweise überlappen (magenta-farbene Bereiche). (b) Siebgedruckter TEG mit TiS_2 als n-Typ Material und PEDOT Nanowires als p-Typ Material mit verlängerten Kontaktfeldern. (c) Erster Faltschritt (oder Wickelschritt): Alle Spalten werden übereinander gelegt, wobei ein unbedruckter Streifen zwischen die erste und die zweite Spalte gefaltet wird. (d) Vollständig gefaltetes thermoelektrisches Band (e) Thermoelektrisches Band mit Falzen an den Falzlinien des zweiten Faltprozesses. (f) Vollständig gefalteter quaderförmiger thermoelektrischer Generator mit einem Kapton®-Band stabilisiert. Bildquelle: Entnommen und angepasst aus Rösch et al. [221], veröffentlicht unter CC BY 4.0-Lizenz (*open access*, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

ne noch höhere Schichtdicke zu erreichen, wurde jedes Material zweimal übereinander gedruckt, wobei nach jedem Druckschritt jede Lage Material auf einer Heizplatte für 2 min bei 140 °C getrocknet wurde. Dadurch konnte für sowohl die gedruckten PEDOT Nanowires als auch für das TiS₂ eine Schichtdicke von etwa 7 µm erreicht werden. Das erste und letzte Element in der Serie wurde anschließend noch mit Tinte aus PEDOT Nanowires verlängert, um eine bessere Kontaktierbarkeit der Bauteile zu ermöglichen. Ein fertiges gedrucktes Bauteil ist schließlich in Abbildung 6.5b dargestellt. Um dieses zweidimensionale Bauteil in ein funktionierendes dreidimensionales Bauteil zu falten, wird zunächst überschüssiges Material, um den Druck herum weggeschnitten. Lediglich ein Streifen unbedrucktes Substrat wird seitlich am rechten Rand übrig gelassen. Der Streifen hat exakt die Breite einer Spalte (hier 10,62 mm) und wird auf die erste Spalte gefaltet, um diese abzudecken und so die erste Spalte von der zweiten elektrisch zu isolieren (Abbildung 6.5c). Danach werden alle weiteren Spalten sukzessive übereinander gefaltet, bis alle Spalten übereinander liegen und das Bauteil einen flachen Streifen bzw. ein Band bildet (Abbildung 6.5d). Innerhalb des Streifens befinden sich nun 13 Lagen thermoelektrischen Materials, die von 14 Lagen Substratmaterial untereinander und nach außen elektrisch isoliert sind. Zusätzlich sind innerhalb des Streifens alle Thermoelemente aus der gleichen Reihe nun übereinander ausgerichtet und alternieren zwischen n- und p-Typ. Um den zweiten Faltschritt zu vereinfachen, wird das Band zunächst mit einer heißen Klinge zu einem gewellten Band (Abbildung 6.5e) vorgeprägt. So können die gesetzten Falmlinien sehr präzise positioniert werden, was insbesondere für die Leistung der Bauteile von großer Wichtigkeit ist. Im letzten Schritt wird das vorgefaltete Band zu einem kompakten Quader mit den Dimensionen 12,5 mm × 10,6 mm × 4,1 mm zusammen gefaltet und für mechanische Stabilität mit einem Klebeband aus Kapton® fixiert (Abbildung 6.5f). Das Bauteil erreicht so einen Füllfaktor von 0,283.

Durch diese Origami-Faltsequenz sind nun alle Thermoelemente vertikal und nebeneinander in alternierender Reihenfolge aufgestellt. Dadurch konnte eine Bauteildicke von 4,1 mm und somit ein hoher thermischer Widerstand des Bauteils erreicht werden. Dies wäre durch einen planaren Siebdruck nicht möglich. Da die interne Isolierung mit nur 6 µm Substratfoliendicke sehr dünn ist, können die Thermoelemente sehr dicht aneinander liegen und es konnte eine sehr hohe Thermopaardichte von insgesamt 190 Thermopaaren pro cm² erreicht werden. Dies resultiert in einer hohen Leerlaufspannung und einer hohen Ausgangsleistungsdichte der hergestellten Bauteile.

Die zusätzliche Substratschicht führt jedoch zu einem nicht vernachlässigbaren parasitären Wärmefluss, der die Effizienz der Leistungsumwandlung verringert. Eine Abschätzung für die hier hergestellten Bauteile mit den Wärmeleitfähigkeiten der thermoelektrischen Materialien aus Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2 und der Wärmeleitfähigkeit von des Substratmaterials PEN von 0,22 W/(mK) [224] ergibt, dass der thermische Widerstand der Origami TEGs um 24,53 % niedriger ist, wenn die Thermoelemente mit PEN anstatt durch 6 µm Luft mit einer Wärmeleitfähigkeit von 0,0264 W/(mK) [275] getrennt sind.

6.2.4. Charakterisierung gedruckter und gefalteter Origami TEGs

Alle 24 hergestellten TEGs aus Abschnitt 6.2.3 wurden systematisch bezüglich deren Verhalten als elektrische Spannungsquelle charakterisiert.

Abbildung 6.6a zeigt ein Histogramm der inneren Widerstände aller 24 gedruckten TEGs vor dem Faltprozess (wie in Abbildung 6.5b) und nach dem Faltprozess (wie in Abbildung 6.5f). Während die inneren Widerstände vor dem Falten im Durchschnitt einen Wert von $840 \Omega \pm 7,46 \%$ erreichen, haben die Bauteile nach dem Falten im Mittel einen inneren Widerstand von $1007 \Omega \pm 27,5 \%$. Diese Verschlechterung in der Form eines höheren inneren Widerstands kann der Entstehung von mikroskopischen Rissen in den

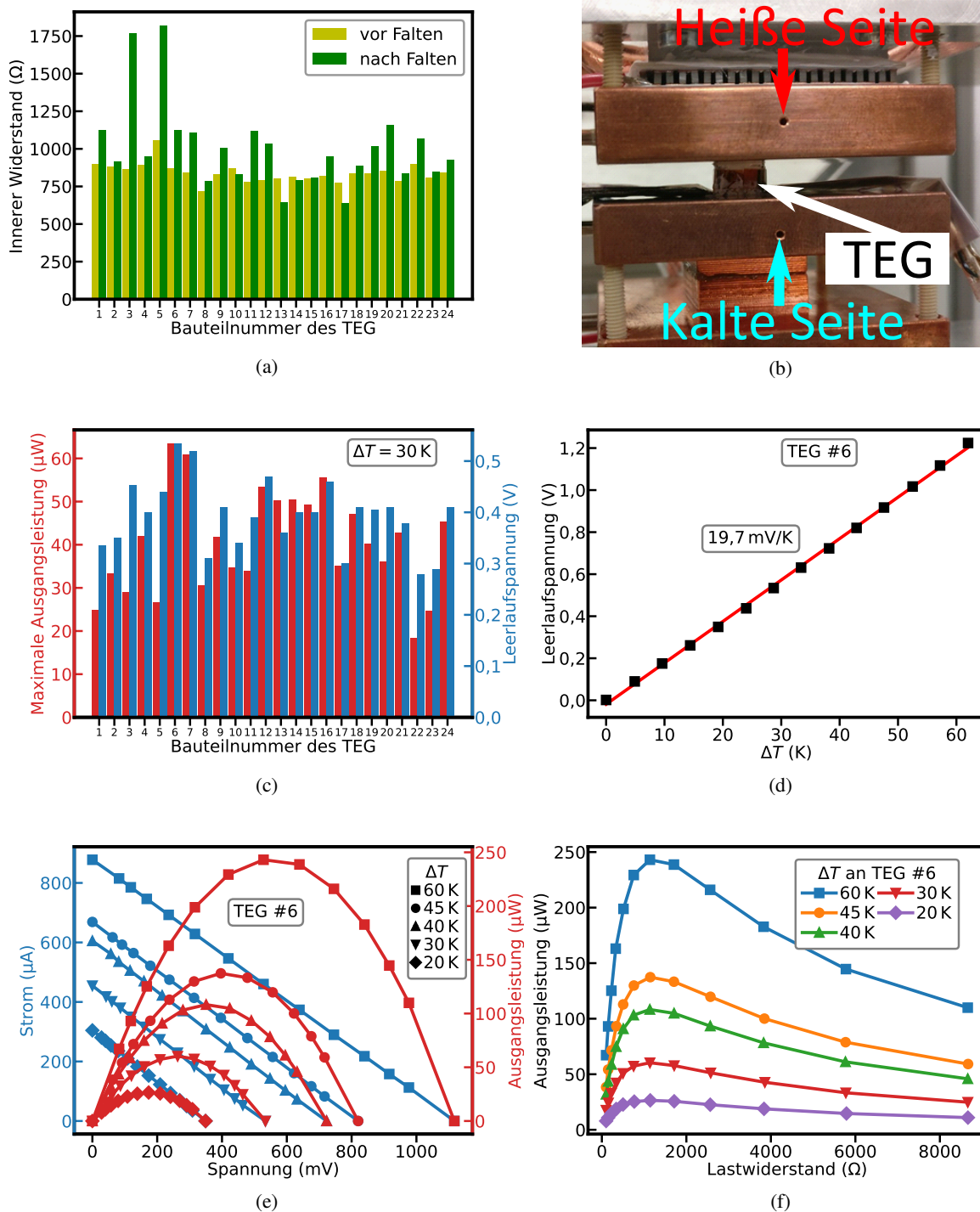


Abbildung 6.6.: (a) Histogramm des elektrischen Widerstands gedruckter Origami TEGs im ungefalteten und gefalteten Zustand. (b) TEG Messaufbau am LTI mit zwei temperaturkontrollierten Kupferblöcken als thermische Kontakte. (c) Histogramm der maximalen Ausgangsleistungen und Leerlaufspannungen aller produzierten Origami TEGs bei $\Delta T = 30\text{ K}$. (d) Leerlaufspannung über angelegter Temperaturdifferenz für TEG #6. (e) Strom-Spannungs-Kennlinien und Leistungskurven für unterschiedliche angelegte Temperaturdifferenzen an TEG #6. (f) Ausgangsleistung über Lastwiderstand für unterschiedliche angelegte Temperaturdifferenzen an TEG #6. Bildquelle: Entnommen und angepasst aus Rösch et al. [221], veröffentlicht unter CC BY 4.0-Lizenz (*open access*, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

gedruckten thermoelektrischen Schichten zugeschrieben werden, die an den gefalteten Stellen entstehen. Die erhöhte Varianz zwischen den Bauteilen kann durch den manuellen Faltprozess erklärt werden. Vier Bauteile zeigen nach dem Falten sogar einen geringeren elektrischen Widerstand als vorher. Dies ist vermutlich durch kleine Kurzschlüsse zwischen den Thermoelementen, die durch größere Partikel in der TiS_2 -Tinte zurückzuführen sind und das dünne Substrat punktuell durchstoßen.

Die fertig gebauten Bauteile wurden anschließend auf dem in Abschnitt 4.6 beschriebenen Messplatz im Generatorbetrieb elektrisch charakterisiert. Dazu wurden die TEGs zwischen zwei temperaturkontrollierte Kupferblöcke geklemmt, die als Wärmequelle und Wärmesenke fungieren (Abbildung 6.6b) und präzise Temperaturdifferenzen an die TEGs angelegen können.

Abbildung 6.6c zeigt für alle 24 hergestellten TEGs die gemessene Ausgangsleistung im maximalen Leistungspunkt (MPP) und die gemessene Leerlaufspannung bei einer angelegten Temperaturdifferenz von $\Delta T = 30 \text{ K}$ (kalte Seite: 25°C ; heiße Seite: 55°C). Diese Temperaturen wurden gewählt, um ein Energy-Harvesting-Szenario in einer industriellen Umgebung zu simulieren, bei dem die Wärmequelle eine Rohrleitung mit einer warmen Flüssigkeit und die Wärmesenke die Umgebungsluft wäre. Im Durchschnitt erreichten die Bauteile eine maximale Ausgangsleistung von $P_{\text{MPP}} = 40,5 \mu\text{W} \pm 28,9 \%$ sowie eine durchschnittliche Leerlaufspannung $V_{\text{oc}} = 394 \mu\text{V} \pm 16,5 \%$. Die höchste Ausgangsleistung bei $\Delta T = 30 \text{ K}$ konnte von Bauteil #6 erreicht werden, mit $P_{\text{MPP}} = 63,4 \mu\text{W}$, wobei eine Leerlaufspannung von $V_{\text{oc}} = 534 \text{ mV}$ und ein innerer Widerstand von $R = 1124 \Omega$ gemessen wurde. Normiert man die Leistung auf die Querschnittsfläche A des Bauteils ($A = 12,5 \text{ mm} \times 10,6 \text{ mm} = 1,325 \text{ cm}^2$), so erhält man eine gemessene Ausgangsleistungsdichte w von $47,8 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ bzw. $0,478 \text{ W}/\text{m}^2$.

Um TEG #6 genauer zu charakterisieren, wurde im Folgenden die angelegte Temperaturdifferenz an das Bauteil variiert. Abbildung 6.6d zeigt die Leerlaufspannung V_{oc} von TEGs #6 in Abhängigkeit der angelegten Temperaturdifferenz ΔT , sowie ein linearer Fit (rote Gerade) durch die Datenpunkte. Die sehr geringe Abweichung der Messungen von der Geraden weist die zu erwartende Proportionalität zwischen V_{oc} und ΔT für das thermoelektrische Bauteil nach. Der effektive Seebeck-Koeffizient des Bauteils ergibt sich somit aus der Steigung der Geraden zu $\alpha = V_{\text{oc}}/\Delta T = 19,7 \text{ mV}/\text{K}$.

Des Weiteren wurden Strom-Spannungs-Kennlinien für die unterschiedlichen angelegten Temperaturdifferenzen des TEG #6 aufgenommen und die dazugehörigen Ausgangsleistungen berechnet und in Abbildung 6.6e dargestellt. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass das gedruckte Bauteil das elektrische Verhalten einer typischen linearen realen Spannungsquelle hat. Durch die hohe Anzahl an Thermoelementen im Bauteillayout erreicht der TEG im Betrieb auch bei moderaten Temperaturdifferenzen makroskopische Ausgangsspannungen von mehreren 100 mV . Diese können leicht von kommerziellen Power Management Chips für elektronische Anwendungen genutzt werden. Zudem sind die erreichten Leistungen von mehreren $10\text{-}100 \mu\text{W}$ ausreichend, um kleinere Elektronik- bzw. Sensoranwendungen mit geringem Stromverbrauch zu betreiben (siehe Abschnitt 6.2.5). Die höchste Ausgangsleistung von $243 \mu\text{W}$ konnte bei einer Temperaturdifferenz $\Delta T = 60 \text{ K}$ gemessen werden. Dies entspricht in etwa der 4-fachen Leistung bei Verdopplung des ΔT von 30 K auf 60 K und der erwarteten Skalierung der Ausgangsleistung proportional zu ΔT^2 . Für den späteren Vergleich mit anderen TEGs in Abschnitt 6.4.2 kann für das Bauteil eine mittlere Leistungskonstante w_c berechnet werden, aus der sich die maximale Ausgangsleistungsdichte $w = P/A = w_c \cdot \Delta T^2$ ergibt. Für TEG #6 ergibt sich eine mittlere Leistungskonstante von $w_c = 507,7 \mu\text{W}/(\text{m}^2\text{K}^2)$. w_c ist hierbei ein gemittelter Wert über alle gemessenen Temperaturen, der die Temperaturabhängigkeit der Größe vernachlässigt.

Schließlich sind in Abbildung 6.6f die Lastkurven des TEG #6 dargestellt, also die Ausgangsleistung

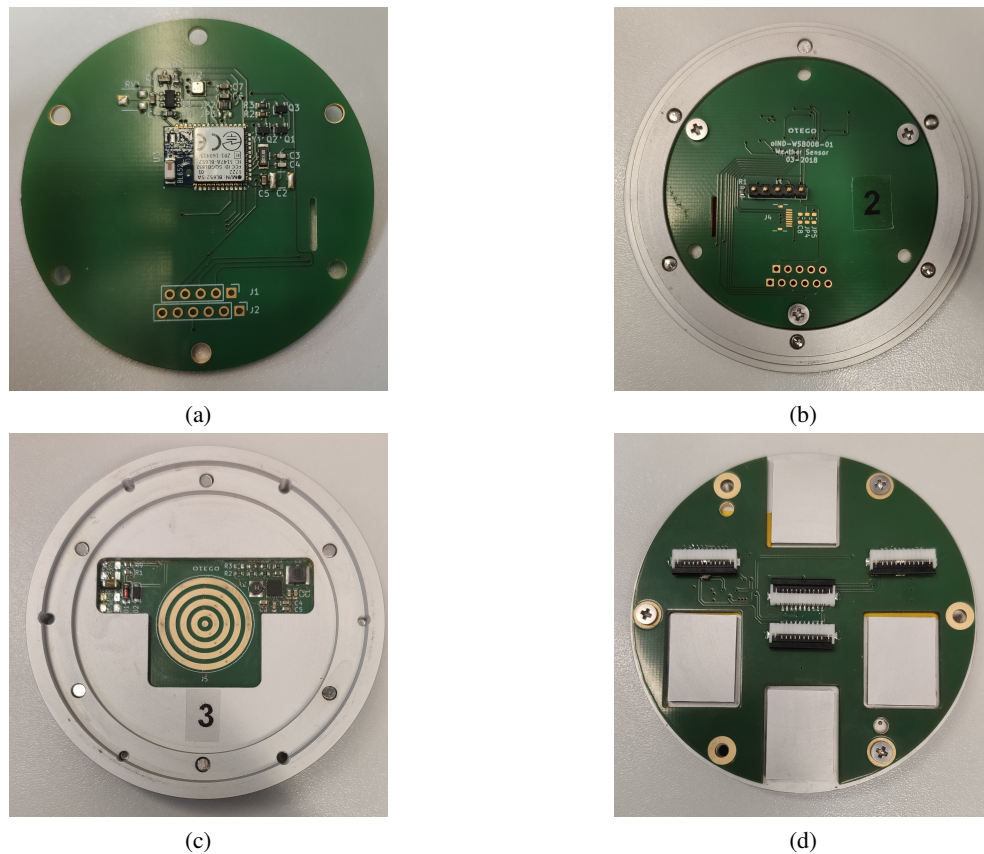


Abbildung 6.7.: Kabelloses Bluetooth-Sensorsystem mit Klimasensor und Power Management. (a) Sensorplatine, Vorderseite: Schaltung mit BLE-Modul und Klimasensor. (b) Sensorplatine, Rückseite: Interface mit Pogo-Pins als Verbindung zur Power Management Platine. (c) Power Management Platine, Vorderseite: Schaltung mit Power Management Chip und Kontaktringen zur Sensorplatine. (d) Power Management Platine, Rückseite: Anschlusskonnektoren für bis zu vier Origami TEGs. Bildquelle: Entnommen und angepasst aus Rösch et al. [221] (Supplementary Information), veröffentlicht unter CC BY 4.0-Lizenz (*open access*, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

aufgetragen über dem angeschlossenen Lastwiderstand R_L . Hierbei ist zu erkennen, dass der maximale Leistungspunkt unabhängig von der angelegten Temperaturdifferenz stets bei $R_L = R$ (elektrische Leistungsanpassung) liegt.

Um die TEGs vor Degradation, insbesondere durch Oxidation der TiS_2 -Tinte, zu schützen, können diese in eine luftdichte Verkapselung eingeschlossen werden, was einen stabilen Betrieb als Stromquelle eines Energy-Harvesting-Systems, wie es im nachfolgenden Abschnitt beschrieben ist, demonstriert.

6.2.5. Integration eines Origami TEGs in ein Energy-Harvesting-System

Zur Demonstration der Einsetzbarkeit von gedruckten TEGs als Stromversorgung für Low-Power-Anwendungen, wurde im Rahmen dieser Arbeit vom Kooperationspartner otego eine kabellose energieautarken Sensoranwendung entwickelt. Das System besteht aus zwei Platinen, einer Sensorplatine (Vorderseite: Abbildung 6.7a, Rückseite: Abbildung 6.7b) mit einem kabellosen Sensorsystem und einer Power Management Platine (Vorderseite: Abbildung 6.7c, Rückseite: Abbildung 6.7d) mit einem Power Management

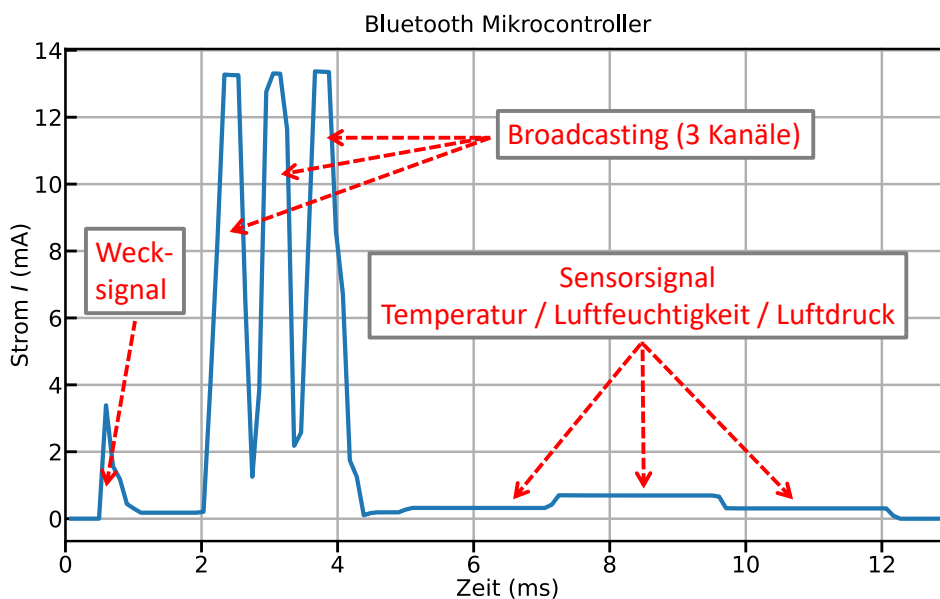


Abbildung 6.8.: Stromverbrauch eines Arbeitszyklus der Sensorplatine. Das Wecksignal zur Aktivierung des BLE-Moduls ist gefolgt von drei Broadcast-Kanälen im Advertising-Signal, in dem die Messwerte versendet werden. Danach folgt das Auslesen der drei Messdaten (Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Luftdruck) des Klimasensors. Bildquelle: Entnommen und angepasst aus Rösch et al. [221] (Supplementary Information), veröffentlicht unter CC BY 4.0-Lizenz (*open access*, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Chip. Beide Platinen können über die zentralen konzentrischen Kontakttringe auf der Vorderseite der Power Management Platine und der Reihe Pogo-Pins auf der Rückseite der Sensorplatine miteinander kontaktiert werden. Auf der Rückseite der Power Management Platine befinden sich vier Ports, an denen bis zu vier TEGs als Spannungsquelle angeschlossen werden können, die dann über die metallischen Kontaktflächen von unten beheizt werden können.

6.2.5.1. Kabelloses Sensorsystem

Auf der Sensorplatine ist ein Klimasensor des Typs BME280 der Firma Bosch Sensortec [276] verbaut, der gleichzeitig Umgebungstemperatur, Luftfeuchtigkeit und Luftdruck messen kann. Des Weiteren befindet sich auf der Sensorplatine ein Mikrocontroller Bluetooth-Modul vom Typ BLE652-SA-01 von Laird Connectivity, welches mit dem Bluetooth Low Energy (BLE) Standard kommunizieren kann. Der Mikrocontroller wurde so programmiert, dass er alle vier Sekunden aus dem Sensor Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Luftdruck ausliest und die ausgelesenen Daten über das Advertising-Signal im BLE-Funkprotokoll an einen beliebigen Bluetooth-fähigen Empfänger wie bspw. ein Smartphone sendet. Dabei sind die Daten unverschlüsselt als Fließkommazahl in die letzten 4 Byte der UUID (*engl. Universal Unique Identifier*) codiert und somit von allen Empfangsgeräten lesbar.

Anhand des gemessenen Stromverbrauchs des kabellosen Sensorsystems, wie er in Abbildung 6.8 dargestellt ist, kann dessen Sende- und Messroutine veranschaulicht werden. Um den Stromverbrauch des Sensormoduls so gering wie möglich zu halten, befindet sich der Mikrocontroller über die meiste Zeit im Schlafmodus, der vernachlässigbar wenig Energie benötigt. Nur bei der Ausführung der Routine wird

das System für ein kurzes Zeitfenster von etwa 12 ms vom integrierten Timer aktiviert. Nach dem Wecksignal des Timers beginnt die Sendesequenz des BLE-Moduls, bei der über drei Kanäle die drei bereits zuvor auf dem Chip gespeicherten Sensordaten über das Advertising-Signal ausgestrahlt werden. Nach dem Senden geht der Chip dazu über, erneut sequenziell Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Luftdruck aus dem BME280 Klimasensor auszulesen. Hierbei ist die Messung der Luftfeuchtigkeit am meisten energieintensiv. Die gemessenen Daten werden auf dem Mikrocontroller zunächst gespeichert und erst mit der nächsten Routine ausgesendet. Anschließend verfällt der Chip zurück in den Schlafmodus, bis die neue Sende- und Messsequenz beginnt. Die gesamte Schaltung kann mit einer Versorgungsspannung von 1,8 V betrieben werden, welche vom vorgeschalteten Power Management System aus dem TEG entnommen und dem kabellosen Sensorsystem zur Verfügung gestellt wird.

6.2.5.2. Das Power Management (PM)

Das Power Management System hat drei fundamentale Aufgaben:

1. Maximum-Power-Point (MPP) Tracking durch eine dynamische Anpassung des internen Widerstandes des PM zur elektrischen Leistungsanpassung und Maximierung der Ausgangsleistung des Origami TEGs.
2. Spannungswandlung, um die Ausgangsspannung des Origami TEGs auf 1,8 V hochzusetzen, die vom kabellosen Sensorsystem benötigt werden.
3. Energiepufferspeicherung, um die kontinuierlich generierte Energie des TEGs zu akkumulieren und während der Aktivitätsphase an das kabellose Sensorsystem abzugeben.

Das Herzstück des Power Management Systems ist der BQ25570 Power Management Chip von Texas Instruments [277], welcher in eine Schaltung mit passiven Bauteilen wie Widerstände und Kondensatoren integriert ist, zwischen denen der Chip schalten kann, um den Eingangswiderstand für die elektrische Leistungsanpassung einzustellen. Des Weiteren verwendet das Power Management einen Kondensator mit 57,5 μF und einer Betriebsspannung von 6,3 V als Energiespeicher, der erlaubt, die gesammelte und gespeicherte Energie als kurze Stromimpulse freizusetzen, wie es vom Sensormodul benötigt wird. Die Spannungsumwandlung auf 1,8 V kann das System durch einen integrierten Hochsetzsteller sowie eine zusätzliche 22 μH Induktivität realisieren. Der Power Management Chip kann Eingangsspannungen von 0,1 V bis 3 V verarbeiten, wobei dessen Effizienz besser ist, je höher die bereitgestellte Eingangsspannung ausfällt [277].

Abbildung 6.9a zeigt ein Blockdiagramm des Gesamtsystems sowie den individuellen Energieverbrauch der Blöcke. Die Energiequelle bildet hierbei ein TEG der an den Eingang des Power Management Chips angeschlossen, der mittels des MPP-Trackings kontinuierlich die maximal mögliche Leistung aus dem TEG zieht.

Um das Power Management zu charakterisieren, wurde das gesamte System an eine Spannungsquelle mit 0,534 V angeschlossen und mit 1124 Ω Widerständen in Serie geschaltet, um einen Betrieb mit TEG #6 bei 30 K aus Abschnitt 6.2.4 zu simulieren, was einer Ausgangsleistung des TEGs von 63,4 μW entspricht. Abbildung 6.9b zeigt den gemessenen Stromverbrauch sowohl des Sensorsystems am Ausgang des Power Managements als auch der gesamten Schaltung am Eingang des Power Managements (PM + Sensor) für einen Betrieb von etwa zwei Minuten nach Einschalten. Nach einem Initialisierungsprozess des PM geht das Sensorsystem dazu über wie in Abschnitt 6.2.5.1 beschrieben alle vier Sekunden eine

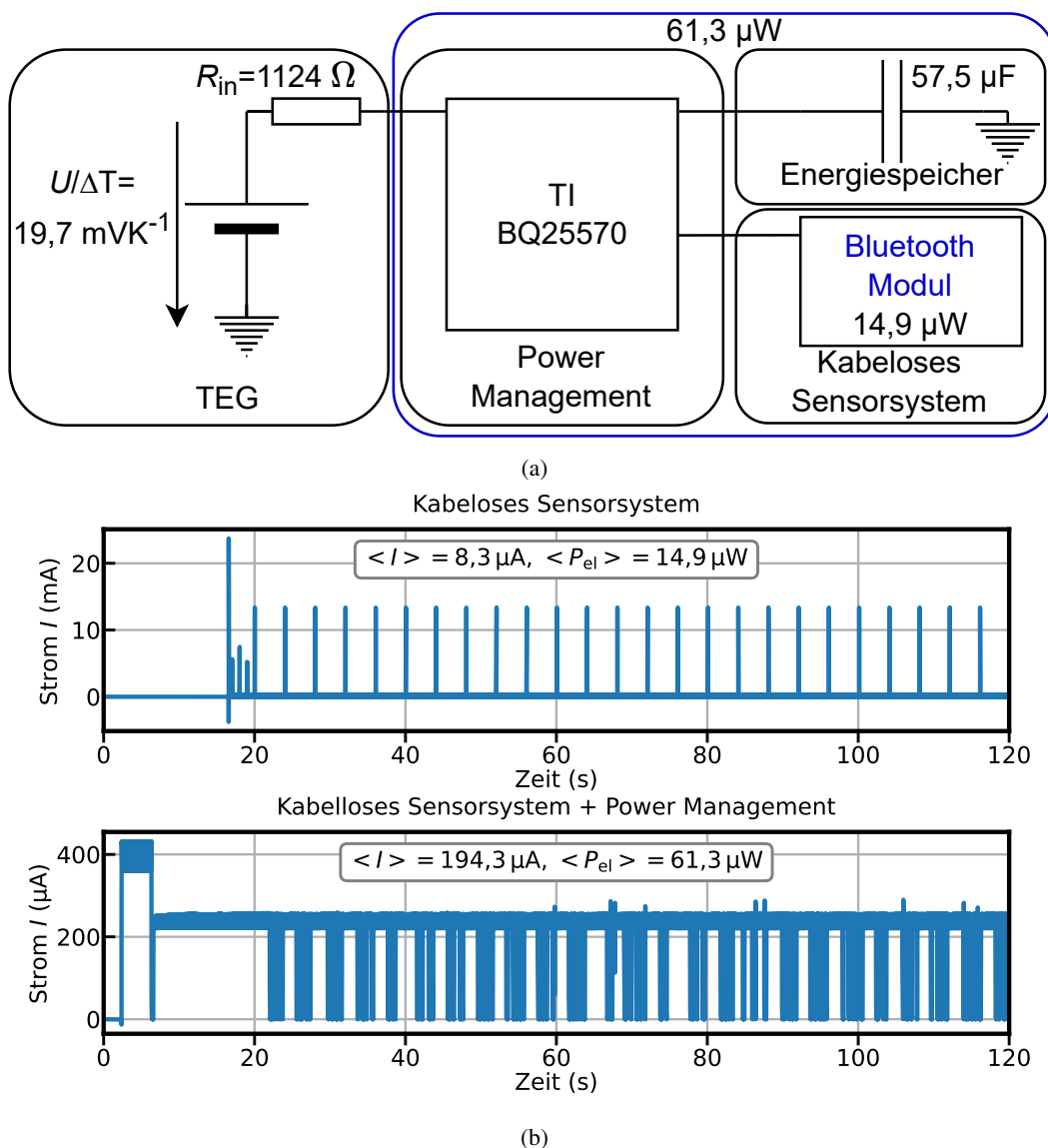


Abbildung 6.9.: Stromverbrauch des energieautarken, TEG betriebenen, kabellosen Bluetooth-Sensorsystems. (a) Blockdiagramm des kabellosen Sensorsystems. (b) Oben: Stromverbrauch des kabellosen Sensorsystems bei einer Betriebsspannung von 1,8 V. Eine Datenübertragung alle 4 s für eine Dauer von 12 ms resultiert in einem mittleren Stromverbrauch von 8,3 μA bzw. einer mittleren Verbraucherleistung von 14,9 μW . Unten: Eingangsstrom am Power Management mit einem mittleren Stromverbrauch von 194,3 μA , der vom TEG zur Verfügung gestellt wird. Dies ergibt eine mittlere Verbraucherleistung von 61,3 μW . Bildquelle: Entnommen und angepasst aus Rösch et al. [221], veröffentlicht unter CC BY 4.0-Lizenz (*open access*, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

12 ms lange Sende- und Messroutine durchzuführen. Jeder Sende- und Messvorgang ist in der Abbildung als scharfer Ausschlag mit einer Amplitude von etwa 14 mA in der Stromkurve zu erkennen. Aufgrund der langen Ruhezeit zwischen den Pulsen, verbraucht das kabellose Sensorsystem im Durchschnitt jedoch nur etwa 8,3 μ A und somit 14,9 μ W im Dauerbetrieb.

Am Eingang des Power Managements wird während des Initialisierungsprozesses zunächst ein hoher Strom aus dem TEG gezogen, um den Energiespeicher initial aufzuladen. Danach stabilisiert das MPP-Tracking des Chips die Eingangsspannung bei 0,267 V, was der Hälfte der Leerlaufspannung des TEGs entspricht. Dies resultiert in einem Eingangsstrom in das PM von 238 μ A. Sobald der Energiespeicher vollständig aufgeladen ist, stoppt das Power Management die Stromentnahme vom TEG und nimmt diese erst wieder auf, wenn der Energiespeicher durch einen Sende- und Messvorgang des kabellosen Sensorsystems teilweise geleert wird. Dies reduziert den durchschnittlichen Stromverbrauch der gesamten Schaltung zu 194,3 μ A bei einer durchschnittlichen Eingangsspannung von 0,316 V, was insgesamt einen Energieverbrauch von 61,3 μ W für die gesamte Schaltung bedeutet. Dies ist kleiner als die maximale Ausgangsleistung des TEGs von 63,4 μ W. Auch wenn aufgrund der geringen Eingangsspannung am Power Management System die Effizienz des Systems nur 24,3 % beträgt, ist dies ausreichend, um das energieautarke kabellose Sensorsystem mit einem TEG und einer Temperaturdifferenz von 30 K zu betreiben.

6.3. Drucklayouts von Origami TEGs für einen skalierbaren Rolle-zu-Rolle-Prozess

Zur Skalierung der TEG Produktion hat das LTI und die otego GmbH einen skalierten Rolle-zu-Rolle-Prozess entwickelt, um das Drucken, Wickeln und Falten (siehe Abschnitt 6.2.3) mit großem Produktionsvolumen durchzuführen. Als Druckprozess wurde dabei durch den Rotationssiebdruck auf der Gallus RCS 330 am InnovationLab in Heidelberg verwendet (siehe Abschnitt 4.3.2). Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Drucklayouts für diesen Rotationssiebdruck designt und hergestellt.

Beim Rolle-zu-Rolle Druck werden die Bauteile kontinuierlich nacheinander auf einer „endlosen“ Rolle Substratfolie aufgedruckt und getrocknet. Die bedruckte Folie wird nach dem Drucken erneut aufgerollt und in eine separate Wickelmaschine eingesetzt. Die Maschine wickelt die gedruckten Bauteile dann zu einem endlosen TEG-Band wie es in Abbildung 6.5d dargestellt ist zusammen, welches anschließend erneut auf eine dünnere Rolle aufgewickelt wird. Die dünnere Rolle mit dem TEG-Band wird anschließend in eine Faltmaschine einsetzt, in der das TEG-Band zunächst gefalzt (Abbildung 6.5e) und schließlich zu einer Kette fertiger Bauteile (Abbildung 6.5f) gefaltet wird. Sowohl Wickel- und Faltmaschine wurden in Vorarbeiten am LTI und durch otego entwickelt und gebaut.

Abbildung 6.10 zeigt ein beispielhaftes Drucklayout für die Herstellung von TEGs durch den Rolle-zu-Rolle-Prozess von otego. Das Drucklayout entspricht dem Mantel eines Druckzylinders und hat die Maße 33 cm \times 45,72 cm. Das p-Typ Material ist erneut in Blau, das n-Typ Material in Gelb und die überlappenden Bereiche in Magenta eingezeichnet. Des Weiteren sind im Layout in Rot noch Markierungen eingezeichnet, die noch vor den thermoelektrischen Materialien im ersten Druckwerk durch ein Flexodruckverfahren mit Farbe auf das Substrat aufgebracht werden. Diese Markierungen dienen sowohl der manuellen als auch maschinellen Ausrichtung der individuellen Druckwerke zueinander. Zusätzlich sind am rechten Rand weitere Markierungen aufgedruckt, die der Wickel- und Faltmaschine die Wickelrichtung und Faltpositionen vorgeben.

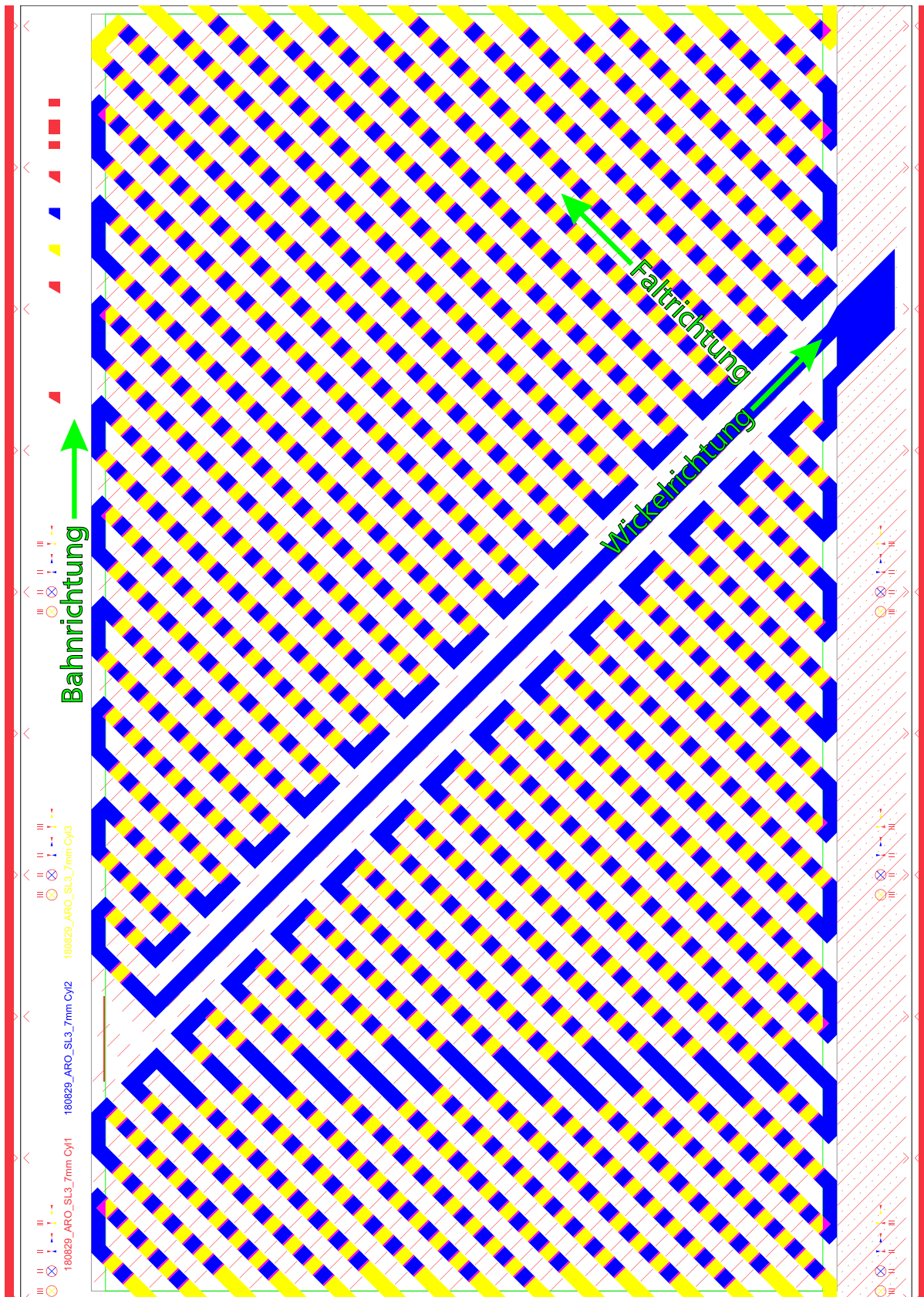
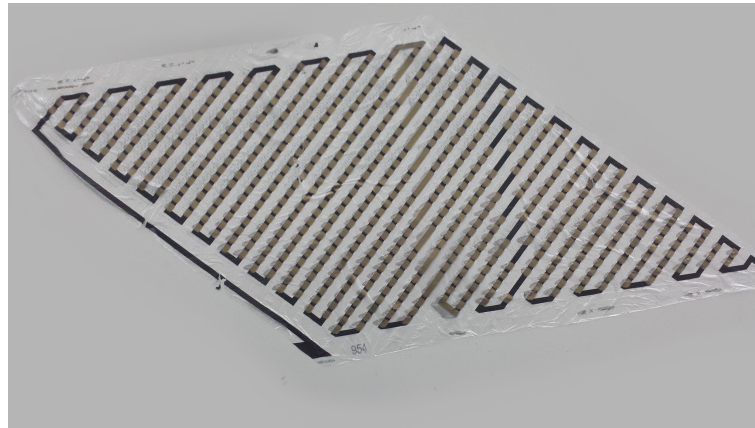


Abbildung 6.10.: Drucklayout (33 cm × 45,72 cm) für den Rotationssiebdruck auf der Gallus RCS 330 am InnovationLab in Heidelberg und den Rolle-zu-Rolle-Prozess des Wickelns und Faltens der otego GmbH. Gelb: n-Typ Material, Blau: p-Typ Material, Magenta: Überlappbereiche, Rot: Markierungen für die Druck-, Wickel- und Faltmaschinen.



(a)



(b)

Abbildung 6.11.: (a) Ungefalteter, mit dem Rotationssiebdruck hergestellter Origami TEG mit PEDOT Nanowires als p-Typ und TiS_2 als n-Typ Material auf einer $1,4 \mu\text{m}$ dünne PEN Substratfolie. (b) Vier zusammenhängende maschinell gewickelt und gefaltete Origami TEGs von otego. Bildquelle (a) + (b): otego GmbH (reproduziert mit Erlaubnis von Urheber André Gall)

In diesem Layout entspricht eine Umdrehung der Druckzylinder genau einem TEG, wobei alle TEGs auf dem Substrat elektrisch seriell über ein gemeinsames Kontaktfeld am rechten Rand miteinander verbunden sind. Die Thermoelemente sind in einem Winkel von 45° zur Bahnrichtung auf das Substrat gedruckt, um das gedrehte Layout in der Wickelmaschine in einem Winkel von 45° kontinuierlich abwickeln zu können. Die Faltrichtung und somit die Ausrichtung der Spalten von 90° zur Wickelrichtung bleiben auch im gedrehten Design erhalten. Aufgrund der schlechteren Druckbarkeit der PEDOT Nanowires und der TiS_2 -Tinte im Rotationssiebdruck mussten die Abstände zwischen den Spalten im Layout jedoch mit 7 mm groß genug gewählt werden, um Kurzschlüsse zu vermeiden. Das Layout hat insgesamt 880 Thermopaare, wobei sowohl p- als auch n-Elemente eine Breite von $5,4 \text{ mm}$ und eine Höhe $5,05 \text{ mm}$ haben. Um eine Periodizität im Layout zu erhalten, Höhe der Elemente an die Gesamtlänge des Layouts angepasst werden [33].

Eine weitere Besonderheit eines Drucklayouts für den Rotationssiebdruck ist, dass die Naht eines normalen Rundsiebs versiegelt ist und an dieser Stelle kein Material verdruckt werden kann. Um trotzdem ein kontinuierliches Druckbild zu erhalten, müssen die Drucksiebnahte für das p-Typ Material und das n-Typ Material versetzt voneinander positioniert werden. Aus diesem Grund werden auf dem Sieb für das p-Typ Material am oberen und unteren Rand des Layouts Thermoelemente ausgespart und mit n-Typ Material überbrückt. Analog werden 8 cm oberhalb n-Typ Thermoelemente ausgespart, die mit p-Typ Material

überbrückt werden. Diese Modifikation reduziert zwar etwas die Leistung des Bauteils, erlaubt aber, die Nähte der Drucksiebe an den Aussparungen zu positionieren und somit ein kontinuierliches Drucken funktionierender Bauteile. Die individuellen Drucksiebschablonen für die drei Druckwerke sind im Appendix B dargestellt. Das Layout für die Markierungen ist in Abbildung B.1 für das p-Typ Material in Abbildung B.2 und für das n-Typ Material in Abbildung B.3 abgebildet.

Abbildung 6.11a zeigt schließlich ein fertig gedrucktes ungefaltetes Bauteil, welches mit PEDOT Nanowires als p-Typ und TiS_2 als n-Typ Material auf eine $1,4\ \mu\text{m}$ dünne PEN Substratfolie gedruckt wurde. Insbesondere die TiS_2 -Tinte blutet beim Rotationssiebdruck deutlich in Bahnrichtung aus, weshalb große Abstände im Layout gewählt werden mussten. Der TEG entspricht einem sich auf der endlosen Substratrolle periodisch wiederholendem Parallelogramm, welches man durch das Herausschneiden entlang der Wickelrichtung und mittig durch das Kontaktfeld hindurch erhalten kann. Der Schnitt zum Trennen der gewünschten Anzahl an Origami TEGs wird nach dem Wickel- und Faltprozess durchgeführt. Abbildung 6.11b zeigt vier zusammenhängende Origami TEGs von otego, die mit den selbstgebaute Maschinen maschinell gewickelt und gefaltet wurden.

6.4. Origami TEGs mit druckbaren anorganischen Kompositmaterialien

6.4.1. Design des Drucklayouts für Origami TEGs mit druckbaren anorganischen Kompositmaterialien

Durch die Arbeiten in den Abschnitten 6.2 bis 6.3 konnte bereits der Proof of Principle gezeigt werden, dass Origami TEGs in einem skalierbaren Prozess gedruckt und gefaltet werden können. Da die zT -Werte der PEDOT Nanowires mit 0,062 und des Titandisulfid mit 0,22 bei Raumtemperatur jedoch gering waren, konnten in Abschnitt 6.2.4 nur relativ geringe Ausgangsleistungen demonstriert werden (siehe Abschnitt 4.1.1 und Abschnitt 4.1.2). Aus diesem Grund wurde am LTI, maßgeblich durch Dr. Mofasser Mallick, die Entwicklung neuer hocheffizienter thermoelektrischer Drucktinten vorangetrieben, welche auf anorganischen Kompositmaterialien mit deutlich höheren zT -Werten basieren. Unter anderem konnten eine n-Typ Silberselenidtinte mit einem zT -Wert von 1,03 (siehe Abschnitt 4.1.3) sowie eine p-Typ Bismutantimonelluridtinte 0,782 und eine n-Typ Bismuttelluridtinte 0,688 (siehe Abschnitt 4.1.4) entwickelt werden.

Diese anorganischen Drucktinten müssen nach dem Drucken noch thermisch oder photonisch gesintert werden (siehe Abschnitt 4.4). Dadurch ergeben sich einige neue Anforderungen für die Herstellung von Origami TEGs. Zunächst müssen dickere Substratfolien verwendet werden, da diese durch den Sinterprozess einer höheren thermischen Belastung ausgesetzt sind. Bei PEN als Substrat müssen so Folienstärken von mindestens $50\ \mu\text{m}$ und für Kapton® Folienstärken von mindestens $25\ \mu\text{m}$ verwendet werden, was in beiden Fällen das Wickeln und Falten der gedruckten Bauteile erschwert. Hinzukommt, dass die anorganischen Drucktinten deutlich brüchiger sind, als die bisher verwendeten Tinten, wodurch das Wickeln und Falten zusätzlich herausfordernd wird.

Um die neuen thermoelektrischen Drucktinten in Origami TEGs der zweiten Generation zu verwenden, wurde das Origami-Drucklayout daher an die neuen Anforderungen angepasst (Abbildung 6.12). Abbildung 6.12a zeigt ein alternatives Drucklayout mit insgesamt 63 Thermopaaren (9 Spalten und 14 Reihen). Die p-Typ Elemente sind erneut in Blau und die n-Typ Elemente erneut in Gelb eingezeichnet. Des Wei-

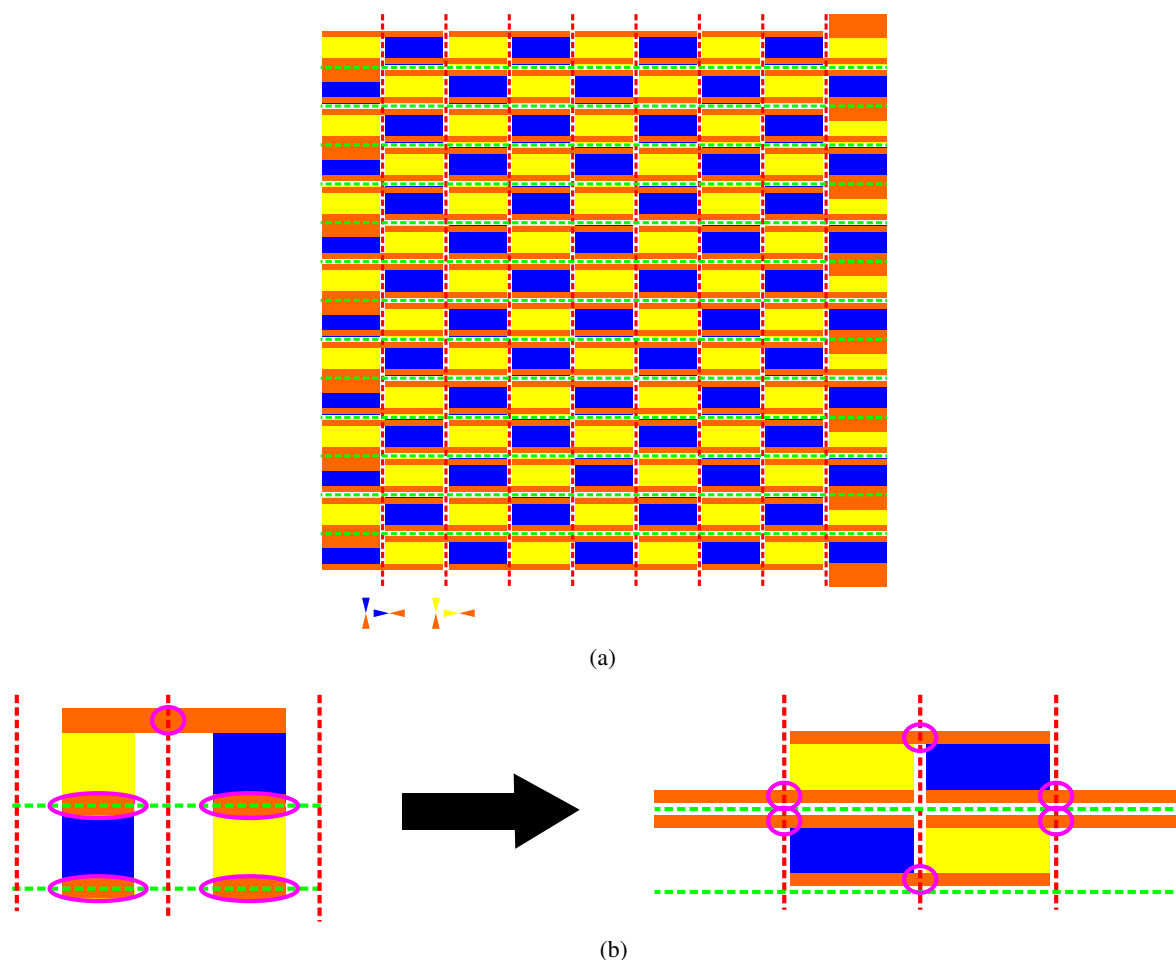


Abbildung 6.12.: (a) Drucklayout für Origami TEGs mit anorganischen Kompositmaterialien mit 63 Thermopaaren. Gelb: n-Typ Material, Blau: p-Typ Material, Orange: Leitfähiges Material. Als gestichelte Linien sind die späteren Faltpositionen für den ersten Faltschritt (rot) und den zweiten Faltschritt (grün) eingezeichnet (b) Anpassungen des Layouts zur Minimierung von gedrucktem Material innerhalb der Falten. Die Thermoelemente werden zunächst reihenweise anstatt spaltenweise miteinander verbunden.

teren sind die Stellen des ersten Faltschritts (bzw. Wickelschritt) als rote gestrichelte Linie und die des zweiten Faltschritts als grüne gestrichelte Linie eingezeichnet. Die Thermoelemente sind 14,8 mm breit und 8,5 mm hoch und haben einen Abstand von 1,5 mm zueinander.

Anders als bisher werden hier die Thermoelemente nicht direkt durch Überlappen, sondern durch ein dazwischen gedrucktes leitfähiges Material (Orange eingezeichnet) elektrisch verbunden. Dies dient insbesondere der Reduktion des Kontaktwiderstandes zwischen n- und p-Typ Material und vermeidet zusätzlich eine chemische Degradation der elektrischen Verbindung. Die wichtigste Änderung des Layouts ist, dass die Thermoelemente nun zeilenweise und nicht länger reihenweise miteinander verbunden sind. Die Verbindungsstreifen haben dabei eine Breite von 1,5 mm. Dieser Schritt wurde unternommen, um thermoelektrisches Material aus den Faltstellen zu entfernen. In Abbildung 6.12b wird deutlich, dass im neuen Layout kein thermoelektrisches Material mehr an den Faltstellen aufgedruckt ist, sondern diese minimal durch das leitfähige Material überbrückt werden. Dadurch werden Brüche, Risse und ein Ablösen der gedruckten Thermoelemente an diesen Stellen in den gedruckten Thermoelementen vermieden.

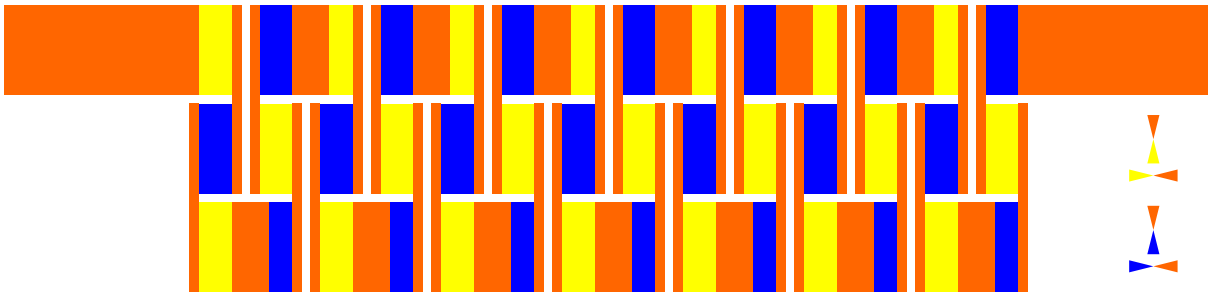


Abbildung 6.13.: Gekürztes Drucklayout für Origami TEGs mit anorganischen Kompositmaterialien, um den ersten Faltschritt auszulassen und Beschädigungen beim Faltprozess vorzubeugen. Gelb: n-Typ Material, Blau: p-Typ Material, Orange: Leitfähiges Material.

Eine weitere Möglichkeit, um Beschädigungen während des Faltens zu minimieren, ist, im ersten Faltschritt mehrere Thermoelemente in eine Falte zu legen und so die Anzahl der Falten zu verringern oder den ersten Faltschritt gänzlich auszulassen. In diesem Fall muss das gedruckte Bauteil mit einer zusätzlichen Isolierfolie abgedeckt werden, die zwar mehr Füllmaterial im TEG zur Folge hat, aber gleichzeitig auch mehr Stabilität liefert. In Abbildung 6.13 ist daher ein gekürztes Layout mit nur 21 Thermopaaren dargestellt, welches eine Gesamtbreite von 47,4 mm hat und somit ohne den ersten Faltschritt auf dem TEG Messplatz des LTI charakterisiert werden kann (siehe Abschnitt 4.6). Die individuellen Drucksiebschablonen für die drei Materialien sind im Appendix B dargestellt. Das Layout für das leitfähige Material ist in Abbildung B.4a für das n-Typ Material in Abbildung B.4b und für das p-Typ Material in Abbildung B.4c abgebildet.

6.4.2. Herstellung und Charakterisierung von Origami TEGs mit druckbarer anorganischer Kompositmaterialien

Die Layouts aus Abbildung 6.12a und Abbildung 6.13 wurden von Leonard Franke am LTI gedruckt, zu TEGs gefaltet und charakterisiert. Abbildung 6.14a zeigt das Druckergebnis für das breite Layout aus Abbildung 6.12a im ungefalteten Zustand und Abbildung 6.14b zeigt das Druckergebnis für das schmale Layout aus Abbildung 6.13, welche durch eine zusätzliche Isolierfolie abgedeckt wurde. In Abbildung 6.14c sind schließlich beide Bauteile im gefalteten, finalen Zustand gezeigt. Bei beiden Bauteilen wurde auf den ersten Faltschritt verzichtet und eine Isolierfolie verwendet. Die n-Typ Elemente wurden mit der Silberselenidtinte aus Abschnitt 4.1.3 und die p-Typ Elemente wurden mit der p-BST-Tinte aus Abschnitt 4.1.4 gedruckt. Für das leitfähige Material wurde eine kommerzielle Silbertinte verwendet (siehe Abschnitt 4.2.1). Alle Materialien wurden mit einer Schichtdicke von 20 μm aufgedruckt. Als Substrat wurde für das breite Bauteil eine 25 μm dünne Kapton®-Folie und für das schmale Bauteil eine PEN-Folie mit einer Folienstärke von 50 μm verwendet. Das schmale Layout wurde zusätzlich noch auf einer 25 μm dünnen Kapton®-Folie gedruckt und zu einem Bauteil gefaltet, um es mit dem Bauteil auf der PEN-Folie zu vergleichen.

Die beiden schmalen Bauteile auf PEN- und Kapton®-Folie wurden daraufhin auf dem TEG Messstand aus Abschnitt 4.6 charakterisiert. Dabei wurde die kalte Seite der TEGs konstant auf 20 °C gehalten, während die heiße Seite zur Einstellung der Temperaturdifferenz ΔT variiert wird. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.15 dargestellt. Abbildung 6.15a zeigt die Ausgangsspannung des TEGs auf PEN in Abhängigkeit des angelegten ΔT , wobei ein effektiver Seebeck-Koeffizient von 4,3 mV/K erreicht wird. Das

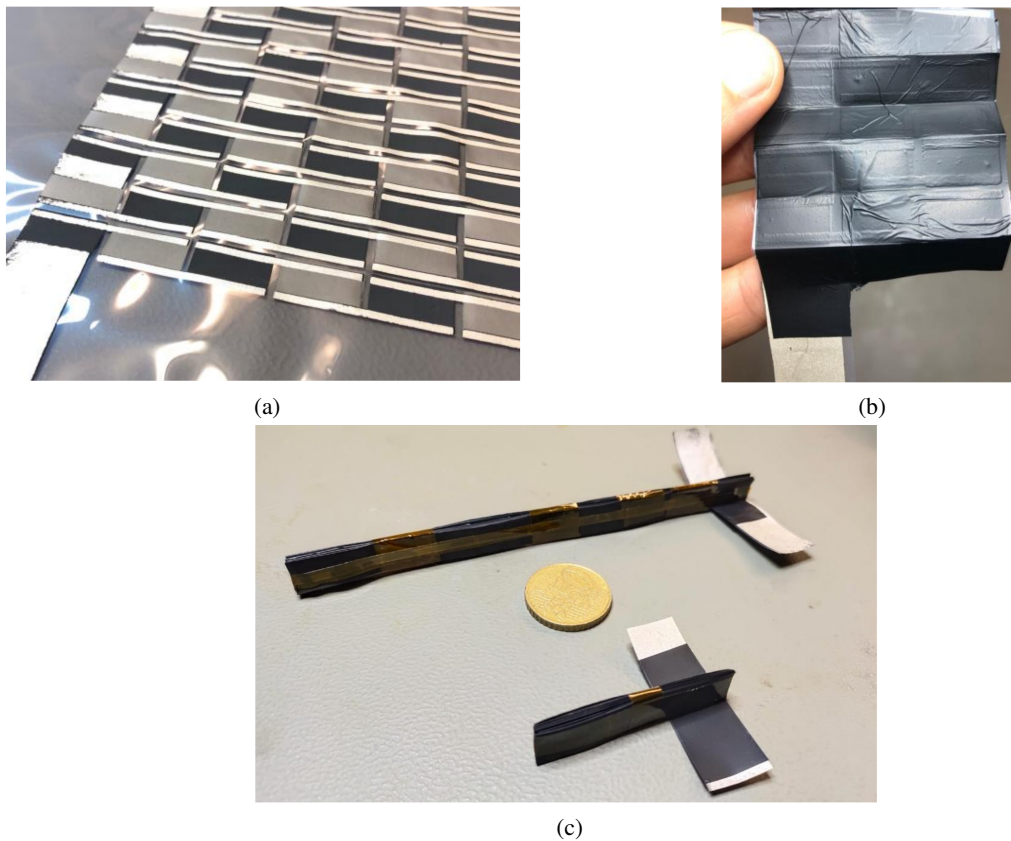


Abbildung 6.14.: Origami TEGs der zweiten Generation mit anorganischen Kompositmaterialien, hergestellt mit dem Flachbettsiebdruck. (a) Ungefalteter Origami TEG mit 63 Thermopaaren auf einer PEN Substratfolie. (b) Gekürzter Origami TEG mit zusätzlicher aufgeklebter Isolierfolie und vorgefalteten Faltstellen. (c) Fertig gefaltete Origami TEGs mit Silberselenid als n-Typ Material und p-BST als p-Typ Material auf Kapton®-Folie und PEN-Folie. Bildquelle für (a), (b) und (c): © 2022 Leonard Franke, reproduziert mit Erlaubnis.

Bauteil auf der Kapton®-Folie erreichte einen effektiven Seebeck-Koeffizienten von $3,6 \text{ mV/K}$ (Abbildung 6.15b). Die Strom-Spannungs-Kennlinien und Leistungskurven der Bauteile für unterschiedliche angelegte ΔT sind in den Abbildungen 6.15c und 6.15d dargestellt. Aus den Steigungen der Strom-Spannungs-Kennlinien ergeben sich ein elektrischer Innenwiderstand von $74,8 \Omega$ für den TEG auf PEN und von $56,3 \Omega$ für das Bauteil auf Kapton®. Die Varianz zwischen den beiden Bauteilen trotz identischem Layout ist auf Druckungenauigkeiten bzgl. Schichtdicke und Überlappungen sowie Beschädigungen der Elemente durch den späteren Faltprozess zurückzuführen, die Auswirkungen auf die Ausgangsspannung und den inneren elektrischen Widerstand haben. Beim TEG auf der PEN-Folie wurden unter anderem als Leistung im MPP $60,7 \mu\text{W}$ bei einem ΔT von 33 K und $149,6 \mu\text{W}$ bei einem ΔT von 49 K gemessen. Der TEG auf der Kapton®-Folie konnte unter anderem eine Leistung von $72,1 \mu\text{W}$ bei einem ΔT von 36 K und $267,7 \mu\text{W}$ bei einem ΔT von 69 K erreichen.

Tabelle 6.1 vergleicht nun die hergestellten Bauteile mit Origami TEG#6 von otego aus Abschnitt 6.2.4. Trotz der höheren Substratdicken und der Isolierfolie in den TEGs der zweiten Generation, haben diese aufgrund der geringeren Anzahl an Thermopaaren eine kleinere Querschnittsfläche. Sowohl der TEG auf PEN als auch der TEG auf Kapton® haben eine Breite von 48 mm . Für ersteren wurde eine finale Bauteil-

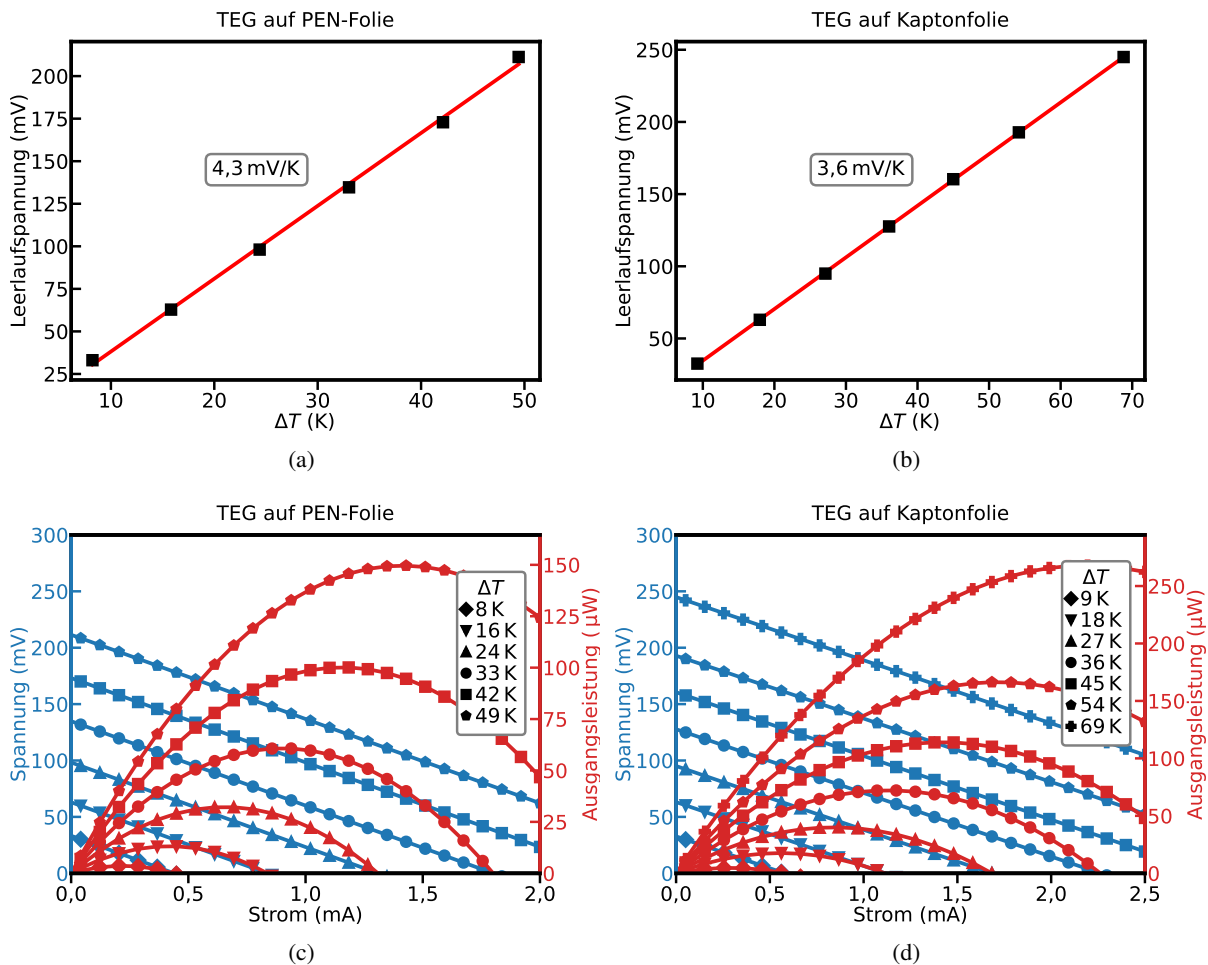


Abbildung 6.15.: Charakterisierung von Origami TEGs mit anorganischen Kompositmaterialien. Leerlaufspannung über angelegter Temperaturdifferenz am Origami TEGs auf (a) PEN-Folie und (b) Kapton®-Folie. Strom-Spannungs-Kennlinien und Leistungskurven für unterschiedliche angelegte Temperaturdifferenzen am Origami TEG auf (c) PEN-Folie und (d) Kapton®-Folie.

dicke von 1,4 mm und zweiten aufgrund des dünneren Substrats eine finale Bauteildicke von 0,7 mm gemessen. Daraus ergeben sich die entsprechenden Querschnittsflächen von $67,2 \text{ mm}^2$ und $33,6 \text{ mm}^2$. Die Füllfaktoren von 0,187 für das Bauteil auf PEN und 0,375 für das Bauteil auf Kapton® können aus den Daten des Layouts, der gedruckten Schichtdicke und der Substratdicke berechnet werden. Berechnet man aus den Daten aus Abbildung 6.15c und Abbildung 6.15d wie in Abschnitt 6.2.4 die mittlere Leistungskonstante w_c , also wie viel elektrische Leistung das Bauteil pro m^2 pro ΔT^2 generiert, so erhält man für den TEG auf PEN $882,4 \mu\text{W}/(\text{m}^2\text{K}^2)$ und für den TEG auf Kapton® $1762,6 \mu\text{W}/(\text{m}^2\text{K}^2)$. Aufgrund der deutlich höheren zT -Werte der anorganischen Kompositmaterialien, konnte also die Ausgangsleistungsdichte trotz Verwendung einer dickeren Substratfolie gegenüber dem TEG von otego mehr als verdreifacht werden. Dies ist insbesondere durch den Anstieg des effektiven Seebeck-Koeffizienten pro Thermopaar sowie die Reduktion des Widerstandes pro Thermopaar verdeutlicht.

Tabelle 6.1.: Vergleich der Eigenschaften unterschiedlicher gedruckter Origami TEGs.

	otego TEG #6	TEG auf PEN	TEG auf Kapton®
Substratdicke	6 μm	50 μm	25 μm
Querschnittsfläche A	132,5 mm^2	67,2 mm^2	33,6 mm^2
Anzahl der Thermopaare n	253	21	21
Füllfaktor F	0,283	0,187	0,375
Effektiver Seebeck-Koeffizient α	19,7 mV/K	4,3 mV/K	3,6 mV/K
Eff. α pro Thermopaar α/n	77,8 $\mu\text{V/K}$	204 $\mu\text{V/K}$	171 $\mu\text{V/K}$
Elektrischer Widerstand R	1124 Ω	74,8 Ω	56,3 Ω
Widerstand pro Thermopaar R/n	4,4 Ω	3,5 Ω	2,7 Ω
Mittlere Leistungskonstante w_c	507,7 $\mu\text{W}/(\text{m}^2\text{K}^2)$	827,3 $\mu\text{W}/(\text{m}^2\text{K}^2)$	1652,4 $\mu\text{W}/(\text{m}^2\text{K}^2)$
Leistungsdichte w bei $\Delta T = 30 \text{ K}$ (Anwendung aus Abschnitt 6.2.4)	47,8 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ $\approx 0,478 \text{ W}/\text{m}^2$	79,4 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ $\approx 0,794 \text{ W}/\text{m}^2$	158,6 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ $\approx 1,59 \text{ W}/\text{m}^2$

6.5. Planar gedruckte TEGs

Für Anwendungen mit hohen Wärmeübergangskoeffizienten, wie beispielsweise in Wärmetauschern für die Abwärmerückgewinnung, werden besonders dünne Bauteile mit einer Bauteilhöhe von mehreren 10-100 μm benötigt (siehe Kapitel 7). In diesem Fall können TEGs durch das Flachbettsiebdruckverfahren auch in einer planaren Bauteilarchitektur nach Abbildung 6.1a hergestellt werden. Das Layoutdesign und die Herstellung und Charakterisierung eines Prototyps werden in diesem Abschnitt vorgestellt.

6.5.1. Design von Drucklayouts für siebgedruckte planare TEGs

Die Grundarchitektur für planar gedruckte thermoelektrische Generatoren kann von konventionellen TEGs aus Abschnitt 2.3.2 kopiert werden und ist daher verglichen zu Origami TEGs deutlich einfacher. Gleich bleibt, dass die Thermoelemente in einem Schachbrettmuster alternieren, mit n-Typ und p-Typ Material nebeneinander gedruckt werden. Jedoch werden die Thermoelemente nun von oben und von unten mit leitfähigem Material mit den benachbarten Elementen verbunden, sodass eine lange mäanderförmige elektrische Serienschaltung entsteht. Das Bauteil bildet also ein Schichtsystem von mindestens drei Schichten, durch welches der Wärmefluss orthogonal zu den Schichten fließt. Abbildung 6.16 zeigt ein Layout für einen planaren TEG mit 32 Thermopaaren. Die Farbcodierung entspricht erneut blau für p-Typ, gelb für n-Typ und orange für das leitfähige Material. Zusätzlich wird in Grau noch dielektrisches Material dargestellt. Das Layout in Abbildung 6.16a stellt die erste Schicht aus leitfähigem Material und somit die unteren Kontakte der Thermoelemente dar. Darüber werden im nächsten Schritt die Thermoelemente sowie eine Isolationsschicht zwischen die Thermoelemente aufgedruckt (Abbildung 6.16b). Die Isolationsschicht überlappt dabei etwas mit den Thermoelementen und dient in erster Linie der elektrischen und thermischen Isolation zwischen den unteren und oberen Kontakten. Abbildung 6.16c zeigt schließlich das letzte obere Layout aus Kontaktmaterial, welches die Serienschaltung der Elemente schließt.

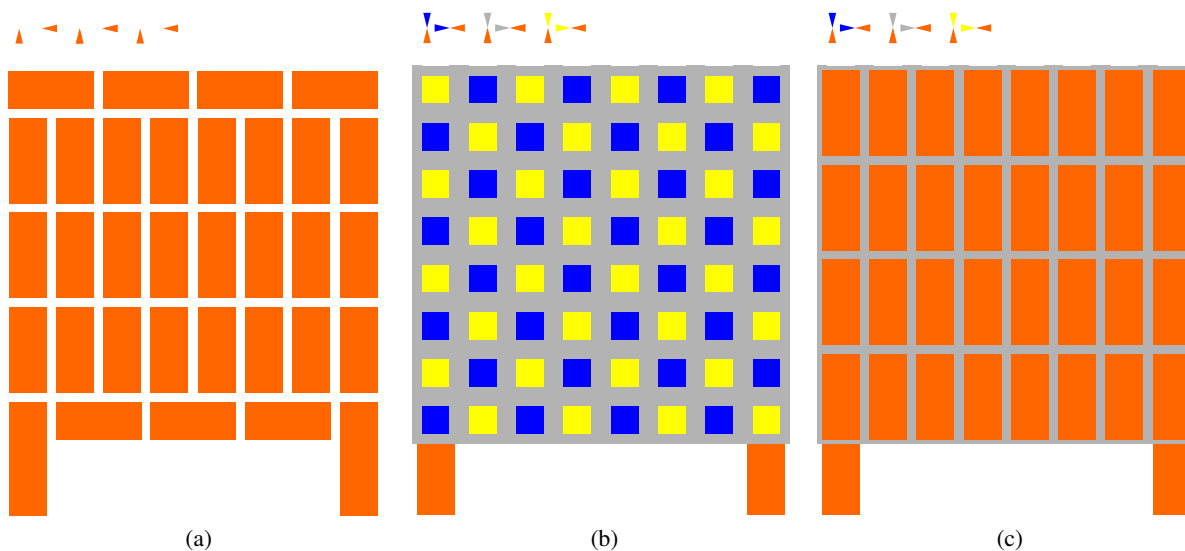


Abbildung 6.16.: Drucklayout für einen planar gedruckten TEG mit 32 Thermopaaren. Gelb: n-Typ Material, Blau: p-Typ Material, Orange: Leitfähiges Material, Grau: Dielektrisches Material. (a) Unterste Schicht für die unteren Kontakte aus leitfähigem Material. (b) Mittlere Schichten aus den thermoelektrischen Materialien und Isolationsmaterial für die Zwischenräume. (c) Oberste Schicht für die oberen Kontakte aus leitfähigem Material.

Beim Design der Drucklayouts für planare TEGs müssen die gleichen Erwägungen bzgl. Druckbarkeit und Kontaktwiderständen wie für Origami TEGs aus Abschnitt 6.2.2 gezogen werden. Anders ist lediglich, dass bei dieser Bauteilarchitektur die Querschnittsfläche der Thermoelemente durch das Drucklayout und die Bauteildicke durch die gedruckte Schichtdicke eingestellt wird.

Abbildung 6.17 zeigt die Drucksiebschablonen für die Herstellung des Bauteils aus Abbildung 6.16 mit 32 Thermopaaren. Das Bauteil hat eine aktive Fläche von $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ und eine Gesamtfläche von $50\text{ mm} \times 59,4\text{ mm}$, welche von den unteren Kontakten ausgefüllt wird (Abbildung 6.17a). Die einzelnen Thermoelemente (Abbildung 6.17b und 6.17c) haben die Dimensionen $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ und sind äquidistant zentriert auf der aktiven Fläche mit einem Abstand von $1,25\text{ mm}$ zueinander verteilt. Damit ergibt sich ein Füllfaktor des Bauteils von $0,64$. Zur Verbesserung des elektrischen Kontakts wurde zwischen die Kontakte und die Thermoelemente eine Diffusionsbarriere hinzugefügt, welche durch das Layout in Abbildung 6.17d gedruckt wird. Abbildung 6.17e zeigt das Layout für das dielektrische Material, welches in die Zwischenräume der Thermoelemente gedruckt wird. Es überlappt mit den Thermoelementen um $0,6\text{ mm}$, um Kurzschlüsse zu vermeiden. Als letzter Schritt werden mit dem Layout in Abbildung 6.17f die oberen Kontakte auf den Schichtstapel gedruckt.

Zur Ausrichtung aller Schichten an die erste gedruckte Lage werden im ersten Layout Druckmarkierungen mitgedruckt, die aus vertikal und horizontal ausgerichteten Pfeilen bestehen. In den anderen Layouts befinden sich komplementäre Pfeile, die dann Spitze an Spitze ausgerichtet werden können.

6.5.2. Herstellung und Charakterisierung siebgedruckter planarer TEGs

Die Layouts aus Abbildung 6.17 wurden von Dr. Mofasser Mallick LTI wie beschrieben mit anorganischen Kompositmaterialien gedruckt und der fertige TEG anschließend charakterisiert. Als n-Typ Material wurde diesmal die n-BT-Tinte und als p-Typ Material die p-BST-Tinte aus Abschnitt 4.1.4 verwendet,

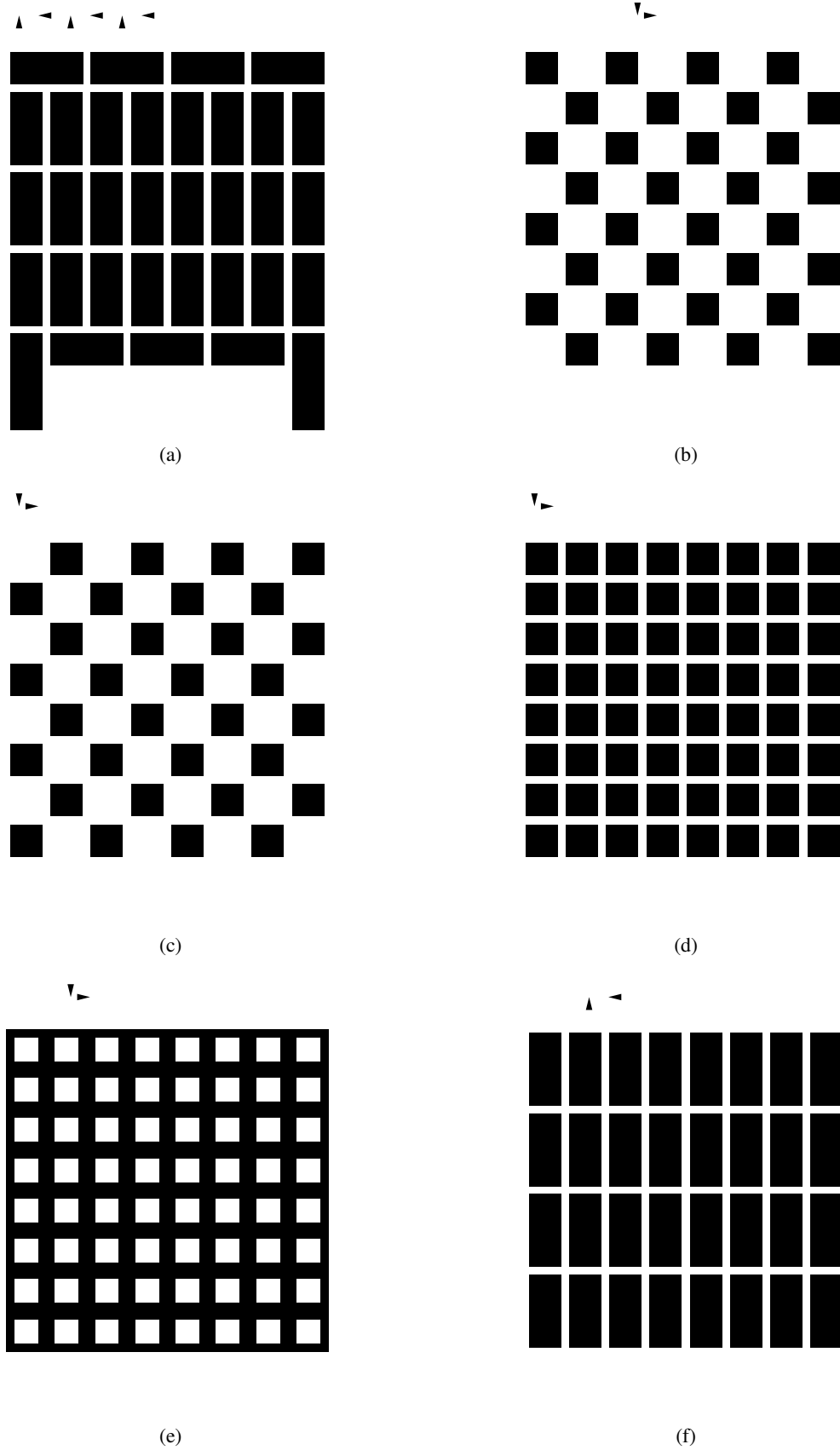


Abbildung 6.17.: Drucksiebschablonen für die Herstellung eines planaren TEGs bestehend aus (a) unteren Kontakten, (b) n-Typ Elementen, (c) p-Typ Elementen, (d) Diffusionsbarriere, (e) Isolationsschicht und (f) oberen Kontakten.

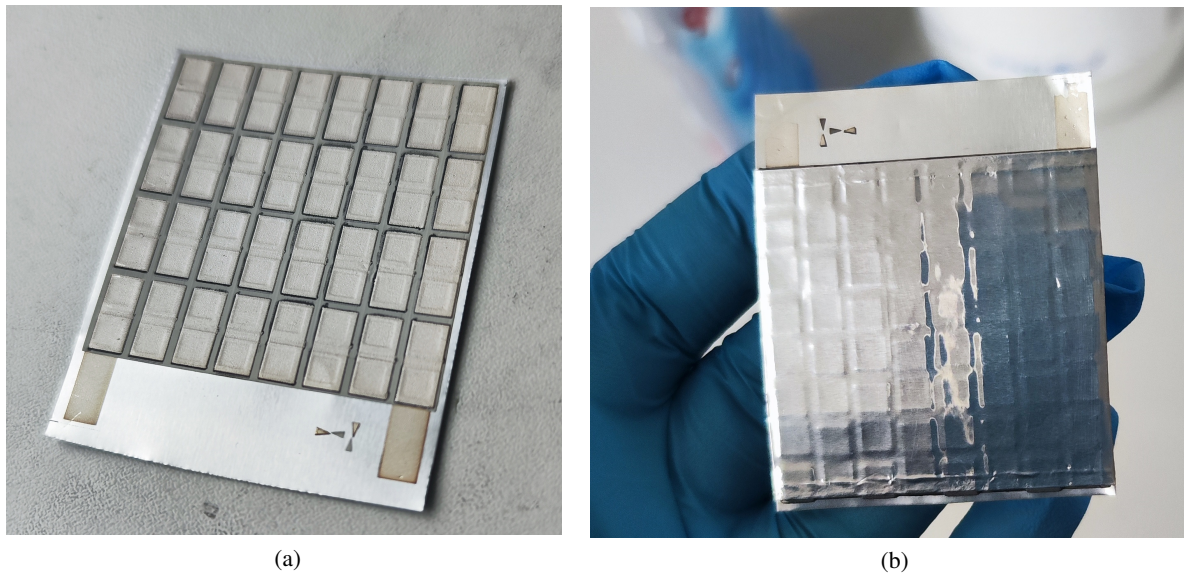


Abbildung 6.18.: Vollständig gedruckter TEG mit planarer Bauteilarchitektur und anorganischen Kompositmaterialien, hergestellt mit Flachbettsiebdruck (a) ohne und (b) mit Verklebung. Bildquelle: © 2022 Mofasser Mallick, reproduziert mit Erlaubnis.

die nach dem Drucken photonisch gesintert wurden (siehe Abschnitt 4.4). Des Weiteren muss als Substratmaterial, aufgrund der planaren Architektur, nun ein Material mit hoher thermischer Leitfähigkeit verwendet werden, weshalb hier auf eine eloxierte Aluminiumfolie der Stärke $58\ \mu\text{m}$ gedruckt wurde (siehe Abschnitt 4.2.3). Als leitfähiges Material wurde eine kommerziell erhältliche Silbertinte und als Diffusionsbarriere eine Carbontinte verwendet (siehe Abschnitt 4.2.1). Für das dielektrische Material der Isolation wurde dielektrische Tinte verwendet, die am LTI entwickelt wurde (siehe Abschnitt 4.2.2). Abbildung 6.18 zeigt das fertig gedruckte und funktionsfähige Bauteil. Der große Vorteil dieser Bauteilarchitektur besteht darin, dass ein Falten des Substrats nicht notwendig ist und somit keine Probleme mit Rissen und Beschädigungen entstehen. Der planare TEG kann von oben noch mit einer weiteren Lage Substratmaterial verklebt werden (siehe Abbildung 6.18b). Dies ist insbesondere dann notwendig, wenn das Bauteil in der Anwendung an dieser Fläche mit einem metallischen Interface verbunden wird, welches Kurzschlüsse zwischen den Thermoelementen erzeugen würde.

Das Bauteil aus Abbildung 6.18b wurde am LTI Messplatz für TEGs (siehe Abschnitt 4.6) charakterisiert. Dabei wurde erneut die kalte Seite der TEGs konstant auf $20\ \text{°C}$ gehalten, während die heiße Seite zur Einstellung der Temperaturdifferenz ΔT variiert wird. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.19 dargestellt und die finalen TEG Eigenschaften in Tabelle 6.2 aufgelistet. Abbildung 6.19a zeigt die Ausgangsspannung des planaren TEGs in Abhängigkeit des angelegten ΔT , wobei ein effektiver Seebeck-Koeffizient von $900,3\ \mu\text{V/K}$ erreicht wird. Abbildung 6.19b zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinien und Leistungskurven des Bauteils für unterschiedliche angelegte ΔT . Der elektrische Innenwiderstand des TEGs wurde aus den Steigungen der Strom-Spannungs-Kennlinien berechnet und ergibt sich zu $4,3\ \Omega$. Auf dem Messplatz konnte das Bauteil unter anderem eine Leistung von $37,2\ \mu\text{W}$ bei einem angelegten ΔT von $29\ \text{K}$ und $49,7\ \mu\text{W}$ bei einem angelegten ΔT von $34\ \text{K}$. Aus den gemessenen Leistungswerten ergibt sich für den planaren TEG eine mittlere Leistungskonstante w_c von $15,7\ \mu\text{W}/(\text{m}^2\text{K}^2)$ bzw. eine Leistungsdichte von $1,41\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$ bei $\Delta T = 30\ \text{K}$.

Die planaren TEGs zeigen im Vergleich zu den Origami TEGs aus Abschnitt 6.4 trotz vergleichbaren Ma-

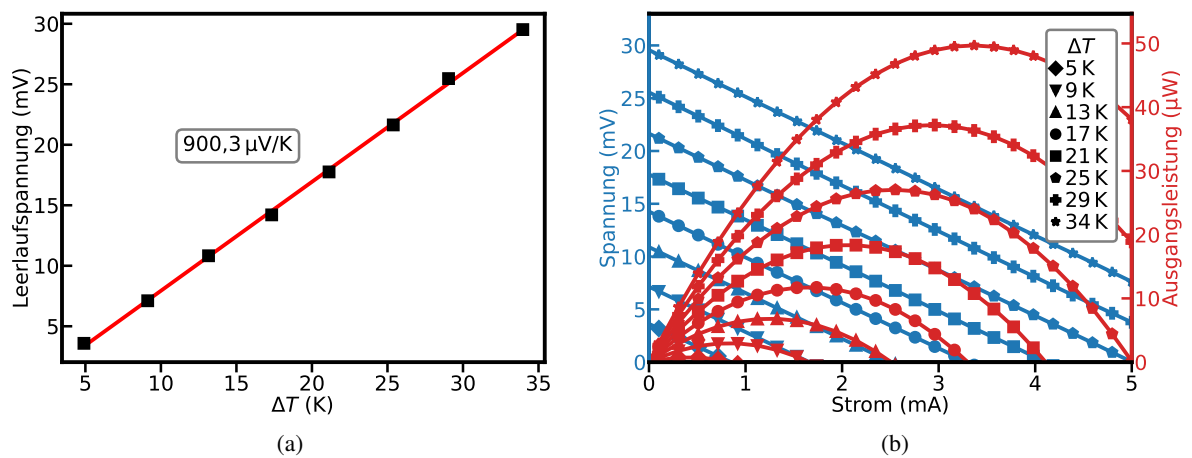


Abbildung 6.19.: Charakterisierung eines planar gedruckten TEGs mit anorganischen Kompositmaterialien. (a) Leerlaufspannung über angelegter Temperaturdifferenz am planaren TEG. (b) Strom-Spannungs-Kennlinien und Leistungskurven für unterschiedliche angelegte Temperaturdifferenzen am planaren TEG.

Tabelle 6.2.: Eigenschaften eines planar gedruckten TEGs mit n-Typ Material aus n-BT und p-Typ Material aus p-BST.

	planarer TEG
Substratdicke	58 μm
Querschnittsfläche A	2500 mm^2
Anzahl der Thermopaare n	32
Füllfaktor F	0,64
Effektiver Seebeck-Koeffizient α	0,9 mV/K
Eff. α pro Thermopaar α/n	28,1 $\mu\text{V/K}$
Elektrischer Widerstand R	4,3 Ω
Widerstand pro Thermopaar R/n	143 m Ω
Mittlere Leistungskonstante w_c	15,7 $\mu\text{W}/(\text{m}^2\text{K}^2)$
Leistungsdichte w bei $\Delta T = 30 \text{ K}$ (Anwendung aus Abschnitt 6.2.4)	1,41 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ $\approx 14,1 \text{ mW}/\text{m}^2$

terialeigenschaften eine deutlich niedrigere Leistungsdichte und effektiver Seebeck-Koeffizient auf dem TEG-Messplatz. Dies ist auf ein deutlich niedrigeres effektives ΔT am Bauteil während der Messung zurückzuführen und insbesondere daran erkennbar, dass der effektive Seebeck-Koeffizient pro Thermopaar von $28,1 \mu\text{V/K}$ deutlich geringer ist, als die Differenz der Seebeck-Koeffizienten der verwendeten Materialien ($361 \mu\text{V/K}$). Dies lässt darauf schließen, dass aufgrund der sehr geringen Dicke des TEGs nur ein Bruchteil des am Messplatz angelegten ΔT letztlich auch am TEG anliegt. Die gemessene Leistungsdichte liegt daher vermutlich um Größenordnungen unterhalb der realen Leistungsdichte des Bauteils. Für eine präzisere Messung der Bauteileigenschaften muss dementsprechend ein Messplatz entwickelt werden, der über deutlich niedrigere thermische Kontaktwiderstände besitzt, etwa in der gleichen Größenordnung der Wärmeübergangskoeffizienten der späteren Anwendungen der Abwärmerückgewinnung.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Designprozess, die Herstellung und die Charakterisierung von gedruckten TEGs vorgestellt. Zunächst wurden zwei Bauteilarchitekturen vorgestellt, mit denen vollständig gedruckte TEGs realisiert werden können. Zum einen in einer planaren Schichtstruktur, bei der die Materialien übereinander gedruckt werden, um so die klassische TEG-Architektur zu erhalten, zum anderen eine Origami gefaltete Bauteilarchitektur, bei der die thermoelektrischen Materialien in einem Schachbrettmuster nebeneinander gedruckt und anschließend in einem Origami-Faltverfahren zu einem dreidimensionalen quaderförmigen Bauteil gefaltet werden. Beim Designprozess müssen insbesondere die späteren thermoelektrischen Eigenschaften des Bauteils als auch die Prozesslimitierungen wie Druckauflösung, etc. berücksichtigt und in Layoutparameter übersetzt werden. Das parametrisierte Layoutdesign wurde mit einer selbst geschriebenen Software durchgeführt. Vom Kooperationspartner otego wurden schließlich 24 Origami TEGs mit PEDOT Nanowires und TiS_2 hergestellt und charakterisiert. Das Design der Bauteile fand im Rahmen dieser Arbeit statt. Es wurde eine Ausgangsleistungsdichte von $47,8 \mu\text{W/cm}^2$ bei 30 K erreicht. Für den besten Origami TEG mit $63,4 \mu\text{W}$ bei 30 K wurde eine Beispielanwendung in Form eines energieautarken Klimasensorsystems entwickelt, charakterisiert und vorgestellt. Um die Skalierbarkeit des Druckprozesses zu demonstrieren, wurden Drucklayouts für Bauteile entwickelt, die mit dem Rotationssiebdruck gedruckt und mit einer Wickelmaschine und einer Faltmaschine automatisch Origami gefaltet werden können. Durch die Verwendung von anorganischen Kompositmaterialien konnte eine zweite Generation Origami TEGs mit angepasstem Drucklayout hergestellt werden, bei denen die Ausgangsleistungsdichte bei 30 K um mehr als Dreifache gegenüber otego TEGs verbessert werden konnte. Zuletzt wurden noch dünne, planar gedruckte TEGs für Anwendungen in Wärmetauschern vorgestellt. Die TEG-Architektur wird dabei durch ergänzende leitfähige und dielektrische Schichten erzeugt. Ein planar gedruckter TEG mit n-BT und p-BST wurde designt, hergestellt und charakterisiert.

Kapitel 7

Modellierung und Optimierung vollständig gedruckter TEGs

*Dieses Kapitel beschreibt die Modellierung und die Parameteroptimierung für das Design von gedruckten thermoelektrischen Generatoren. Aufgrund großer Variationen der Geometrien, Wärmeübergangskoeffizienten und Temperaturen zwischen verschiedenen Anwendungen ist es notwendig, diese Eigenschaften der jeweils spezifischen Wärmequelle und Wärmesenke in den Designprozess der TEGs einzubeziehen. Oft führt dies zu geometrischen Einschränkungen der Bauteile. Zusätzlich limitiert das genutzte Herstellungsverfahren den geometrischen Freiheitsgrad hinsichtlich der Bauteildicke. In diesem Kapitel wird daher eine analytische Methode für Design und Optimierung vollständig gedruckter TEGs vorgestellt, die mithilfe des Siebdruckverfahrens hergestellt werden können und geometrische Designeinschränkungen haben. Der Designprozess umfasst zunächst die Auswahl aus einer planaren Bauteilarchitektur und einer gefalteten Bauteilarchitektur. Es wurde ein Optimierungsansatz entwickelt, der die begrenzte Bauteildicke und die Präsenz eines Füllmaterials in gedruckten TEGs berücksichtigt und sich von der konventionellen thermischen Impedanzanpassung unterscheidet. Der Füllfaktor des Bauteils wurde hierbei als wichtiger Freiheitsgrad für die Leistungsoptimierung identifiziert und genutzt. Darüber hinaus wird gezeigt, dass zwei identische Bauteilgeometrien mit zwei Materialien mit dem gleichen zT -Wert unterschiedliche Ausgangsleistungen liefern, wenn sich ihre thermischen Leitfähigkeiten unterscheiden. Dies bedeutet, dass die geometrischen Einschränkungen bereits bei der Entwicklung der druckbaren thermoelektrischen Materialien berücksichtigt werden müssen.*¹

¹Teile dieses Kapitels wurden bereits im Artikel „Optimizing printed thermoelectric generators with geometry and processibility limitations“ in der Fachzeitschrift *Energy Conversion and Management* (Rösch et al. [68]) in ähnlicher Form publiziert.

7.1. Limitierungen und Freiheitsgrade bei der Herstellung von gedruckten TEGs

In Kapitel 6 wurden bereits die unterschiedlichen Bauteilarchitekturen im Detail vorgestellt, welche mit dem Siebdruckverfahren hergestellt werden können. In diesem Kapitel soll nun untersucht werden, wie die Besonderheiten von gedruckten thermoelektrischen Generatoren Einfluss auf den Designprozess und die Bauteiloptimierung nehmen und zum Vorteil genutzt werden können.

Da das Drucken eine additive Fertigungsmethode ist, können bei der Herstellung von gedruckten TEGs geometrische Freiheitsgrade zur Optimierung der Ausgangsleistung eines TEGs leichter genutzt werden. Ein wichtiger Designparameter ist hierbei die Dicke des Bauteils, über die maßgeblich der thermische Leitwert des TEGs eingestellt werden kann. Da dieser für eine thermische Impedanzanpassung und Optimierung der Ausgangsleistung für jede Anwendung neu an Wärmequelle und Wärmesenke angepasst werden muss, bedeutet dies, dass für jede Anwendung auch ein neues Drucklayout designt und berechnet werden muss.

Neben der Verwendung druckbarer thermoelektrischer Materialien mit einem möglichst hohem zT -Wert muss demnach auch eine Optimierung der geometrischen Abmessungen des TEGs stattfinden. Der effektive ZT -Wert des Bauelements, damit dessen Wirkungsgrad und Ausgangsleistung, hängen stark von den Querschnittsflächen und den Längen der Thermoelemente ab. Häufig sind diese aber aufgrund von geometrischen Limitierungen im Herstellungsprozess oder im Einsatz nur limitiert frei wählbar. Beispielsweise haben planar gedruckte TEGs eine limitierte Schichtdicke, also eine limitierte Thermoelementlänge, bei Verwendung eines Siebdruckverfahrens, insbesondere dann, wenn ein mehrfaches übereinander Drucken sehr aufwändig oder nicht möglich ist. Ebenso gibt es bei der Verwendung von anorganischen Kompositmaterialien eine maximale Schichtdicke, ab der der Lichtimpuls beim photonischen Sintern nicht mehr die gesamte gedruckte Schicht erhitzen kann und die Leistungsfähigkeit der thermoelektrischen Materialien nach dem Drucken nicht länger hergestellt werden kann.

Bei einer gefalteten Bauteilarchitektur ist die Querschnittsfläche der Thermoelemente, zum einen wegen der limitierten Schichtdicke beim Druck, als auch durch die limitierte Druckfläche, nur im gewissen Rahmen einstellbar. Auch die maximale Druckauflösung ist eine limitierende Größe in der Bauteilgeometrie. Es ist denkbar, dass ein gefalteter TEG eine gewisse Mindestlänge der Thermoelemente haben muss, um den Origami-Faltprozess aus Abschnitt 6.2 ordnungsgemäß durchführen zu können. Diese hängt von der Druckauflösung, aber auch von weiteren Faktoren, wie der Substratdicke, der gedruckten Schichtdicke, der Flexibilität der Materialien, sowie der Präzision der Faltmaschinen ab. Bei planaren Bauteilen wird die Querschnittsfläche durch die maximale Auflösung, aber auch durch die Mindestabstände zwischen den Elementen limitiert.

Häufig ist eine Limitierung der Bauteildicke auch aufgrund von geometrischen Anforderungen der Anwendung gegeben. Beispielsweise ist dies der Fall, wenn ein TEG im Inneren eines Wärmetauschers integriert wird und dort einen beschränkten Raum einnehmen muss. Auch kann die Geometrie eines TEGs eine Rolle im Tragekomfort bei Anwendungen als Wearable spielen, wenn beispielsweise die Bauteildicke zu groß wird und das Bauteil dadurch zu unflexibel oder unpraktisch wird.

Als weitere Besonderheit bei gedruckten thermoelektrischen Generatoren kommt zudem noch die oftmals unvermeidliche Präsenz eines Füllmaterials zwischen den Thermoelementen hinzu. Dies ist bei planaren TEGs eine zusätzlich gedruckte dielektrische Schicht zur strukturellen Stütze der oberen Kontakte oder bei gefalteten TEGs das Substratmaterial, das zur Isolierung zwischen die Thermoelemente

gefaltet wurde. Aufgrund des Vorhandenseins des Füllmaterials ohne vernachlässigbare thermische Leitfähigkeit, ist der Einfluss des Füllfaktors bei gedruckten TEGs verglichen mit konventionellen Bauteilen deutlich stärker ausgeprägt. Dies führt dazu, dass der Füllfaktor, insbesondere als Kompensation der Limitierung der geometrischen Freiheitsgrade, zu einem wichtigen Freiheitsgrad beim Design und der Optimierung eines gedruckten TEG wird.

Die Präsenz des Füllmaterials hat des Weiteren die Folge, dass ein parasitärer radiativer und konvektiver Wärmetransport zwischen der heißen und der kalten Seite des gedruckten TEGs vernachlässigt werden kann, da diese Effekte im Falle eines Füllmaterials von untergeordneter Bedeutung sind [278, 279]. Dies ermöglicht eine analytische Optimierung unter reiner Betrachtung von parasitärem konduktivem Wärmetransport.

In der Literatur wird bei analytischen Optimierungen konventioneller TEGs in der Regel Luft als Füllmaterial mit einer sehr geringen thermischen Leitfähigkeit von $0,015 \text{ W/(mK)}$ angenommen [19, 20, 23]. Dieser Wert ist im Vergleich zu den thermischen Leitfähigkeiten der thermoelektrischen Materialien klein genug, dass er durch Abrunden auf null vernachlässigt werden kann. Eine solche Näherung ist für das Füllmaterial in gedruckten TEGs nicht zu rechtfertigen, sodass die analytischen Modelle, um den Einfluss des Füllmaterials erweitert werden müssen. Daher wird im folgenden Abschnitt ein analytischer Ausdruck für den effektiven ZT -Wert eines gedruckten TEGs in Abhängigkeit des Füllfaktors, der thermischen Leitfähigkeit des Füllmaterials und der Längen der Thermoelemente hergeleitet. Mithilfe der neu berechneten effektiven Gütezahl können dann weitere Analysen und Optimierungen zur Maximierung der Ausgangsleistung in Abhängigkeit von den geometrischen Parametern durchgeführt werden.

7.2. Die effektive Gütezahl ZT eines TEGs bei Präsenz eines Füllmaterials

In Abschnitt 2.3.2 wurde bereits in Gleichung 2.75 der Ausdruck

$$Z = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{KR} \quad (7.1)$$

für den temperaturunabhängigen Teil der effektiven Gütezahl ZT eines Thermopaars vorgestellt. Diese kann durch eine geometrische Optimierung der Thermoelemente zu

$$Z_{\max} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{(KR)_{\min}} \quad (7.2)$$

maximiert werden, in dem das Produkt KR im Nenner des Ausdrucks minimiert wird. Um den Einfluss des Füllfaktors auf den Z -Wert zu untersuchen, müssen demnach zunächst der thermische Leitwert K und der elektrische Widerstand R des Thermopaars definiert werden.

Abbildung 7.1 zeigt ein gedrucktes Thermopaar innerhalb von TEGs mit einer planaren Bauteilarchitektur (Abbildung 7.1a) und einer gefalteten Bauteilarchitektur (Abbildung 7.1b). Wie aus Gleichung 2.88 hervorgeht, ergibt sich der Füllfaktor aus dem Verhältnis zwischen der aktiven Querschnittsfläche der Thermoelemente A_{TE} und der gesamten Querschnittsfläche des Thermopaars A zu

$$F = \frac{A_{TE}}{A} = \frac{A_p + A_n}{A}. \quad (7.3)$$

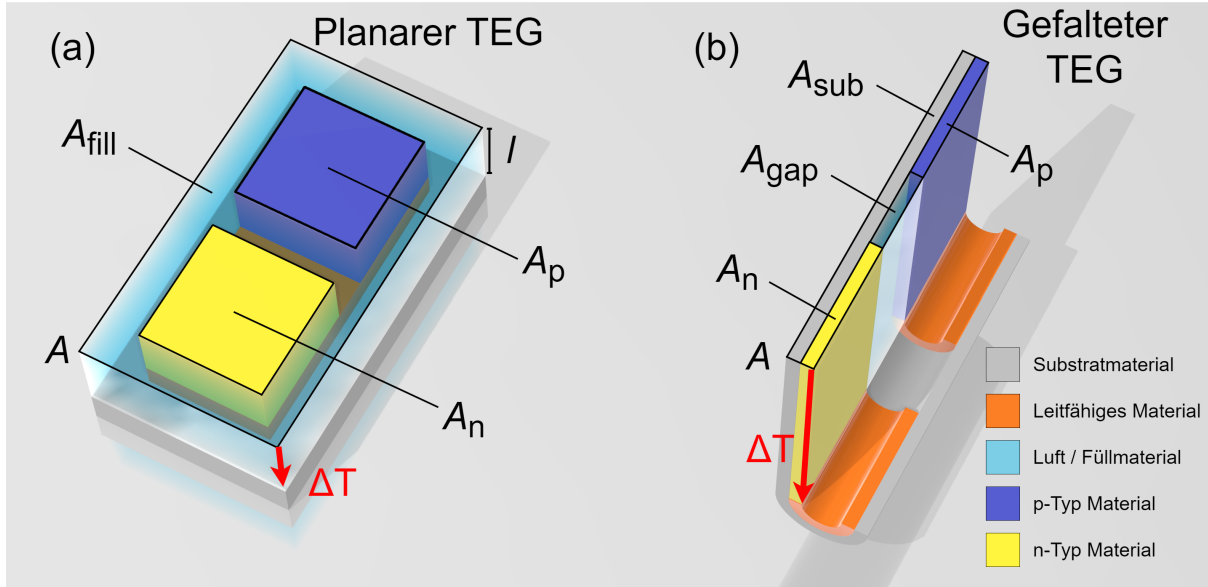


Abbildung 7.1.: Schematische Zeichnung eines gedruckten Thermopaars innerhalb eines (a) planaren TEGs zwischen zwei Substratschichten und (b) gefalteten TEGs, thermisch parallel zu einer Schicht Substratmaterial. Der Raum zwischen den thermoelektrischen Elementen ist mit einem Füllmaterial gefüllt. Die roten Pfeile zeigen die angelegte Temperaturdifferenz ΔT an, die eine Spannung V_{oc} über die Elemente erzeugt. Bildquelle: Entnommen und angepasst aus Rösch et al. [68], veröffentlicht unter CC BY 4.0-Lizenz (*open access*, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Die passive Querschnittsfläche des Füllmaterials ist demnach durch

$$A_{\text{filler}} = A(1 - F) = \frac{A_n + A_p}{F}(1 - F) \quad (7.4)$$

gegeben.

Im planaren Bauteil ist A_{filler} flächig von einem Füllmaterial abgedeckt, welchem eine thermische Leitfähigkeit κ_{filler} zugeschrieben werden kann. Beim gefalteten Bauteil ergibt sich die passive Querschnittsfläche aus der Querschnittsfläche des Substrats A_{sub} und der Querschnittsfläche des Luftspalts A_{gap} zu $A_{\text{filler}} = A_{\text{sub}} + A_{\text{gap}}$. In diesem Szenario kann der Querschnittsfläche des Füllmaterials die effektive thermische Leitfähigkeit $\kappa_{\text{filler}} = (\kappa_{\text{sub}}A_{\text{sub}} + \kappa_{\text{gap}}A_{\text{gap}}) / A_{\text{filler}}$ aus der thermischen Parallelschaltung der Flächen zugeschrieben werden.

Während bei gedruckten TEGs der Ausdruck für den elektrischen Widerstand

$$R = R_p + R_n = \frac{1}{\sigma_p} \cdot \frac{l_p}{A_p} + \frac{1}{\sigma_n} \cdot \frac{l_n}{A_n} \quad (7.5)$$

unverändert zum klassischen Bauteil aus Gleichung 2.77 bleibt, muss der thermische Leitwert des Bauteils aus Gleichung 2.76 zu

$$K = K_p + K_n + K_{\text{filler}} = \kappa_p \cdot \frac{A_p}{l_p} + \kappa_n \cdot \frac{A_n}{l_n} + \kappa_{\text{filler}} \cdot \frac{A_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}}} \quad (7.6)$$

um das parallelgeschaltete Füllmaterial erweitert werden. Ausgehend von den Gleichungen 7.5 und 7.6 kann nun das Produkt KR minimiert werden und man erhält die geometrische Bedingung

$$\frac{l_p A_n}{l_n A_p} = \sqrt{\frac{\frac{\kappa_p}{\sigma_n} + \frac{l_p \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_n} \cdot \frac{1-F}{F}}{\frac{\kappa_n}{\sigma_p} + \frac{l_n \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_p} \cdot \frac{1-F}{F}}} \quad (7.7)$$

bei der die effektive Gütezahl zu

$$Z_{\max} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{\left(\sqrt{\frac{\kappa_n}{\sigma_n} + \frac{l_n \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_n} \cdot \frac{1-F}{F}} + \sqrt{\frac{\kappa_p}{\sigma_p} + \frac{l_p \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_p} \cdot \frac{1-F}{F}} \right)^2} \quad (7.8)$$

maximiert wird. Die Herleitungen der Gleichungen 7.7 und 7.8 sind ausführlich im Anhang A.3 dargelegt.

Zur Prüfung der Konsistenz des Modells kann man nun $\kappa_{\text{filler}} = 0$ oder $F = 1$ in die Gleichungen 7.7 und 7.8 einsetzen. In beiden Fällen erhält man die identischen Ausdrücke für $l_p A_n / l_n A_p$ und Z_{\max} aus den Gleichungen 2.78 und 2.79 aus Abschnitt 2.3.1, die zuvor die geometrische Bedingung und maximale effektive Gütezahl für ein Thermopaar ohne Füllmaterial waren. Die Gleichungen 7.7 und 7.8 sind also eine Erweiterung der Gleichungen 2.78 und 2.79, die nur für den Spezialfall eines vernachlässigbaren Füllmaterials gelten.

Analog zu Abschnitt 2.3.2 kann des Weiteren noch angenommen werden, dass alle Längen $l_p = l_n = l_{\text{filler}} = l$ in einem Bauteil einheitlich sind. Dadurch vereinfacht sich Gleichung 7.7 zu einem Ausdruck des Verhältnisses r zwischen den Querschnittsflächen des n-Typ und p-Typ Elements mit

$$r := \frac{A_n}{A_p} = \sqrt{\frac{\frac{\kappa_p}{\sigma_n} + \frac{\kappa_{\text{filler}}}{\sigma_n} \cdot \frac{1-F}{F}}{\frac{\kappa_n}{\sigma_p} + \frac{\kappa_{\text{filler}}}{\sigma_p} \cdot \frac{1-F}{F}}} \quad (7.9)$$

In diesem Fall vereinfacht sich die maximale effektive Gütezahl zu

$$Z_{\max} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{\left(\sqrt{\frac{\kappa_n}{\sigma_n} + \frac{\kappa_{\text{filler}}}{\sigma_n} \cdot \frac{1-F}{F}} + \sqrt{\frac{\kappa_p}{\sigma_p} + \frac{\kappa_{\text{filler}}}{\sigma_p} \cdot \frac{1-F}{F}} \right)^2} \quad (7.10)$$

Mit Gleichung 7.10 konnte nun ein Ausdruck für Z_{\max} gefunden werden, der die Abhängigkeit des Füllfaktors und der thermischen Leitfähigkeit des Füllmaterials beinhaltet.

Um nun auch die Abhängigkeiten des thermischen Leitwerts K und des elektrischen Widerstands R von F und κ_{filler} des Thermopaars zu bestimmen, müssen zunächst die Ausdrücke für die Querschnittsflächen der Thermoelemente

$$A_n = \frac{FA}{\left(\frac{1}{r} + 1\right)} \quad (7.11)$$

und

$$A_p = \frac{FA}{(r + 1)} \quad (7.12)$$

aus den Gleichungen 7.3 und 7.4 hergeleitet werden. Setzt man diese nun mit Gleichung 7.4 in die Gleichungen 7.5 und 7.6 ein, erhält man

$$R = \frac{l}{A} \cdot \left(\frac{1}{\sigma_p} \cdot \frac{(r+1)}{F} + \frac{1}{\sigma_n} \cdot \frac{(\frac{1}{r}+1)}{F} \right) \quad (7.13)$$

und

$$K = \frac{A}{l} \cdot \left(\kappa_p \cdot \frac{F}{(r+1)} + \kappa_n \cdot \frac{F}{(\frac{1}{r}+1)} + \kappa_{\text{filler}} \cdot (1-F) \right). \quad (7.14)$$

Zusätzlich ist es für die spätere Bauteiloptimierung nützlich, auch die effektiven Materialeigenschaften des Thermopaars in Abhängigkeit von F und κ_{filler} auszudrücken. Man erhält so neben dem effektiven Seebeck-Koeffizienten

$$\alpha = \alpha_p - \alpha_n \quad (7.15)$$

durch Extraktion der Terme aus den Gleichungen 7.13 und 7.14 die effektive elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{F}{\frac{\frac{1}{r}+1}{\sigma_n} + \frac{r+1}{\sigma_p}} \quad (7.16)$$

und die effektive thermische Leitfähigkeit

$$\kappa = F \cdot \left(\frac{\kappa_n}{\frac{1}{r}+1} + \frac{\kappa_p}{r+1} \right) + \kappa_{\text{filler}} \cdot (1-F) \quad (7.17)$$

Überträgt man dies auf einen TEG mit n Thermopaaren und der Querschnittsfläche $A_{\text{TEG}} = n \cdot A$, so ergibt sich durch Skalierung der Gleichungen 7.13, 7.14 und 7.14

$$R_{\text{TEG}} = n \cdot R = n^2 \cdot \frac{l}{A_{\text{TEG}}} \cdot \left(\frac{1}{\sigma_p} \cdot \frac{(r+1)}{F} + \frac{1}{\sigma_n} \cdot \frac{(\frac{1}{r}+1)}{F} \right), \quad (7.18)$$

$$K_{\text{TEG}} = n \cdot K = \frac{A_{\text{TEG}}}{l} \cdot \left(\kappa_p \cdot \frac{F}{(r+1)} + \kappa_n \cdot \frac{F}{(\frac{1}{r}+1)} + \kappa_{\text{filler}} \cdot (1-F) \right) \quad (7.19)$$

und

$$\alpha_{\text{TEG}} = n \cdot (\alpha_p - \alpha_n). \quad (7.20)$$

Daraus ergeben sich für die effektive elektrische Leitfähigkeit des TEGs

$$\sigma_{\text{TEG}} = \frac{1}{n^2} \cdot \frac{F}{\frac{\frac{1}{r}+1}{\sigma_n} + \frac{r+1}{\sigma_p}} \quad (7.21)$$

und für die effektive thermische Leitfähigkeit des TEGs

$$\kappa_{\text{TEG}} = F \cdot \left(\frac{\kappa_n}{\frac{1}{r}+1} + \frac{\kappa_p}{r+1} \right) + \kappa_{\text{filler}} \cdot (1-F). \quad (7.22)$$

Man beachte, dass sich Gleichung 7.21 und Gleichung 7.22 von Gleichung 2.86 und Gleichung 2.87 dadurch unterscheiden, dass bei Gleichung 7.21 und Gleichung 7.22 die Gesamtfläche des TEGs A_{TEG} konstant ist, während bei Gleichung 2.86 und Gleichung 2.87 aus Kapitel 2 die Fläche eines Thermopaars

Tabelle 7.1.: Thermoelektrische Eigenschaften einer gedruckten Schicht p-Typ Material aus p-BST und n-Typ Material aus Ag_2Se bei Raumtemperatur (303 K).

	p-Typ [179]	n-Typ [148]
Elektrische Leitfähigkeit σ_p, σ_n	$44700 \frac{\text{S}}{\text{m}}$	$46000 \frac{\text{S}}{\text{m}}$
Seebeck-Koeffizient α_p, α_n	$198 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$	$-191 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$
Thermische Leitfähigkeit κ_p, κ_n	$0,45 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$	$0,5 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$
Gütezahl bei Raumtemperatur zT_p, zT_n	1,18	1,03

A als konstant angenommen wird.

Zur quantitativen Betrachtung der effektiven thermoelektrischen Eigenschaften, werden nun TEGs mit den thermoelektrischen Materialien aus Tabelle 7.1 angenommen, welche ein Bismuttellurid basiertes p-Typ Material (p-BST) [179] und ein Silberselenid basiertes n-Typ Material ($\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$) [148] sind. Zur Vereinfachung, aber ohne Einschränkung der Allgemeinheit, wird weiterhin $n = 1$, also nur ein Thermopaar, angenommen. Abbildung 7.2 zeigt nun die effektiven thermoelektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit des Füllfaktors F und in Anwesenheit eines Füllmaterials mit unterschiedlichen $\kappa_{\text{filler}} > 0$.

Abbildung 7.2a zeigt den effektiven Seebeck-Koeffizient, der nach Gleichung 7.20 unabhängig von F und κ_{filler} ist und sich lediglich aus der Differenz der Seebeck-Koeffizienten der beiden Materialien ergibt, bzw. mit der Anzahl der Thermopaare skaliert. Demnach gilt für $F \rightarrow 0$:

$$\alpha \rightarrow \text{const.} \quad (7.23)$$

Die effektive elektrische Leitfähigkeit ist in Abbildung 7.2b abgebildet. Diese fällt linear mit einem abfallenden Füllfaktor ab, ist jedoch unabhängig von der thermischen Leitfähigkeit des Füllmaterials, da die Abhängigkeit nur durch die Reduktion der Querschnittsfläche der Thermoelemente hervorkommt (siehe Gleichung 7.16). Demnach gilt für $F \rightarrow 0$:

$$\sigma \rightarrow 0. \quad (7.24)$$

Die Kurvenschar in Abbildung 7.2c zeigt die effektiven thermischen Leitfähigkeiten, die für unterschiedliche F und κ_{filler} durch Gleichung 7.17 berechnet wurden. Eine Reduktion des Füllfaktors bedeutet hier ein Ersetzen des aktiven thermoelektrischen Materials mit passivem Füllmaterial. Bei $F = 0$ ist demnach nur Füllmaterial vorhanden. Demnach gilt allgemein für $F \rightarrow 0$:

$$\kappa \rightarrow \kappa_{\text{filler}}. \quad (7.25)$$

Je nachdem, ob das Füllmaterial nun eine höhere oder niedrigere thermische Leitfähigkeit als die thermoelektrischen Materialien hat, hat dies einen unterschiedlichen Effekt auf κ . Der Füllfaktor kann also dafür eingesetzt werden, die effektive thermische Leitfähigkeit des Bauteils entweder zu erhöhen oder zu verringern. Dies kann für eine thermische Impedanzanpassung verwendet werden. Ist $\kappa_{\text{filler}} \approx 0$, also vernachlässigbar klein, fällt κ genau wie σ linear mit dem Füllfaktor F ab.

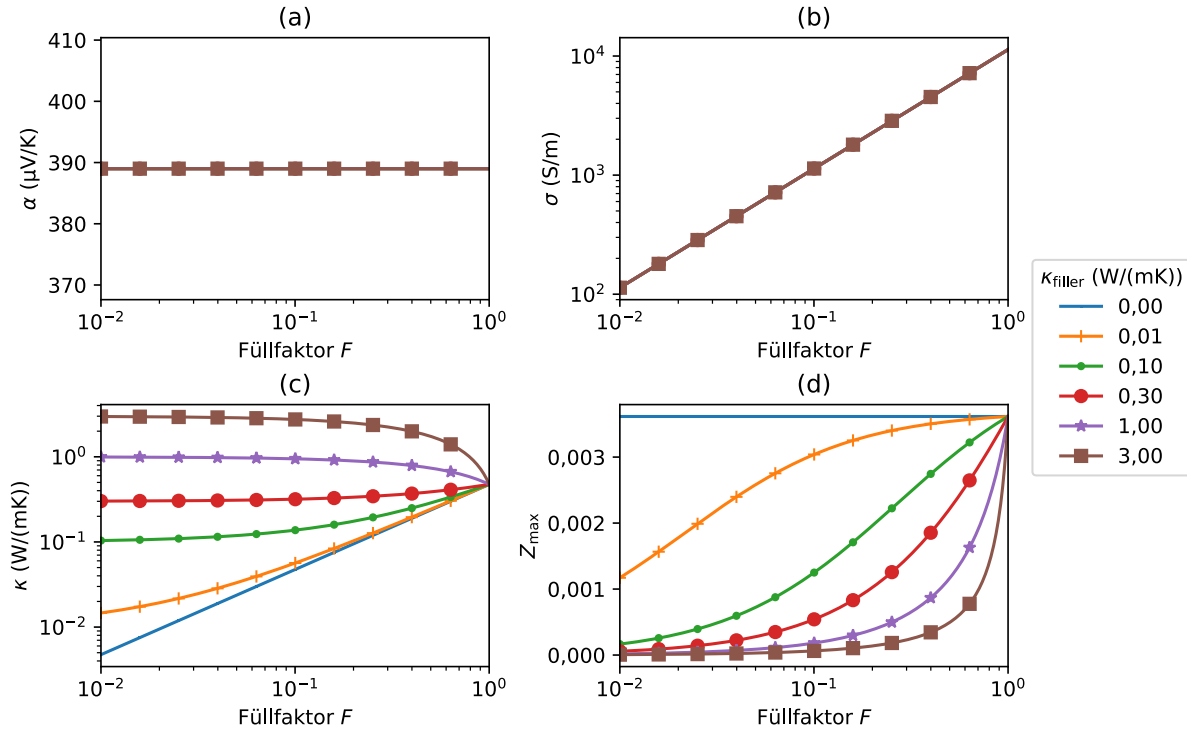


Abbildung 7.2.: Effektive thermoelektrische Eigenschaften eines gedruckten TEGs mit Füllmaterial in Abhängigkeit des Füllfaktors und κ_{filler} . (a) Effektiver Seebeck-Koeffizient α . (b) Effektive elektrische Leitfähigkeit σ . (c) Effektive thermische Leitfähigkeit κ . (d) Effektive maximale Gütezahl Z_{max} . Bildquelle: Entnommen und angepasst aus Rösch et al. [68], veröffentlicht unter CC BY 4.0-Lizenz (*open access*, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Betrachtet man nun erneut Gleichung 7.10 kann man die Abhängigkeit der Gütezahl Z_{max} vom Füllfaktor F bei Anwesenheit eines Füllmaterials mit $\kappa_{\text{filler}} > 0$ untersuchen (Abbildung 7.2d). Dann gilt für $F \rightarrow 0$:

$$(1 - F)/F \rightarrow \infty \Rightarrow Z_{\text{max}} \rightarrow 0. \quad (7.26)$$

Z_{max} verringert sich mit fallendem Füllfaktor, da mehr thermoelektrisches Material durch passives Füllmaterial ersetzt wird. Die effektive elektrische Leitfähigkeit verschwindet und die gesamte effektive thermische Leitfähigkeit wird mehr durch das Füllmaterial bestimmt. Dadurch steigt der parasitäre Wärmefluss durch das Füllmaterial und es wird kaum noch Wärme durch das thermoelektrische Material geleitet. Dieser Effekt ist stärker, je größer κ_{filler} ist, weshalb es essenziell ist, κ_{filler} so klein wie möglich zu wählen, solange andere Auswahlkriterien wie mechanische Eigenschaften, thermische oder chemische Stabilität, oder gute Benetzungskriterien erfüllt sind. So kann durch eine hohe Gütezahl auch eine hohe thermoelektrische Effizienz des Bauteils erreicht werden.

Aus Abbildung 7.2d wird zudem noch ersichtlich, dass zum Erhalt einer hohen Gütezahl ein hohes κ_{filler} durch einen hohen Füllfaktor F kompensiert werden kann. Anders formuliert, kann die Verwendung eines Füllmaterials mit höherem κ_{filler} eine höhere Gütezahl erlauben, wenn dadurch ein höherer Füllfaktor erreicht werden kann. Dies kann insbesondere bei Origami TEGs aus Abschnitt 6.2 ausgenutzt werden, bei denen die Thermoelemente nur durch eine sehr dünne Polymerfolie getrennt werden und das Bauteil

somit ein hohes κ_{filler} , aber auch einen hohen Füllfaktor hat. Verglichen mit konventionellen oder planaren TEGs, bei denen die Thermoelemente durch einen relativ breiten Luftspalt getrennt werden, können so durch das Bauteildesign höhere Gütezahlen erreicht werden.

Ist $\kappa_{\text{filler}} \approx 0$, also vernachlässigbar klein, gilt für $F \rightarrow 0$:

$$\kappa_{\text{filler}} \cdot (1 - F) / F \approx 0 \Rightarrow Z_{\text{max}} \rightarrow \text{const.}, \quad (7.27)$$

da sowohl σ im Zähler der Gütezahl und κ im Nenner der Gütezahl proportional zum Füllfaktor F sind und der Skalierungsfaktor sich somit herauskürzt. Diese Unabhängigkeit von Z_{max} vom Füllfaktor kann zur Minimierung des Materialverbrauchs ohne signifikanten Leistungsverlust ausgenutzt werden.

7.3. Simultane thermische und elektrische Impedanzanpassung bei Präsenz eines Füllmaterials

In den meisten Anwendungen von TEGs können die Wärmequellen nicht angepasst oder verändert werden, da sie durch externe Parameter wie geometrische Form, Durchflussrate, Temperatur usw. festgelegt sind und oft einen primären Zweck erfüllen, wie etwa das Heizen, Kühlen oder Dissipieren von Wärme bei Rohren oder Wärmetauschern. Der Kühlkörper der Wärmesenke hingegen dient dazu, den Wärmeübergang vom TEG zur Umgebung zu erhöhen. Es ist daher notwendig, einen Kühlkörper mit maximalem Wärmeübergangskoeffizienten zu wählen, der einen hohen Wärmefluss durch den TEG ermöglicht. Der einfachste Weg, die Ausgangsleistung eines TEGs in der Anwendung zu maximieren (siehe Abschnitt 2.5) ist über eine simultane elektrische und thermische Impedanzanpassung. Diese kann über die Optimierung der Bauteildicke, bzw. durch die Thermoelementlänge l erreicht werden.

In Abschnitt 2.5 wurden bereits die Grundzüge einer Leistungsoptimierung eines TEGs nach Yazawa und Shakouri vorgestellt, die mittels einer analytischen Methode die optimale Bauteildicke l_{opt} berechnet, bei der eine simultane thermische und elektrische Leistungsanpassung erreicht wird [20]. Die Optimierung modelliert das Bauteil dabei als eine homogene thermoelektrische Schicht mit den effektiven Materialeigenschaften σ , α , und κ . Die optimale Bauteildicke wurde dabei in Gleichung 2.128 beschrieben:

$$l_{\text{opt}} = \kappa \frac{k_h^{-1} (T_h + (2m - 1) T_c) + k_c^{-1} ((2m - 1) T_h + T_c)}{T_h + T_c}. \quad (7.28)$$

Hierbei sind die k_h und k_c die effektiven Wärmeübergangskoeffizienten der Wärmequelle und der Wärmesenke. $m = R/R_L$ ist das Verhältnis des inneren Widerstands des TEGs R und des Lastwiderstands R_L . Dieses muss für eine maximale Ausgangsleistung durch eine elektrische Impedanzanpassung

$$m = m_{\text{opt}} = \sqrt{1 + Z_{\text{max}} \frac{T_h + T_c}{2}} \quad (7.29)$$

betragen. Mit den beiden Werten für l_{opt} und m_{opt} kann nun über Gleichung 2.130 die maximale Ausgangsleistung pro Fläche

$$w_{\text{max}} = \frac{\kappa}{l_{\text{opt}}} \frac{m_{\text{opt}} Z_{\text{max}}}{(1 + m_{\text{opt}})^2} (T_h - T_c)^2 \quad (7.30)$$

berechnet werden. An dieser Stelle wird ersichtlich, weshalb es von Vorteil ist, im vorherigen Abschnitt die Abhängigkeiten des Bauteils von Füllfaktor und thermischer Leitfähigkeit des Füllmaterials in Form

Tabelle 7.2.: Anwendungen für gedruckte thermoelektrische Generatoren und deren Wärmeübergangskoeffizienten (WÜK) und Temperaturen von Wärmequelle und Wärmesenke.

	Anwendung I [280] (<i>Wearable</i>)	Anwendung II [281] (<i>Plattenwärmetauscher</i>)
WÜK der Wärmequelle k_h	50 W/(m ² K)	8000 W/(m ² K)
Temperatur der Wärmequelle T_s	308 K	350 K
WÜK Wärmesenke k_c	10 W/(m ² K)	8000 W/(m ² K)
Temperatur Wärmesenke T_a	300 K	300 K

der effektiven thermoelektrischen Eigenschaften auszudrücken. Dadurch ist es nunmehr möglich, in die bereits vorhandenen Gleichungen 7.28, 7.29 und 7.30 die neuen Ausdrücke der effektiven thermoelektrischen Eigenschaften aus den Gleichungen 7.10 und 7.17 einzusetzen.

Zur quantitativen Betrachtung der Gleichungen werden nun zwei unterschiedliche Anwendungsszenarien als Beispiel herangezogen, die in Tabelle 7.2 aufgelistet sind. Anwendung I ist eine Anwendung als *Wearable*, bei der die Wärmequelle die Haut am Handgelenk mit einem Wärmeübergangskoeffizienten (WÜK) $k_h = 50 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ und die Wärmesenke die Umgebungsluft mit einem WÜK von $k_c = 10 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ ist [280]. Die Außentemperatur der Haut beträgt $T_s = 308 \text{ K}$. Als Anwendung II wurde ein Wasser-Wasser-Plattenwärmetauscher mit einem sehr hohen gesamten Wärmeübergangskoeffizienten (U-Wert) von $4000 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ gewählt [281]. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass der thermische Leitwert für beide Seiten gleich ist und dass der installierte TEG keinen signifikanten Einfluss auf diese hat. So ergibt sich für Anwendung II $k_h = k_c = 8000 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$. Die Temperatur des warmen Zulaufs wird als $T_s = 350 \text{ K}$ angenommen. Dies entspricht Niedertemperaturabwasser, welches nicht weiter durch andere alternative Abwärmerückgewinnungsprozesse genutzt werden kann. Für die Temperatur der Wärmesenke ist in beiden Fällen 300 K gewählt worden.

Die mit dem angepassten Model berechneten Ergebnisse für die optimale Bauteildicke l_{opt} sind in Abbildung 7.3a für Anwendung I und in Abbildung 7.3b für Anwendung II für unterschiedliche κ_{filler} und in Abhängigkeit des Füllfaktors F aufgezeigt. l_{opt} verhält sich ähnlich wie κ und konvergiert abhängig von κ_{filler} für $F \rightarrow 0$ zu

$$l_{\text{opt}} \rightarrow \kappa_{\text{filler}} (k_h^{-1} + k_c^{-1}). \tag{7.31}$$

Ist κ_{filler} also kleiner als die thermischen Leitfähigkeiten des aktiven thermoelektrischen Materials, so kann eine Reduzierung des Bauteils genutzt werden, um die optimale Bauteildicke ebenfalls zu verringern. Ist κ_{filler} größer, so vergrößert sich auch die optimale Bauteildicke für kleinere Füllfaktoren. Wenn $\kappa_{\text{filler}} \approx 0$ vernachlässigbar klein ist, kann die optimale Bauteildicke über den Füllfaktor beliebig klein eingestellt werden.

In Abbildung 7.3c und in Abbildung 7.3d sind die maximalen Ausgangsleistungsdichten w_{max} nach Gleichung 7.30 für beide Anwendungen aufgezeigt. Durch die Proportionalität zu Z_{max} fällt w_{max} ebenfalls mit dem Füllfaktor ab, wenn $\kappa_{\text{filler}} > 0$ ist, da aktives thermoelektrisches Material mit passivem Füllmaterial ersetzt wird. Auch hier fällt w_{max} schneller mit F ab, je größer κ_{filler} und der parasitäre Wärmefluss ist.

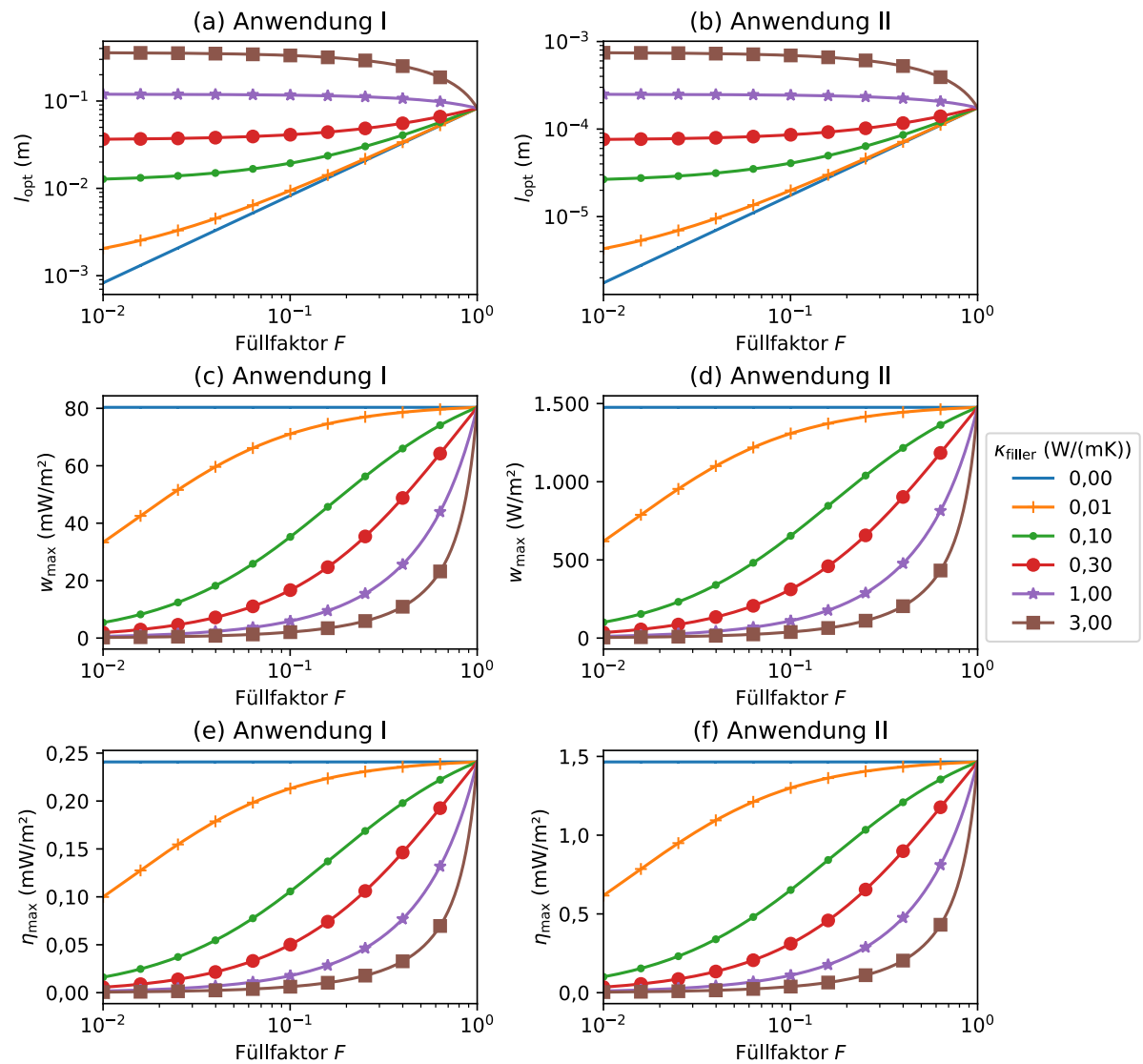


Abbildung 7.3.: Optimale Bauteildicken, maximale Ausgangsleistungsdichten und maximale Effizienzen für impedanzangepasste gedruckte TEGs in Abhängigkeit des Füllfaktors und κ_{filler} . Optimale Bauteildicken nach Gleichung 7.28 für (a) Anwendung I und (b) Anwendung II. Maximale Ausgangsleistungsdichten nach Gleichung 7.30 für (c) Anwendung I (d) Anwendung II. Maximale Effizienz nach Gleichung 2.101 für (e) Anwendung I (f) Anwendung II. Bildquelle: Entnommen und angepasst aus Rösch et al. [68], veröffentlicht unter CC BY 4.0-Lizenz (*open access*, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

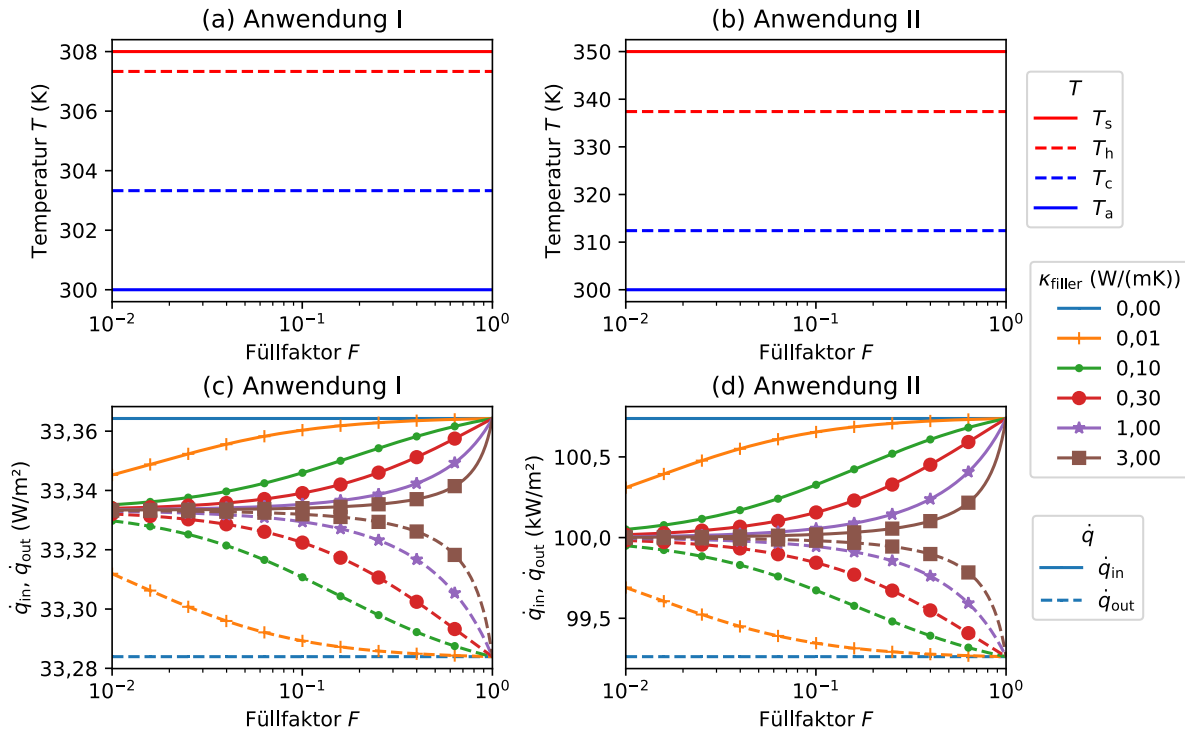


Abbildung 7.4.: Temperaturverteilung und ein- und ausgehende Wärmeflüsse für gedruckte TEGs in Abhängigkeit des Füllfaktors und κ_{filler} für eine Anwendung I als Wearable und einer Anwendung II in einem Plattenwärmetauscher. (a) Temperaturverteilung für Anwendung I (b) Temperaturverteilung für Anwendung II. (c) Ein- und ausgehende Wärmeflüsse für Anwendung I. (d) Ein- und ausgehende Wärmeflüsse für Anwendung II.

Ist $\kappa_{filler} \approx 0$ vernachlässigbar klein, so ist w_{max} unabhängig vom Füllfaktor, da Z_{max} unabhängig vom Füllfaktor wird (siehe Gleichung 7.10) und κ/l_{opt} nach Gleichung 7.28 ebenfalls unabhängig vom Füllfaktor ist. Das bedeutet also, dass in diesem Fall der Füllfaktor, also die Querschnittsfläche des aktiven thermoelektrischen Materials, reduziert werden kann, ohne Leistung zu verlieren. Gleichzeitig verringert sich auch die optimale Schichtdicke l_{opt} proportional zu F . Dies ermöglicht eine Reduktion des Volumens der Thermoelemente proportional zu F^{-2} , wodurch eine große Materialersparnis und somit Kostenreduktion bei der Herstellung von thermoelektrischen Bauteilen erreicht werden kann, ohne die thermoelektrischen Eigenschaften der Bauteile zu verändern. Der Füllfaktor kann somit als Freiheitsgrad zur Optimierung der Herstellungskosten ($\text{€}/W$) oder der Stromgestehungskosten ($\text{€}/kWh$) verwendet werden.

Die optimale Bauteildicke (bei $F = 1$) für Anwendung I liegt aufgrund der niedrigen WÜK der Wärmequelle und Wärmesenke bei 8,26 cm, womit eine maximale Ausgangsleistungsdichte von 80,3 mW/m² erreicht wird. Für Anwendung II liegt l_{opt} aufgrund der deutlich höheren WÜK der Anwendung bei niedrigeren 175 μm , wodurch die maximale Ausgangsleistungsdichte auf 1475 W/m² ansteigt. Eine genaue Einordnung der Werte sowie die Realisierbarkeit der Bauteildicken mit dem Siebdruckverfahren wird in Abschnitt 7.4 vorgenommen.

Abbildungen 7.3e und 7.3f zeigen schließlich die korrespondierenden thermoelektrischen Effizienzen der Anwendungen. Aufgrund der deutlich geringen Temperaturdifferenz von nur 8 K erreicht Anwendung I nur eine maximale Effizienz von 0,25 %, während Anwendung II bei einer Temperaturdifferenz von

50 K eine maximale Effizienz von 1,46 % erreicht. Je nach Füllfaktor und Füllmaterial reduziert sich die Effizienz analog zu Gleichung 2.8 aufgrund der Reduktion von Z_{\max} .

Für beide Anwendungen wird durch die Optimierung der Bauteildicke die Temperaturdifferenz am Thermopaar $T_h - T_c$ so eingestellt, dass sie den Gleichungen 2.131 und 2.132 genügt und ungefähr die Hälfte der globalen Temperaturdifferenz $T_a - T_s$ ergibt (Abbildung 7.4a und Abbildung 7.4b). Dies geschieht unabhängig vom Füllfaktor und unabhängig von der thermischen Leitfähigkeit des Füllmaterials, da eine Änderung des Füllfaktors durch eine Änderung der Bauteildicke stets kompensiert wird, um $T_h - T_c$ zu optimieren.

Abbildung 7.4c und Abbildung 7.4d zeigen zuletzt noch die eingehenden und ausgehenden Wärmeflussdichten der Bauteile. Die Differenz aus diesen ergibt die Leistungsdichten in Abbildung 7.3. Die maximal eingehende Wärmeflussdichte für Anwendung I liegt bei $33,36 \text{ W/m}^2$ und für Anwendung II bei $100,73 \text{ kW/m}^2$. Die minimale Wärmeflussdichte, die an die Wärmesenke abgegeben werden muss, beträgt $33,36 \text{ W/m}^2$ für Anwendung I und $100,73 \text{ kW/m}^2$ für Anwendung II. Diese sind wie oben bereits beschrieben durch $F = 1$ oder $\kappa_{\text{filler}} = 0$ erreichbar. Je nach Größe von κ_{filler} nähern sich die ein- und ausgehenden Wärmeflussdichten mit fallendem Füllfaktor unterschiedlich schnell aneinander an, bis diese sich gleichen und nur noch einen thermischen Widerstand ohne thermoelektrischen Effekt darstellen.

Nachdem nun der genaue Einfluss des Füllfaktors auf die verschiedenen effektiven thermoelektrischen Eigenschaften und geometrischen Abmessungen sowie Wärmeflussdichten und die Ausgangsleistungsdichte untersucht wurde, kann dieses Modell nun verwendet werden, um die Leistung gedruckter TEGs mit eingeschränkter Bauteildicke durch Design- und Parameteroptimierung zu maximieren.

7.4. Auswahl der Bauteilarchitektur

Die Verwendung einer Drucktechnologie zum Abscheiden thermoelektrischer Dünnschichten bringt im Allgemeinen eine Begrenzung der Schichtdicken mit sich. Dies limitiert damit auch die erreichbaren Bauteildicken für planare TEGs. Andererseits haben gefaltete TEGs aufgrund von Einschränkungen bei der Druckauflösung und der Faltbarkeit bzw. Flexibilität des Substrats eine untere Grenze für die Bauteildicke.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit kann z.B. angenommen werden, dass $100 \mu\text{m}$ ein mögliches Limit für druckbare Schichtdicke mit den entwickelten Drucktinten und dem verwendeten Siebdruckverfahren ist und damit die größte mögliche Bauteildicke für planare TEGs mit der Architektur von Abbildung 6.1a. Ebenfalls kann beispielsweise angenommen werden, dass eine Bauteildicke von 1 mm für einen gefalteten TEG bereits sehr schwierig mit der Architektur von Abbildung 6.1b zu realisieren ist, wenn die Präzision der Faltmaschine ungenügend ist. Somit limitiert sich der Freiheitsgrad der Bauteildicke l bei der Optimierung des Drucklayouts.

Eine genauere Betrachtung von Gleichung 7.28 ergibt, dass l_{opt} maßgeblich antiproportional von k_h und k_c abhängig ist. Hinzu kommt, dass k_h und k_c von Anwendung zu Anwendung oftmals über mehrere Größenordnungen variieren, wie in den beiden Anwendungsbeispielen gezeigt wurde. k_h und k_c so genau wie möglich zu bestimmen, einschließlich des Einflusses des TEGs auf diese, ist daher beim Design eines thermoelektrischen Generators essenziell. Im Folgenden wird daher untersucht, welche Bauteildicken für unterschiedliche k_h - k_c -Paare benötigt werden und welche Bauteilarchitektur dafür infrage kommt. Da der Einfluss der Temperaturen verglichen zu k_h und k_c zu vernachlässigen ist, wird für eine erste Analyse $T_s = 350 \text{ K}$ und $T_a = 300 \text{ K}$ gesetzt.

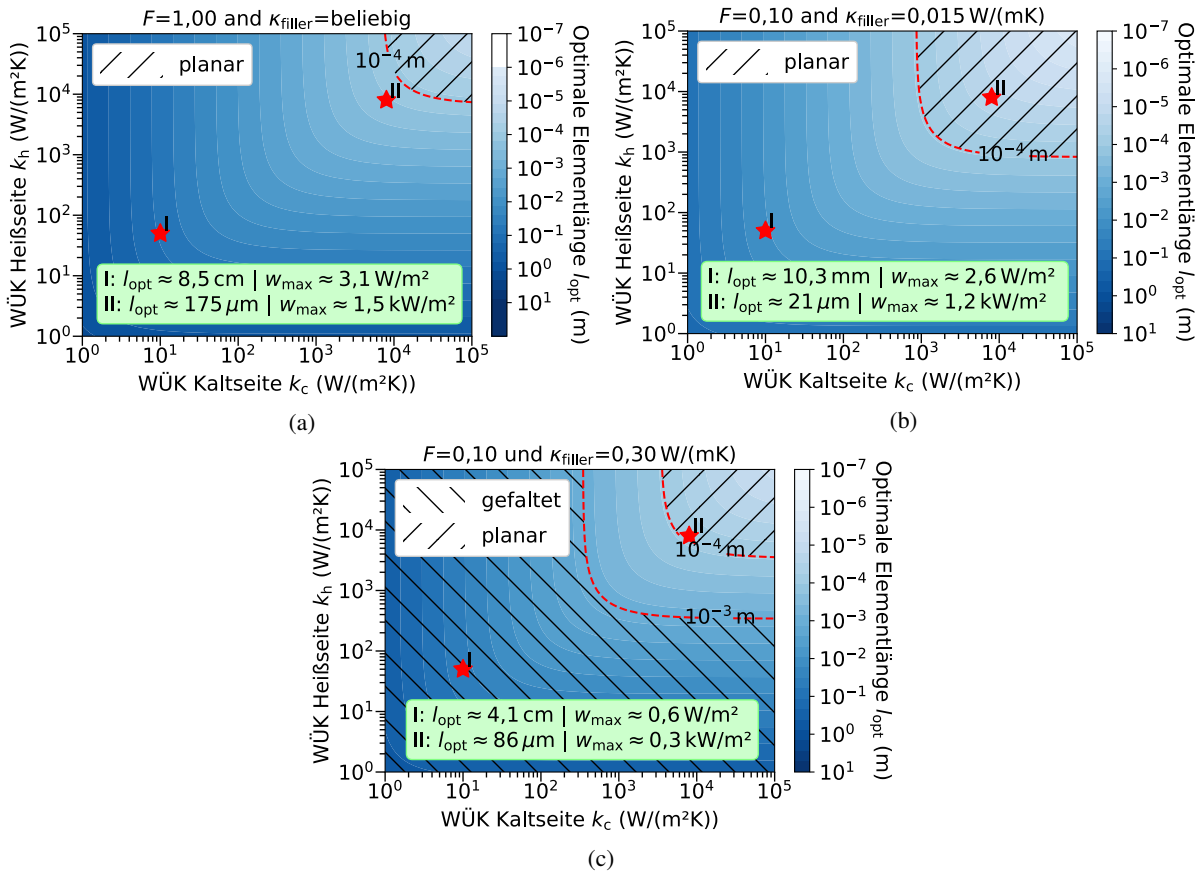


Abbildung 7.5.: Optimale Bauteildicke in Abhängigkeit von den Wärmeübergangskoeffizienten (WÜK) der Wärmequelle und der Wärmesenke für verschiedene Füllfaktoren und Füllmaterialien. (a) $F = 1$, κ_{filler} beliebig, (b) $F = 0,1$, $\kappa_{\text{filler}} = 0,015$ W/(mK), (c) $F = 0,1$, $\kappa_{\text{filler}} = 0,3$ W/(mK). Die roten Sterne markieren Anwendung I als Wearable und Anwendung II in einem Plattenwärmetauscher. Die jeweiligen optimalen Bauteildicken und Ausgangsleistungsdichten sind in den grünen Textfeldern angegeben. Die schraffierten Bereiche zeigen an, welche Anwendungen durch eine planare und eine gefaltete Bauteilarchitektur realisiert werden können. Bildquelle: Entnommen und angepasst aus Rösch et al. [68], veröffentlicht unter CC BY 4.0-Lizenz (*open access*, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abbildung 7.5 zeigt die optimale Bauteildicke l_{opt} in Abhängigkeit von k_h und k_c für drei unterschiedliche Kombinationen aus Füllfaktor F und thermischer Leitfähigkeit des Füllmaterials κ_{filler} . Da Wärmequelle, Wärmesenke und TEG eine thermische Serienschaltung bilden, hängt l_{opt} maßgeblich vom niedrigeren der Wärmeübergangskoeffizienten ab, wenn k_h und k_c sich deutlich voneinander unterscheiden. Aus diesem Grund ist der Parameterraum, den die k_h - k_c -Ebene aufspannt, grob durch die Diagonale mit $k_h = k_c$ in zwei geteilt. Oberhalb der Geraden ist k_h und unterhalb der Geraden ist k_c dominant.

Abbildung 7.5a zeigt den für die Leistung idealen Fall von $F = 1$, bei beliebigem κ_{filler} (siehe Abschnitt 7.3). Da $F = 1$ kein Füllmaterial erlaubt, kann ein solches Bauteil nur mit einer planaren Bauteilarchitektur realisiert werden. Die rote gestrichelte Kurve in der Abbildung stellt alle Punkte mit $l_{\text{opt}} = 100$ μ m und somit die Obergrenze der Anwendungen dar, die mit einer planaren Architektur realisierbar sind (schraffierte Fläche). Zusätzlich wurden als rote Sterne die Beispielanwendungen I und II aus Tabelle 7.2 eingezeichnet und mit den zugehörigen optimalen Bauteildicken und maximalen Leis-

tungsdichten beschriftet. Anwendung I als Wearable hat für die oben angenommenen Temperaturen eine optimale Bauteildicke von 8,5 cm und erreicht eine maximale Ausgangsleistungsdichte von $3,1 \text{ W/m}^2$. Die Anwendung II im Wärmetauscher ist unverändert zu Abschnitt 7.3 und hat eine optimale Bauteildicke von $175 \mu\text{m}$ für eine Ausgangsleistungsdichte von $1,5 \text{ kW/m}^2$. Es ist deutlich erkennbar, dass beide Anwendungen mit siebgedruckten TEGs mit einer Sichtdickeinlimitierung von $100 \mu\text{m}$ nicht realisierbar sind, da diese außerhalb des erreichbaren Bereichs liegen. Hier kann der Freiheitsgrad des Füllfaktors ausgenutzt werden, um die Prozessierungslimitierungen zu umgehen.

Abbildung 7.5b zeigt die optimale Bauteildicke l_{opt} für $F = 0,1$ mit Luft ($\kappa_{\text{filler}} = 0,015 \text{ W/(mK)}$) als Füllmaterial. Die Reduktion des Füllfaktors um 90 % erweitert den Bereich der adressierbaren Anwendungen, da l_{opt} ebenfalls proportional reduziert wird. So kann für Anwendung II ein thermisch impedanzangepasstes Bauteil mit nur $21 \mu\text{m}$ realisiert werden. Die geringe thermische Leitfähigkeit von Luft sorgt zudem dazu, dass die Ausgangsleistung nur auf $1,2 \text{ kW/m}^2$ reduziert wird. Beachtenswert ist, dass das Bauteil diese Leistung mit nur 1,2 % des Volumens des thermoelektrischen Materials im Vergleich zum Fall $F = 1$ generieren kann. Dies veranschaulicht noch einmal deutlich, wie durch die Reduktion des Füllfaktors die Bauteilkosten (€/W) reduziert werden können.

Anwendung I würde ebenfalls von einer Reduktion des Füllfaktors durch den Erhalt eines besseren Formfaktors profitieren. Es ist leicht vorzustellen, dass ein am Körper tragbares Bauteil mit einer Dicke von 8,5 cm, wie bei $F = 1$, sehr unbequem ist und als realistische Lösung eines Wearables nicht infrage kommt. Durch die Reduktion auf $F = 0,1$ könnte die Bauteildicke auf 10,3 mm reduziert werden, wobei immer noch $2,6 \text{ W/m}^2$ generiert werden würden. Für siebgedruckte Bauteile wäre die benötigte Bauteildicke aber immer noch zu groß, um sie mit einer planaren Bauteilarchitektur zu realisieren. Aus diesem Grund ist es notwendig, für Anwendungen mit geringen Wärmeübergangskoeffizienten eine gefaltete Bauteilarchitektur zu verwenden, die höhere Bauteildicken erreichen kann. Jedoch muss dazu ein höheres κ_{filler} in Kauf genommen werden, da ein thermisch parallel geschaltetes Substrat in diesem Fall nicht vermeidbar ist.

Abbildung 7.5c zeigt nun die optimale Bauteildicke l_{opt} für $F = 0,1$ mit einem $\kappa_{\text{filler}} = 0,3 \text{ W/(mK)}$. Die erhöhte thermische Leitfähigkeit des Füllmaterials erhöht l_{opt} wieder zu 4,1 cm für Anwendung I und $86 \mu\text{m}$ für Anwendung II. Zusätzlich ist in der Abbildung nun der Bereich an Anwendungen eingezeichnet, welche eine Bauteildicke von mindestens 1 mm haben und mit einer gefalteten Bauteilarchitektur bedient werden können. Anwendung I sowie viele Energy-Harvesting-Anwendungen, bei denen Luft die Wärmesenke ist, fallen in diesen Bereich. Die Lücke zwischen den zwei schraffierten Bereichen beinhaltet alle Anwendungen, die mit den hier vorgestellten Herstellungsmethoden nicht bedient werden können, weder mit einer planaren noch mit einer gefalteten Bauteilarchitektur. Diese Anwendungen könnten aber beispielsweise durch mehrfaches übereinander Drucken oder den 3D-Druck adressiert werden. Der größte Nachteil durch das hohe κ_{filler} ist der hohe Leistungsverlust durch die Reduktion der effektiven thermoelektrischen Gütezahl. Die Ausgangsleistung von Anwendung I fällt dabei auf $0,6 \text{ W/m}^2$ und von Anwendung II auf $0,3 \text{ kW/m}^2$.

Zusammenfassend können also Anwendungen mit niedrigeren Wärmeübergangskoeffizienten, zu denen Wearables und Energy Harvesting gehören, mit einer gefalteten Bauteilarchitektur und Abwärmerückgewinnungssysteme in Wärmetauschern mit einer planaren Bauteilarchitektur bedient werden. Die Anpassung des Füllfaktors kann dazu genutzt werden, Limitierungen in den Bauteildimensionen, die dem Herstellungsprozess geschuldet sind, zu umgehen. Bei der Anwesenheit eines Füllmaterials mit nicht vernachlässigbarer thermischer Leitfähigkeit kann dies jedoch nur bedingt umgesetzt werden, da der

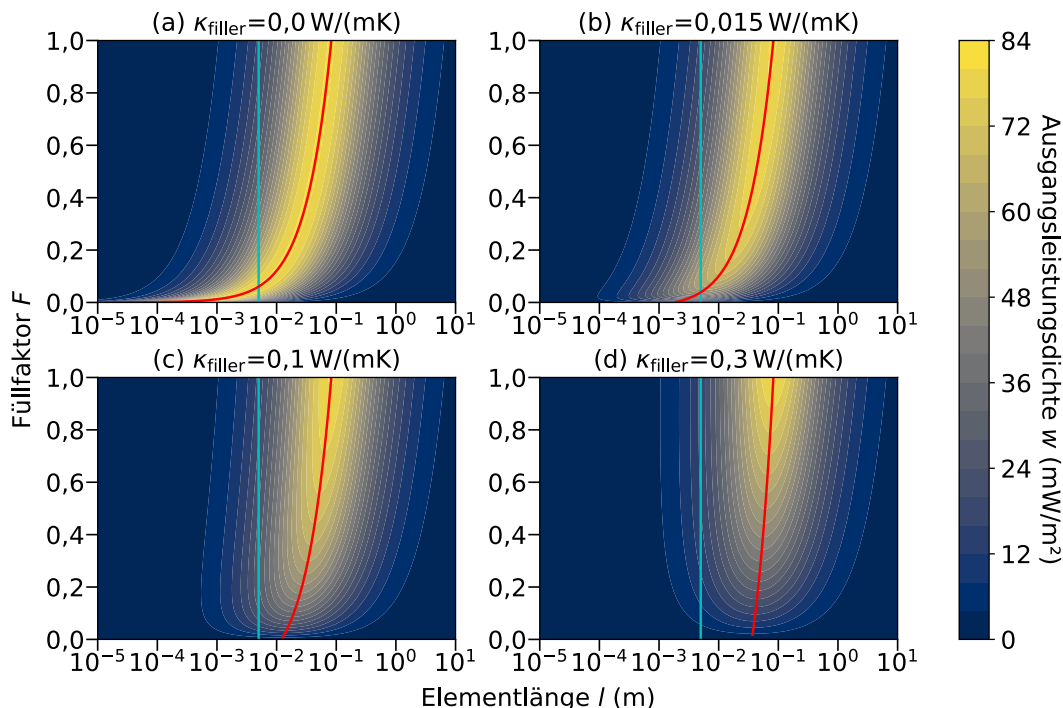


Abbildung 7.6.: Ausgangsleistungsdichte für gedruckte TEGs in Abhängigkeit von Bauteildicke und Füllfaktor für Anwendung I als Wearable. Die hellblaue Linie markiert alle Bauteile mit einer Bauteildicke von $l = 5$ mm, die rote Linie markiert alle impedanzangepassten Bauteile. Das Füllmaterial hat eine thermische Leitfähigkeit von (a) $0,0$ W/(mK), (b) $0,015$ W/(mK), (c) $0,1$ W/(mK), (d) $0,3$ W/(mK).

Leistungsverlust durch den parasitären Wärmefluss zu groß wird. Im Folgenden wird daher eine Designmethode vorgestellt, wie die Leistung auch bei einer eingeschränkten Bauteilgeometrie eines TEGs optimiert werden kann.

7.5. Leistungsoptimierung bei eingeschränkter Bauteilgeometrie

Im vorherigen Abschnitt konnte gezeigt werden, in welchen Fällen eine gefaltete Bauteilarchitektur und in welchen Fällen eine planare Bauteilarchitektur gewählt werden sollte. Trotz Limitierung der Bauteildicke ist es in den meisten Fällen möglich, über die Reduktion des Füllfaktors eine thermische Impedanzanpassung vorzunehmen. Da dies bei einem Füllmaterial mit hohem κ_{filler} aber wiederum einen hohen Leistungsverlust mit sich bringt (siehe Abschnitt 7.3), muss ein alternativer Weg der Leistungsoptimierung gefunden werden.

Um die zugrunde liegenden Effekte besser zu verstehen, werden die Ausgangsleistungsdichten w in Abhängigkeit von l und F gemäß Gleichung 2.125

$$w = \dot{q}_h - \dot{q}_c = \frac{\kappa}{l} \frac{mZ}{(1+m)^2} (T_h - T_c)^2 \tag{7.32}$$

für Anwendung I in Abbildung 7.6 und für Anwendung II in Abbildung 7.7 aufgetragen. Die Abbildungen sind jeweils in vier Unterabbildungen mit (a) $\kappa_{\text{filler}} = 0,0$ W/(mK), (b) $\kappa_{\text{filler}} = 0,015$ W/(mK),

Tabelle 7.3.: Bauteileigenschaften für impedanzangepasste und leistungsoptimierte gedruckte TEGs der Dicke $l = 5$ mm für Anwendung I (Wearable). *kursiv*: thermisch impedanzangepasste Bauteile **fett**: numerisch leistungsoptimierte Bauteile.

κ_{filler} W/(mK))	l (mm)	F	Z (K^{-1})	$ZT@304\text{ K}$	ΔT (K)	w (mW/m^2)
0	5	0,06	$3,62 \times 10^{-3}$	1,098	4,01	80,3
<i>0,015</i>	<i>5</i>	<i>0,04</i>	<i>$2,02 \times 10^{-3}$</i>	<i>0,615</i>	<i>4,00</i>	<i>52,3</i>
0,015	5	0,08	$2,68 \times 10^{-3}$	0,815	2,94	60,3
0,015	5	1	$3,62 \times 10^{-3}$	1,098	0,46	17,26
0,1	5	0,239	$2,16 \times 10^{-3}$	0,658	1,16	27,4
0,1	5	1	$3,62 \times 10^{-3}$	1,098	0,46	17,26
0,3	5	0,924	$3,43 \times 10^{-3}$	1,044	0,47	17,28
0,3	5	1	$3,62 \times 10^{-3}$	1,098	0,46	17,26

(c) $\kappa_{\text{filler}} = 0,1$ W/(mK) und (d) $\kappa_{\text{filler}} = 0,3$ W/(mK) unterteilt.

Da nun die Elementlänge l vorgegeben ist, müssen die Temperaturen T_h und T_c durch die numerische Lösung des Gleichungssystems der Wärmeflüsse aus Gleichung 2.123 und Gleichung 2.124 bestimmt werden. Des Weiteren ist in den Abbildungen in Rot die Kurve der l - F -Paare eingezeichnet, bei denen eine thermische Impedanzanpassung nach Gleichung 7.28 vorliegt, also $l_{\text{opt}}(F)$. Wie in Abschnitt 7.3 beschrieben, liegt in beiden Fällen die maximal erreichbare Ausgangsleistung bei $l = l_{\text{opt}}$ und $F = 1$. Für $\kappa_{\text{filler}} = 0,0$ W/(mK) ist die maximale Ausgangsleistung jedoch entlang der gesamten roten Kurve der thermischen Impedanzanpassung erreichbar. Für ein steigendes κ_{filler} fällt w aufgrund der Reduktion der effektiven Gütezahl Z jedoch entlang der roten Kurve ab.

In Abbildung 7.6 sind als hellblaue Geraden alle Bauteile mit $l = 5$ mm eingezeichnet. Diese wurde hier beispielhaft als akzeptable Bauteildicke für einen angenehmen Tragekomfort bei der Anwendung I als Wearable angenommen. In Tabelle 7.3 sind charakteristische Designpunkte entlang der Geraden mit $l = 5$ mm aufgelistet. Die *kursiv* geschriebenen Einträge sind die Eigenschaften jener Bauteile, die impedanzangepasst sind, also auf die Schnittpunkte der hellblauen Geraden mit der roten Kurve darstellen. Die **fett** gedruckten Zeilen stellen Bauteile dar, die die maximale Ausgangsleistung entlang der hellblauen Gerade erreichen. Diese kann durch eine numerische Maximierung von Gleichung 7.32 ermittelt werden. In Abbildung 7.6a wird deutlich, dass für $\kappa_{\text{filler}} = 0$ W/(mK) ein thermisch impedanzangepasstes Bauteil mit $l = 5$ mm durch die Wahl von $F = 0,06$ hergestellt werden kann, wobei ein maximales ZT von 1,098 ein optimiertes ΔT von 4,01 K und die maximale Leistung von $80,3 \text{ mW}/\text{m}^2$ erreicht werden. Nimmt man die endliche thermische Leitfähigkeit von Luft $\kappa_{\text{filler}} = 0,015$ W/(mK) an (Abbildung 7.6b), so kann ein impedanzangepasstes Bauteil bei $l = 5$ mm mit $F = 0,04$ erreicht werden. Dies optimiert zwar erneut das ΔT auf 4,00 K, doch wird durch die Reduktion des effektiven ZT s auf 0,615 durch den parasitären parallelen Wärmestrom die Ausgangsleistung auf $52,3 \text{ mW}/\text{m}^2$ reduziert. Das wirkliche Maximum der Ausgangsleistung eines 5 mm Bauteils kann durch $F = 0,08$ erreicht werden und weicht somit vom Schnittpunkt der hellblauen und roten Kurve ab. Bei diesem würde sich zwar ein geringeres ΔT von 2,94 K einstellen, insgesamt jedoch ergibt sich dabei, durch das höhere effektive ZT von 0,815, eine Ausgangsleistung von $60,3 \text{ mW}/\text{m}^2$. Es ist also eine Erhöhung des Füllfaktors gegenüber der thermi-

Tabelle 7.4.: Bauteileigenschaften für impedanzangepasste und leistungsoptimierte gedruckte TEGs der Dicke $l = 100 \mu\text{m}$ für Anwendung II (Plattenwärmetauscher). *kursiv*: thermisch impedanzangepasste Bauteile **fett**: numerisch leistungsoptimierte Bauteile.

κ_{filler} W/(mK)	l (μm)	F	Z (K^{-1})	$ZT@325 \text{ K}$	ΔT (K)	w (W/m^2)
0	100	0,572	$3,62 \times 10^{-3}$	1,175	25,0	1476
<i>0,015</i>	<i>100</i>	<i>0,562</i>	<i>$3,53 \times 10^{-3}$</i>	<i>1,147</i>	<i>25,0</i>	<i>1452</i>
0,015	100	0,606	$3,54 \times 10^{-3}$	1,151	24,1	1454
<i>0,015</i>	<i>100</i>	<i>1</i>	<i>$3,62 \times 10^{-3}$</i>	<i>1,175</i>	<i>18,2</i>	<i>1366</i>
<i>0,1</i>	<i>100</i>	<i>0,490</i>	<i>$2,97 \times 10^{-3}$</i>	<i>0,967</i>	<i>25,0</i>	<i>1289</i>
0,1	100	0,836	$3,47 \times 10^{-3}$	1,128	20,0	1377
<i>0,1</i>	<i>100</i>	<i>1</i>	<i>$3,62 \times 10^{-3}$</i>	<i>1,175</i>	<i>18,2</i>	<i>1366</i>
<i>0,3</i>	<i>100</i>	<i>0,232</i>	<i>$1,17 \times 10^{-3}$</i>	<i>0,380</i>	<i>25,0</i>	<i>618</i>
0,3	100	1	$3,62 \times 10^{-3}$	1,175	18,2	1366

schen Impedanzanpassung notwendig. Erhöht man diesen jedoch über das Optimum hinaus, überwiegt die Reduktion von ΔT über dem Anstieg in ZT und die Leistung reduziert sich erneut. Am Extrempunkt von $F = 1$ würde dies den ZT -Wert auf 1,098 maximieren, aber nur noch ein ΔT von 0,46 K für die Generation von $17,26 \text{ mW}/\text{m}^2$ übrig bleiben. Dieser Punkt ist trivialerweise für alle Werte von κ_{filler} gleich. Es muss über den Füllfaktor also der optimale Trade-off zwischen ZT und ΔT gefunden werden.

Aus den vorherigen Erläuterungen aus Abschnitt 7.4 ist jedoch leicht abzuleiten, dass ein Bauteil mit $l = 5 \text{ mm}$ nur mit einer gefalteten Bauteilarchitektur und somit nicht mit $\kappa_{\text{filler}} = 0 \text{ W}/(\text{mK})$ oder $\kappa_{\text{filler}} = 0,015 \text{ W}/(\text{mK})$ realisierbar ist. Nimmt man $\kappa_{\text{filler}} = 0,1 \text{ W}/(\text{mK})$, wie bspw. bei einem schwach thermisch leitenden Substratmaterial an (Abbildung 7.6c), kann für Anwendung I aufgrund der Konvergenz l_{opt} für kleine Füllfaktoren (siehe Abbildung 7.3b) kein impedanzangepasstes Bauteil mehr mit $l = 5 \text{ mm}$ hergestellt werden. Daher kann eine Leistungsoptimierung ausschließlich numerisch erhalten werden. Diese ergibt bei $\kappa_{\text{filler}} = 0,1 \text{ W}/(\text{mK})$ einen Füllfaktor von $F = 0,239$ mit dem eine maximale Ausgangsleistung von $27,4 \text{ mW}/\text{m}^2$ bei einem ΔT von 1,16 K und einem effektiven ZT von 0,658. Je weiter man κ_{filler} erhöht, desto höher muss F gewählt werden, um die maximale Leistung zu erreichen. Bei $\kappa_{\text{filler}} = 0,3 \text{ W}/(\text{mK})$ (Abbildung 7.6d) liegt das Maximum bereits bei $F = 0,924$. Da κ_{filler} hier schon hoch ist, wird trotz hoher effektiver Gütezahl von $ZT = 1,044$ nur noch ein ΔT von 0,47 K und eine Leistung von $17,28 \text{ mW}/\text{m}^2$ erreicht. Bei allen anderen Szenarien mit $\kappa_{\text{filler}} > 0,3 \text{ W}/(\text{mK})$ ist es schließlich von Vorteil stets $F = 1$ zu wählen, um die maximale Ausgangsleistung von $17,26 \text{ mW}/\text{m}^2$ zu erhalten.

Die Ergebnisse einer analogen Untersuchung der maximalen Ausgangsleistung bei eingeschränkter Bauteilgeometrie für Anwendung II sind in Abbildung 7.7 dargestellt. In Abschnitt 7.4 war für Anwendung II eine ideale Bauteildicke von $l_{\text{opt}} = 175 \mu\text{m}$ (bei $F = 1$) berechnet worden. Diese kann weder durch eine planare Bauteilarchitektur mit einer maximalen Bauteildicke $l = 100 \mu\text{m}$ (blaue Gerade) noch durch eine gefaltete Bauteilarchitektur mit einer minimalen Bauteildicke von $l = 1 \text{ mm}$ (grüne Gerade) erreicht werden. Dementsprechend muss auch hier eine Leistungsoptimierung bei limitierter Bauteilgeometrie durch

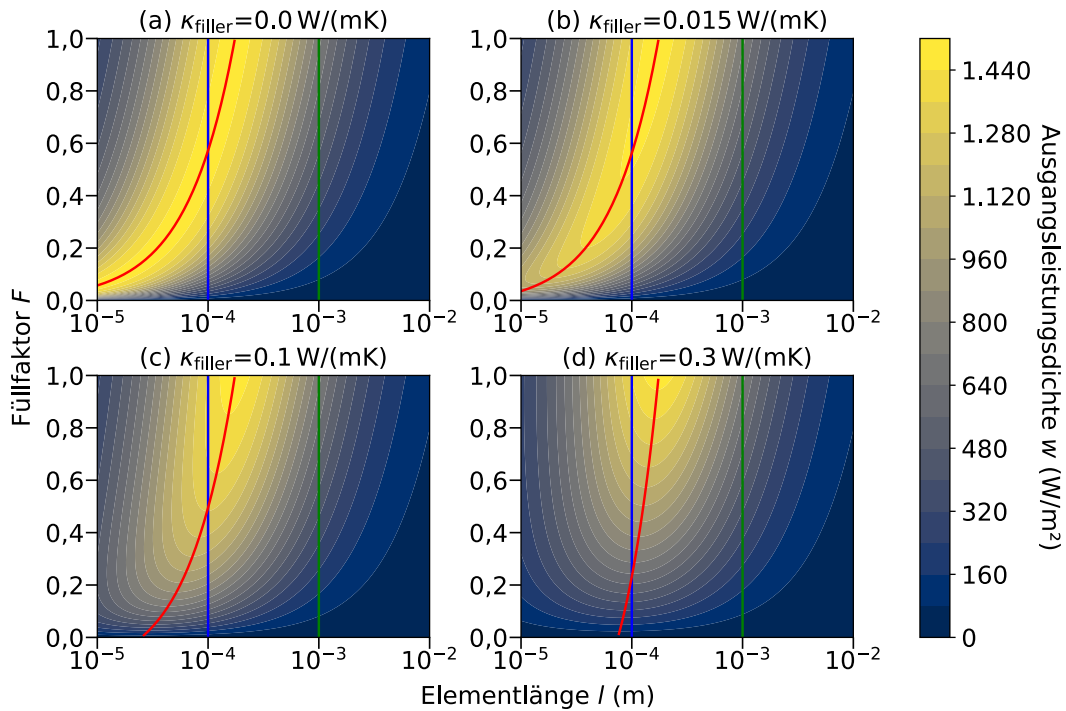


Abbildung 7.7.: Ausgangsleistungsdichte für gedruckte TEGs in Abhängigkeit von Bauteildicke und Füllfaktor für Anwendung II in einem Plattenwärmetauscher. Die blaue Linie markiert alle Bauteile mit einer Bauteildicke von $l = 100 \mu\text{m}$, die grüne Linie markiert alle Bauteile mit einer Bauteildicke von $l = 1 \text{ mm}$, die rote Linie markiert alle impedanzangepassten Bauteile. Das Füllmaterial hat eine thermische Leitfähigkeit von (a) $0,0 \text{ W}/(\text{mK})$, (b) $0,015 \text{ W}/(\text{mK})$, (c) $0,1 \text{ W}/(\text{mK})$, (d) $0,3 \text{ W}/(\text{mK})$. Bildquelle: Entnommen und angepasst aus Rösch et al. [68], veröffentlicht unter CC BY 4.0-Lizenz (*open access*, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

eine Variation des Füllfaktors erreicht werden. Aus Abbildung 7.7 wird schnell ersichtlich, dass es für eine planare Bauteilarchitektur mehr Freiheitsgrade gibt, die Ausgangsleistung zu optimieren. Würde eine gefaltete Architektur gewählt werden, könnte eine thermische Leistungsanpassung nie erreicht werden, was zur Folge hat, dass der Füllfaktor unabhängig von κ_{filler} stets maximiert werden muss, da w entlang der grünen Geraden monoton mit F steigt ($\partial w / \partial F > 0$). Dies gilt für alle Bauteile mit $l > l_{\text{opt}}$.

Eine sinnvolle Wahl für Anwendung II ist dementsprechend eine planare Bauteilarchitektur mit $l < l_{\text{opt}}$, wodurch die Bauteiloptimierung ähnlich zu Anwendung I durchgeführt werden kann. In diesem Fall fällt w nicht monoton mit F ab und der Füllfaktor kann zur Leistungsoptimierung genutzt werden. Aus Abbildung 7.7 wird deutlich, dass es von Vorteil ist, $l = 100 \mu\text{m}$ zu wählen, da diese Bauteildicke am nächsten zu l_{opt} ist und noch mit dem Siebdruckverfahren hergestellt werden kann. Analog zu Anwendung I können abhängig von κ_{filler} und durch die richtige Wahl von F unterschiedliche Leistungsoptima entlang der blauen Geraden erreicht werden (siehe Tabelle 7.4). Auch in Tabelle 7.4 sind wieder die *kursiv* geschriebenen Einträge die Eigenschaften jener Bauteile, die impedanzangepasst sind, also auf die Schnittpunkte der blauen Geraden mit der roten Kurve darstellen. Die **fett** gedruckten Zeilen stellen Bauteile dar, die die maximale Ausgangsleistung entlang der blauen Gerade erreichen. Für $\kappa_{\text{filler}} = 0 \text{ W}/(\text{mK})$ ist das thermisch impedanzangepasste Bauteil auch das Bauteil mit der höchsten Ausgangsleistung und kann für $l = 100 \mu\text{m}$ mit $F = 0,572$ hergestellt werden. Aufgrund der relativ großen Wärmeleitfähig-

keiten der thermoelektrischen Materialien führt ein reduzierter Füllfaktor zur Impedanzanpassung und einer Erhöhung des ΔT auf 25,0 K, wodurch die maximale Leistung von $w = 1476 \text{ W/m}^2$ erreicht wird. Der effektive ZT -Wert liegt daher bei 1,175. Mit steigendem κ_{filler} verschiebt sich der Punkt maximaler Leistung erneut zu größeren Füllfaktoren. Für Luft ($\kappa_{\text{filler}} = 0,015 \text{ W/(mK)}$) als Füllmaterial weicht der Punkt maximaler Leistung nur geringfügig von dem Punkt der thermischen Impedanzanpassung ab, da der parasitäre Wärmefluss weiterhin nur gering ist. Der Punkt maximaler Leistung $w = 1454 \text{ W/m}^2$ verschiebt sich zu $F = 0,606$, bei dem sich das ΔT auf 24,1 K reduziert und ein ZT von 1,151 erreicht wird. Im Vergleich dazu liegt der Punkt thermischer Impedanzanpassung bei $F = 0,562$, mit $\Delta T = 25,0 \text{ K}$, $ZT = 1,147$ und $w = 1452 \text{ W/m}^2$.

Dieser Effekt wird für größere κ_{filler} noch deutlicher. Bei einem κ_{filler} von 0,1 W/(mK) muss der Füllfaktor bereits auf $F = 0,836$ gesetzt werden, um das Leistungsmaximum von 1377 W/m^2 zu erreichen. Dabei reduziert sich das ΔT weiter auf 20,0 K und ein ZT von 1,128 kann erreicht werden. Verglichen dazu erreicht die Impedanzanpassung durch $F = 0,490$ bei $\Delta T = 25,0 \text{ K}$ nur eine Leistung von 1289 W/m^2 , da die effektive Gütezahl auf $ZT = 0,967$ herab fällt.

Bei Anwendung II mit $l = 100 \mu\text{m}$ erreicht der Punkt $F = 1$ unabhängig von κ_{filler} eine Leistung 1366 W/m^2 durch ein ΔT von 18,2 K und ein ZT von 1,175. Bei einem Bauteil mit $\kappa_{\text{filler}} = 0,3 \text{ W/(mK)}$ ist der parasitäre Wärmefluss so hoch, dass die maximale Leistung bereits nur an diesem Punkt von $F = 1$ erreicht werden kann. Im Vergleich dazu ist bei der Impedanzanpassung bei $F = 0,232$ gerade einmal eine Leistung von 618 W/m^2 erreichbar. Für alle höheren κ_{filler} muss ebenfalls $F = 1$ gewählt, bzw. F maximiert werden.

Zusammenfassend gilt, dass, wenn die Bauteildicke l durch den Herstellungsprozess oder die Anwendung geometrisch limitiert ist, kann eine Leistungsoptimierung des Bauteils über die Variation des Füllfaktors durchgeführt werden. Eine thermische Impedanzanpassung spielt in diesem Fall eine untergeordnete Rolle und sollte nicht verfolgt werden. Stattdessen, muss eine simultane Optimierung des effektiven ZT -Werts und der angelegten Temperaturdifferenz durchgeführt werden.

7.6. Materialoptimierung bei eingeschränkter Bauteilgeometrie

Schließlich wird noch untersucht, ob geometrische Limitierungen des Bauteils besondere Anforderungen an die druckbaren thermoelektrischen Materialien stellen. Wie in Kapitel 2 und in Kapitel 5 bereits erläutert, können die thermoelektrischen Eigenschaften der Materialien interdependent voneinander eingestellt werden. Während die elektrische Leitfähigkeit sowie die elektronische Komponente der thermischen Leitfähigkeit proportional zueinander sind, besteht eine negative Korrelation zwischen elektrischer Leitfähigkeit und dem Seebeck-Koeffizienten (siehe Abschnitt 2.2.7). Dies kann normalerweise durch die Auswahl des thermoelektrischen Materials, Dotierung des Materials oder durch die Komposition der Drucktinten durchgeführt werden. In der Entwicklung thermoelektrischer Materialien für TEGs wird meistens als Optimierungsziel der zT -Wert des Materials gewählt.

Wenn eine thermische Impedanzanpassung durch das Einstellen der Bauteildicke wie im vorherigen Abschnitt nicht zu erreichen ist, kann diese in manchen Fällen durch die Auswahl des thermoelektrischen Materials mit einer an die Anwendung angepassten thermischen Leitfähigkeit kompensiert werden. Dies bietet einen zusätzlichen Freiheitsgrad zur Leistungsoptimierung des TEGs. Skaliert man den Zähler und den Nenner im Ausdruck des zT -Wertes aus Gleichung 7.33, bleibt der zT -Wert eines Materials unverändert, auch wenn der Powerfactor $\alpha^2 \sigma$ und die thermische Leitfähigkeit κ beide um denselben

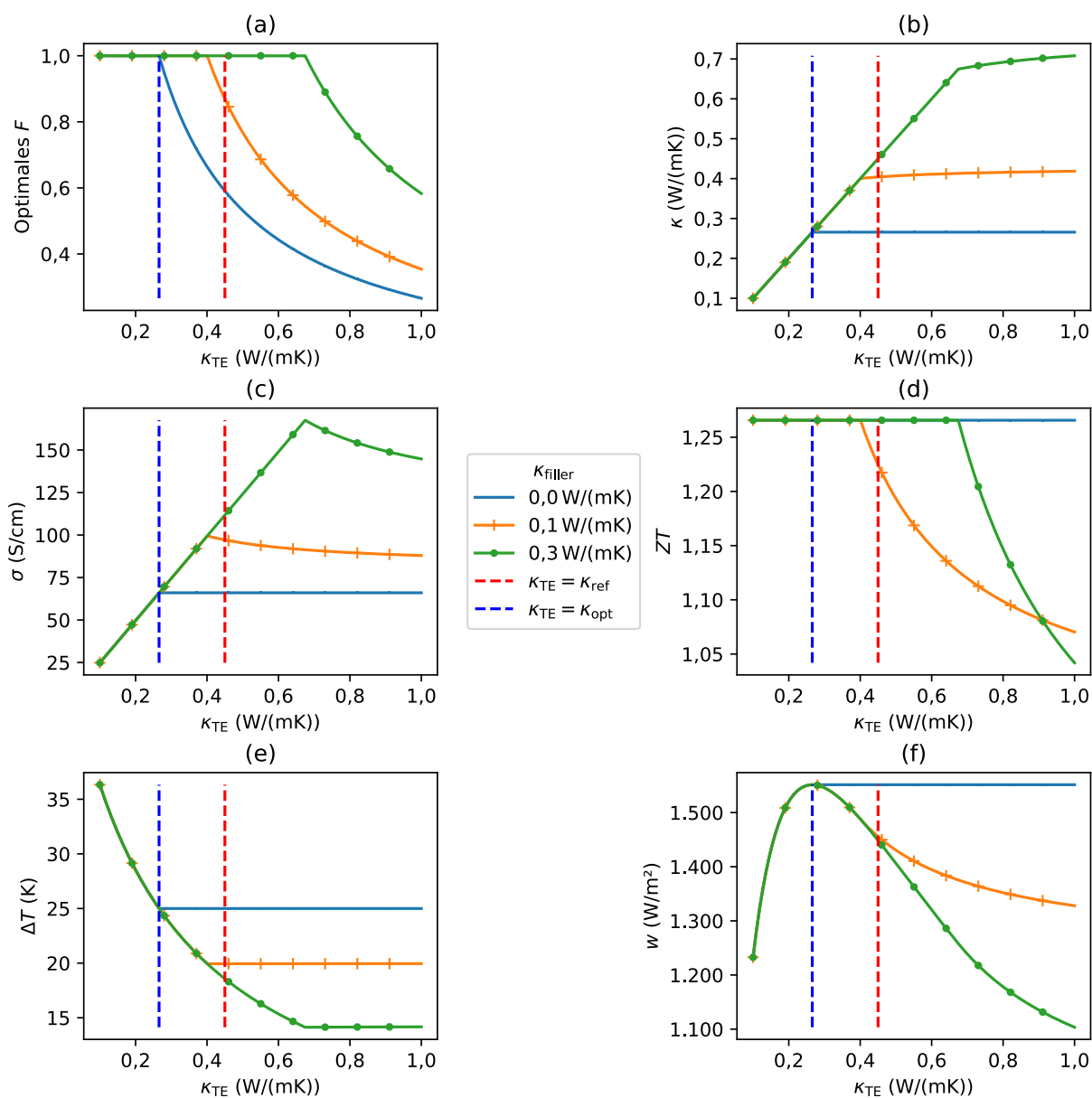


Abbildung 7.8.: Effektive Bauteileigenschaften eines gedruckten TEGs für Anwendung II in einem Plattenwärmetauscher in Abhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit des thermoelektrischen Materials für unterschiedliche thermische Leitfähigkeiten des Füllmaterials. (a) Optimierter Füllfaktor zur Leistungsoptimierung. (b) Effektive thermische Leitfähigkeit. (c) Effektive elektrische Leitfähigkeit. (d) Effektive Gütezahl. (e) Am Bauteil angelegte Temperaturdifferenz. (f) Vom Bauteil generierte Ausgangsleistungsdichte. Bildquelle: Entnommen und angepasst aus Rösch et al. [68], veröffentlicht unter CC BY 4.0-Lizenz (*open access*, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Faktor s skaliert werden:

$$zT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T = \frac{s \cdot \alpha^2 \sigma}{s \cdot \kappa} T \tag{7.33}$$

Dies kann beispielsweise durch die proportionale Veränderung von elektrischer und thermischer Leitfähigkeit durchgeführt werden. Dadurch kann der gleiche zT -Wert eines Materials mit beliebiger thermischen Leitfähigkeit erreicht werden. Es kann bei der Materialentwicklung also der zT -Wert optimiert **und** die thermische Leitfähigkeit für die thermische Impedanzanpassung eingestellt werden. In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass dieses Vorgehen für die Leistungsoptimierung eines TEGs mit geometrischen Beschränkungen verwendet werden kann.

Tabelle 7.5.: Vergleich der Ausgangsleistung eines gedruckten TEGs mit einem optimierten thermoelektrischen Material zur thermischen Impedanzanpassung und einem nicht-optimierten Material.

	Referenzmaterial (ref)	Optimiertes Material (opt)
Elektrische Leitfähigkeit σ	447 S/cm	264 S/cm
Seebeck-Koeffizient α	$\pm 198 \mu\text{V/K}$	$\pm 198 \mu\text{V/K}$
Thermische Leitfähigkeit κ	0,45 W/(mK)	0,27 W/(mK)
Gütezah $zT@325\text{ K}$	1,27	1,27
Temperaturdifferenz ΔT	18,6 K	25,0 K
Ausgangsleistungsdichte w	1448 W/m ²	1551 W/m ²

Dazu wurden beispielhaft für Anwendung II aus den vorherigen Abschnitten (siehe Tabelle 7.2) die Bauteileigenschaften eines planaren TEGs mit $l = 100 \mu\text{m}$ für unterschiedliche thermische Leitfähigkeiten des thermoelektrischen Materials berechnet. Um das Modell zu vereinfachen, wurden die thermoelektrischen Eigenschaften der p-BST-Tinte aus Tabelle 7.1 für das p-Typ Material und die gleichen Eigenschaften mit einem negativen Seebeck-Koeffizienten für n-Typ Material als Referenz genommen. Anschließend wurden die elektrische und thermische Leitfähigkeit gemäß der Gleichung 7.33 mit dem Faktor s skaliert. Die Seebeck-Koeffizienten wurden konstant gehalten. Darüber hinaus wurden für Anwendung II die externen Parameter des Plattenwärmetauschers aus Tabelle 7.2 ebenfalls konstant gehalten und dafür die optimalen Materialeigenschaften berechnet.

Abbildung 7.8 zeigt die Bauteileigenschaften in Abhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit $\kappa_{\text{TE}} = s \cdot \kappa_{\text{ref}}$ und für unterschiedliche κ_{filler} . Der optimale Füllfaktor (Abbildung 7.8a) wurde wie in Abschnitt 7.5 über die numerische Maximierung der Ausgangsleistung w erhalten. Die resultierenden optimalen Füllfaktoren, effektiven thermischen Leitfähigkeiten, effektiven elektrischen Leitfähigkeiten und effektiven Gütezahlen sind in den Abbildungen 7.8b, 7.8c und 7.8d abgebildet. Des Weiteren sind in den Abbildungen 7.8e und 7.8f die resultierenden Temperaturdifferenzen und Ausgangsleistungen dargestellt. Die Eigenschaften des Referenzbauteils mit $\sigma_{\text{ref}} = 447 \text{ S/cm}$, $\alpha_{\text{ref}} = \pm 198 \mu\text{V/K}$ und $\kappa_{\text{ref}} = 0,45 \text{ W/(mK)}$ sind mit einer vertikalen rot gestrichelten Linie markiert. Das Referenzbauteil erreicht dabei bei einer Temperaturdifferenz von 18,6 K eine Ausgangsleistung von 1448 W/m². Des Weiteren ist als blaue gestrichelte Linie das Bauteil mit der größten Ausgangsleistung von $w = 1551 \text{ W/m}^2$ eingezeichnet, welches durch

eine thermische Impedanzanpassung mit einem ΔT von 25,0 K erreicht werden kann. Ein solches Bauteil kann mit einem optimierten Material mit den Eigenschaften $\sigma_{\text{opt}} = 264 \text{ S/cm}$, $\alpha_{\text{opt}} = \pm 198 \mu\text{V/K}$ und $\kappa_{\text{opt}} = 0,27 \text{ W/(mK)}$ realisiert werden. Da nun κ_{TE} als weiterer Designfreiheitsgrad existiert, kann immer $F = 1$, bzw. maximal gewählt werden, wenn $\kappa_{\text{TE}} < \kappa_{\text{opt}}$ gewählt wird, sodass der Wärmefluss durch das Bauteil ausreichend limitiert wird. Ist $\kappa_{\text{TE}} > \kappa_{\text{opt}}$ muss der Füllfaktor reduziert werden, um höhere ΔT und höhere Leistungen zu erzielen. Falls es jedoch möglich ist, sollte immer $\kappa_{\text{TE}} = \kappa_{\text{opt}}$ gewählt werden. Vergleicht man das optimierte Material mit dem Referenzmaterial (Tabelle 7.5) wird deutlich, dass obwohl beide Materialien den gleichen zT -Wert haben, das optimierte Material in einem planaren TEG mit $100 \mu\text{m}$ Bauteildicke für Anwendung II jedoch 7,1 % mehr Ausgangsleistung generieren kann, da es durch eine impedanzangepasste thermische Leitfähigkeit ein höheres ΔT erreicht.

An dieser Stelle ist wichtig zu erwähnen, dass es für die effektiven Bauteileigenschaften F , κ , ZT , ΔT und w keine Rolle spielt, ob die Brucherweiterung in Gleichung 7.33 durch eine Skalierung von σ mit dem Faktor s oder von α mit dem Faktor \sqrt{s} erreicht wird.

Aus den Überlegungen in diesem Abschnitt kann demnach geschlossen werden, dass es von Vorteil ist, bereits bei der Materialentwicklung die angestrebte Anwendung zu kennen und die externen Parameter T_h und T_c , k_h und k_c sowie der angestrebten Bauteildicke l mit in die Optimierung der Materialeigenschaften mit einfließen zu lassen. Der Fokus sollte hierbei von einer reinen Optimierung des zT -Werts auf eine simultane Optimierung des zT -Werts und der thermischen Leitfähigkeit gelegt werden, um den zusätzlichen Freiheitsgrad in der Herstellung gedruckter thermoelektrischer Generatoren zu nutzen.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine Modellierung von gedruckten TEGs und ein Design- und Optimierungsprozess vorgestellt. Hierbei wurde insbesondere die Ausgangsleistung eines gedruckten TEGs optimiert, dessen Bauteildicke aufgrund geometrischer oder prozessbedingter Einschränkungen limitiert ist. Dazu wurde ein Modell aufgestellt, welches die effektive Gütezahl eines Bauteils in Abhängigkeit des Füllfaktors und der thermischen Leitfähigkeit des Füllmaterials berechnet. Zunächst musste basierend auf Wärmeübergangskoeffizienten und Temperaturen von Wärmequelle und Wärmesenke die Wahl zwischen einer gefalteten und einer planaren Bauteilarchitektur getroffen werden. Anschließend kann bei limitierter Bauteildicke der Füllfaktor als Freiheitsgrad zur Ausgangsleistungsoptimierung verwendet werden. Es konnte gezeigt werden, dass es bei Präsenz eines thermisch leitfähigen Füllmaterials in manchen Fällen von Vorteil ist, den Füllfaktor des Bauteils über eine numerische Leistungsoptimierung anstatt einer thermischen Impedanzanpassung zu optimieren. Schließlich konnte noch gezeigt werden, dass zwei thermoelektrische Materialien mit denselben zT -Werten, aber unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten, unterschiedliche Ausgangsleistungen in einem Bauteil mit limitierter Dicke generieren. Demnach ist bei der Herstellung des verwendeten thermoelektrischen Materials darauf zu achten, neben der Optimierung des zT -Wertes auch die thermische Leitfähigkeit anzupassen, um bereits bei der Materialvorbereitung eine thermische Impedanzanpassung des Bauteils zu ermöglichen.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

8.1. Zusammenfassung

Vollständig gedruckte thermoelektrische Generatoren mit hocheffizienten druckbaren thermoelektrischen Materialien haben das Potenzial eine kostengünstige und skalierbare technische Lösung für die Generation elektrischer Energie aus thermischer Energie in Anwendungen des Energy Harvestings, als Wearables und zur Abwärmerückgewinnung zu sein. In dieser Arbeit konnte ein weiterer Schritt im Technologietransfer aus der Forschung hin zur industriellen Anwendung unternommen, der Grundstein für eine Skalierung der Herstellungs- und Designprozesse gelegt und eine Modellierung für eine individuelle Leistungsoptimierung gedruckter TEGs entwickelt werden.

Nach einer detaillierten Darlegung der physikalisch technischen Grundlagen der Thermoelektrik und thermoelektrischen Bauteilen in Kapitel 2 wurde in Kapitel 3 der aktuelle Stand der Forschung und Technik dargestellt. Es gibt unter kristallinen Halbleitern eine Vielzahl an effizienten thermoelektrischen Materialien. Ebenso gibt es bereits einige Anwendungen von thermoelektrischen Bauteilen, wie beispielsweise Thermopaare zur Temperaturmessung oder Peltier-Elemente zur technischen Temperaturregulierung. Thermoelektrische Generatoren haben bisher nur in einigen Nischenanwendungen, hauptsächlich in Radionuklidbatterien für die Raumfahrt, Anwendung gefunden. In der Forschung konnten zum einen organische Halbleiter als auch erste anorganische Kompositmaterialien als effiziente druckbare thermoelektrische Materialien entwickelt und erste einfache Bauteile als Proof of Principle auf Laborskala gedruckt werden. In dieser Arbeit wurden nun auf dem Stand der Forschung und Technik aufbauend ein Herstellungs-, Design- und Optimierungsprozess entwickelt, um skalierbar gedruckte thermoelektrische Generatoren herzustellen, die für spezifische Anwendungen und deren Randbedingungen angepasst und optimiert werden können.

Dazu wurden in Kapitel 4 zunächst alle Materialien und Methoden beschrieben, die im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung gekommen sind und in Vorarbeiten am LTI entwickelt wurden. Dies waren aus dem Bereich der organischen und hybriden thermoelektrischen Materialien eine p-Typ Drucktinte aus PEDOT Nanowires und eine n-Typ Drucktinte basierend auf TiS_2 . Um in einer zweiten Generation an Bauteilen Materialien mit deutlich höheren zT -Werten zu verwenden, wurden außerdem neu entwickelte, anorganische thermoelektrische Materialien in Form einer n-Typ Silberselenidntinte, einer n-Typ Bismutelluridntinte und einer p-Typ Bismutantimonelluridntinte eingesetzt. Die anorganischen Drucktinten-

ten können durch einen innovativen photonischen Sinterprozess nach dem Drucken aktiviert und leitfähig gemacht werden. Mit dem Siebdruckverfahren konnte zudem eine ideale Druckmethode identifiziert und angewandt werden, die mit einer hohen Schichtdicke, einer ausreichenden Druckauflösung und der Möglichkeit der Rolle-zu-Rolle Produktion alle benötigten Voraussetzungen für eine skalierte Herstellung von gedruckten TEGs mit sich bringt. Schließlich wurden die Charakterisierungsmethoden für gedruckte thermoelektrische Materialien und Generatoren vorgestellt.

Um die Funktionsweise von thermoelektrischen Kompositmaterialien genauer zu verstehen, wurden in Kapitel 5 Simulationen von heterogenen thermoelektrischen Systemen durchgeführt. Dazu wurden die Materialien als Random-Resistor-Netzwerke (RRN) mit unterschiedlichen thermoelektrischen Phasen modelliert und die effektiven thermoelektrischen Eigenschaften des Materialsystems berechnet. Dadurch konnten der Einfluss der Morphologie und von Perkolationseffekten auf die effektiven thermoelektrischen Eigenschaften untersucht werden. Zunächst wurde das Modell durch einen Vergleich mit der analytischen generalisierten Effektiv-Medium-Methode (GEMT) validiert. Dabei wurde gezeigt, dass die Mittlung über 1000 thermoelektrischer zufällig gewürfelter Netzwerke mit der GEMT übereinstimmt. Bei einer starken Binarität des Zwei-Phasen-Systems weichen die Ergebnisse der beiden Methoden für ein einzelnes Netzwerk nahe der Perkulationsgrenze stark voneinander ab, da dann kleine Fluktuationen die effektiven thermoelektrischen Eigenschaften des Materialsystems stark beeinflussen. Dies kann von der GEMT nicht abgebildet werden, da diese die Eigenschaften einzelner Netzwerke nahe der Perkulationsgrenze schlecht abbildet. In weiteren Untersuchungen mit der RRN-Methode konnte zum einen gezeigt werden, dass es auf die Morphologie des binären Zwei-Phasen-Systems ankommt, welche thermoelektrische Phase die effektiven thermoelektrischen Eigenschaften des Netzwerks dominiert. Bildet nur eine Phase einen Perkulationspfad durch das gedruckte Netzwerk, so dominiert stets diese Phase. Bilden beide Phasen einen Perkulationspfad aus, so agieren diese als elektrische Parallelschaltung und das thermoelektrische Verhalten des Systems wird durch die Phase mit der höheren elektrischen Leitfähigkeit dominiert. Bildet keine Phasen einen Perkulationspfad aus, so agieren diese als elektrische Serienschaltung und das thermoelektrische Verhalten des Systems wird durch die Phase mit der niedrigeren elektrischen Leitfähigkeit dominiert.

Bei der Entwicklung von thermoelektrischen Kompositmaterialien ist daher immer darauf zu achten, dass eine Dominanz der thermoelektrischen effizienten Phase durch einen garantierten Perkulationspfad gewährleistet ist. Dies kann durch die Komposition, insbesondere durch den Anteil an Bindemittel berücksichtigt werden.

In Kapitel 6 wurde vollständig gedruckte thermoelektrische Generatoren designt, hergestellt und charakterisiert. Es gibt zwei mögliche Bauteilarchitekturen, die mit dem Siebdruck hergestellt werden können. Zum einen sind dies planare TEGs, bei denen die TEG-Struktur durch das übereinander Drucken von thermoelektrischen, leitfähigen und isolierenden Materialien erreicht wird. Zum anderen ist eine Origami gefaltete Bauteilarchitektur möglich, bei der die thermoelektrischen Materialien in der Form eines Schachbrettmusters auf ein flexibles Substrat gedruckt werden, welches anschließend in durch einen Wickel- und Faltverfahren zu einem dreidimensionalen quaderförmigen Bauteil geformt wird. Um das Drucklayout zu designen, wurden parametrisierte Layouts durch eine selbstgeschriebene Software generiert. Durch die Parametrisierung des Layouts können später in einer skalierten Herstellung leicht die Geometrie als auch die späteren thermoelektrischen Eigenschaften des Bauteils eingestellt und optimiert werden. Gleichzeitig müssen beim Layoutdesign die Parameter so gewählt werden um Prozesslimitierungen wie bspw. der Druckauflösung zu genügen.

In Kooperation mit der otego GmbH konnten im Rahmen dieser Arbeit insgesamt 24 Origami TEGs mit PEDOT Nanowires als p-Typ und TiS_2 als n-Typ Material hergestellt und charakterisiert werden. Das beste Bauteil konnte dabei eine Ausgangsleistung von $63,4 \mu\text{W}$ bei 30 K erreichen, was einer Ausgangsleistungsdichte von $47,8 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ entspricht. Zur Demonstration eines solchen TEGs als Energy Harvester wurde ein energieautarkes Sensorsystem entwickelt und vorgestellt, welches mit einem Power-Management ausgestattet ist, einen Klimasensor ausließt und die Daten per Bluetooth Low Energy an ein Empfangsgerät aussendet.

Des Weiteren wurden Drucklayouts für Origami TEGs erstellt, die mit dem Rotationssiebdruck gedruckt und mit einer Wickelmaschine und einer Faltmaschine gefaltet wurden. Dies konnte die Skalierbarkeit des Herstellungsprozesses demonstrieren.

Um die Ausgangsleistung der Bauteile in Origami TEGs der zweiten Generation zu verbessern, wurden Bauteile mit anorganischen Kompositmaterialien hergestellt, genauer mit einer n-Typ Silberselenidtinte und einer p-Typ Bismutantimonellurid. Aufgrund der höheren Brüchigkeit der Materialien, musste das Drucklayout dabei so angepasst werden, dass kein thermoelektrisches Material in den späteren Faltlinien gedruckt wird. Die neuen Bauteile konnten eine Ausgangsleistungsdichte von $158,6 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ bei 30 K erreichen und Ausgangsleistung gegenüber den organischen Materialien mehr als verdreifachen. Schließlich wurden auch dünne, planar gedruckte TEGs hergestellt und charakterisiert, die für Anwendungen mit hohen Wärmeübergangskoeffizienten, wie beispielsweise in Wärmetauschern, einsetzbar sind.

In Kapitel 7 wurden schließlich eine Modellierung von gedruckten TEGs vorgestellt, die für das Design und die Optimierung der Drucklayouts und somit der Bauteilgeometrien und der Ausgangsleistung verwendet werden kann. Ein besonderer Fokus lag hierbei auf der Rücksichtnahme von geometrischen und prozessbedingten Einschränkungen, die gedruckte TEGs erfahren und insbesondere die Bauteildicke limitieren. Dazu wurde eine neue Formel aufgestellt und verwendet, welche die effektive Gütezahl eines Bauteils in Abhängigkeit des Füllfaktors und der thermischen Leitfähigkeit der Füllmaterials berechnet. Mit der effektiven Gütezahl und den Wärmeübergangskoeffizienten und Temperaturen von Wärmequelle und Wärmesenke konnte daraufhin die optimale Bauteildicke und die maximale Ausgangsleistung des TEGs für eine spezifische Anwendung berechnet werden. Dies konnte verwendet werden, um als ersten Designschritt die Wahl zwischen einer gefalteten und einer planaren Bauteilarchitektur zu treffen. Des Weiteren konnte das Modell genutzt werden, um die Ausgangsleistung bei einer limitierten Bauteildicke zu maximieren. Es konnte dabei gezeigt werden, dass es bei Präsenz Füllmaterials von Vorteil ist, den Füllfaktor als Freiheitsgrad zu nutzen und eine numerische Leistungsoptimierung anstatt einer thermischen Impedanzanpassung durchzuführen.

Schließlich konnte noch gezeigt werden, dass eine zusätzliche thermische Impedanzanpassung des Bauteils auch über die richtige Wahl der thermoelektrischen Materialien zu erreichen ist. Zwei thermoelektrische Materialien mit denselben zT -Werten können bei limitierter Bauteildicke unterschiedliche Ausgangsleistungen generieren, wenn deren thermische Leitfähigkeiten sich unterscheiden. Demnach ist es wichtig, bereits bei der Herstellung des thermoelektrischen Materials das Anwendungsszenario und die benötigte Bauteilgeometrie des TEGs zu kennen und die benötigte thermische Leitfähigkeit zu bestimmen. So kann neben der Optimierung des zT -Wertes auch die thermische Leitfähigkeit des Materials optimiert werden.

8.2. Ausblick

Die in dieser Arbeit erarbeiteten Ergebnisse können sowohl wissenschaftlich als auch wirtschaftlich verwertet und durch weitere wissenschaftliche Arbeiten ergänzt werden.

Die Modellierung thermoelektrischer Kompositmaterialien aus Kapitel 5 kann beispielsweise zur Simulation thermoelektrischer Baumaterialien verwendet werden. Hierbei könnten zukünftig thermoelektrische Materialien mit Träger- oder Isolationsmaterialien vermischt werden, um diese für die Temperaturregulierung von Gebäuden zu verwenden. Die thermoelektrischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften des Materials könnten dabei durch die richtige Einstellung des Perkulationsverhaltens kontrolliert werden. Des Weiteren kann die Modellierung des Perkulationsverhalten der Entwicklung neuer, verbesserter, druckbarer thermoelektrischer Materialien dienen, sei es für eine Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften, der Druckbarkeit oder der mechanischen Eigenschaften wie Flexibilität und Dehnbarkeit. Das Modell kann zudem erweitert werden, um weitere Untersuchungen mit dreidimensionalen Mehr-Phasen-Systemen, Interface-Effekten und Modulation Doping durchzuführen. Neu entwickelte thermoelektrische Drucktinten können dann mit den hier vorgestellten Methoden zu Origami TEGs oder planaren TEGs aus Kapitel 6 verarbeitet werden.

Die flächendeckende Entwicklung und Installation von TEGs als Energy Harvester, für Wearables oder zur Abwärmerückgewinnung erfordert eine schnelle und einfache Methode, für jeden spezifischen Anwendungsfall ein angepasstes Bauteil herzustellen. Additive Fertigungstechniken, wie der in dieser Arbeit vorgestellte Flachbett- und Rotationssiebdruck, in Kombination mit der leichten individuellen Anpassung der Drucklayouts, bieten hierbei eine gute und kostengünstige Möglichkeit schnell spezial angefertigte TEGs für den Massenmarkt herzustellen.

Für eine Integration des Designprozesses in eine großskalige Produktion gedruckter TEGs, muss das Layoutdesign automatisiert werden. Dafür kann die Designsoftware aus Kapitel 6 mit dem Simulationsmodell aus Kapitel 7 kombiniert werden. Das Simulationsmodell kann dabei mit einer beliebigen Genauigkeit, bis hin zu einem vollständigen digitalen Zwilling eines TEGs, weiterentwickelt werden. Die kombinierte Software könnte somit direkt aus den Randbedingungen wie den verfügbaren Temperaturen, den Wärmeübergangskoeffizienten der Wärmequelle und -senke sowie deren geometrischen Bedingungen die erwarteten thermoelektrischen Eigenschaften des Bauteils und die dazugehörigen optimalen Layoutparameter berechnen und direkt das benötigte Drucklayout generieren. Je nach Anwendung und Fokus kann der gedruckte TEG dann entweder auf die Ausgangsleistung, der Wirkungsgrad, die Kosten pro Watt (€/W), die Stromgestehungskosten (€/kWh) oder eine Kombination dieser Faktoren hin optimiert werden. Die Berechnung der Layoutparameter kann dann durch ein numerisches Optimierungsverfahren, wie beispielsweise einen genetischen Algorithmus oder ein trainiertes neuronales Netzwerk, übernommen werden.

Das gleiche Verfahren könnte auch auf alternative Geometrien, wie radiale gedruckte TEGs für zylindrische Oberflächen, wie bspw. Rohre in einem Rohr-Bündel-Wärmetauscher, übertragen werden. Die so neu hergestellten thermoelektrischen Bauteile könnten somit als Generator, oder aber auch als Kühlung oder Heizung mit regenerativem Strom in der Sektorenkopplung angewendet werden. Die in dieser Arbeit vorgestellten planaren TEGs können in weiterführenden Arbeiten an Wärmetauscher angepasst und in diese integriert werden.

Anhang A

Gleichungsherleitungen

Im Sinne der Vollständigkeit und Nachvollziehbarkeit werden in diesem Anhang die ausführlichen Herleitungen der Gleichungen 2.131 und 2.132 sowie der Gleichungen 7.7 und 7.8 dargestellt.

A.1. Herleitung des Ausdrucks für $(T_s - T_a)/(T_h - T_c)$ aus Gleichung 2.131

Gleichung 2.131 entspricht Gleichung 15 aus Ref. [20]. An dieser Stelle soll eine ausführliche Herleitung der Gleichung dargeboten werden, um die Originalpublikation zu ergänzen. Siehe hierzu auch die Supplementary Information von Ref. [19].

Aus Gleichung S16 der Supplementary Information von Ref. [19] erhält man einen Ausdruck für

$$\frac{(T_h - T_c)}{(T_s - T_a)} = \frac{l}{(l + \kappa\beta\Sigma\Psi)} \quad (\text{A.1})$$

und somit

$$\frac{(T_s - T_a)}{(T_h - T_c)} = \frac{(l + \kappa\beta\Sigma\Psi)}{l}, \quad (\text{A.2})$$

wobei $\beta\Sigma\Psi$ gemäß Gleichung 2.127 definiert ist. Es kann für $l = l_{\text{opt}}$ aus Gleichung 2.128 eingesetzt werden und man erhält:

$$\frac{(T_s - T_a)}{(T_h - T_c)} = \frac{\kappa \frac{k_h^{-1}(T_h + (2m-1)T_c) + k_c^{-1}((2m-1)T_h + T_c)}{T_h + T_c} + \kappa\beta\Sigma\Psi}{\kappa \frac{k_h^{-1}(T_h + (2m-1)T_c) + k_c^{-1}((2m-1)T_h + T_c)}{T_h + T_c}} \quad (\text{A.3})$$

und

$$\frac{(T_s - T_a)}{(T_h - T_c)} = \frac{k_h^{-1}(T_h + (2m-1)T_c) + k_c^{-1}((2m-1)T_h + T_c) + \beta\Sigma\Psi(T_h + T_c)}{k_h^{-1}(T_h + (2m-1)T_c) + k_c^{-1}((2m-1)T_h + T_c)}. \quad (\text{A.4})$$

Durch Umstellung von Gleichung 2.129 erhält man zudem

$$Z = \frac{2(m^2 - 1)}{T_h + T_c} = \frac{2(m+1)(m-1)}{T_h + T_c} \quad (\text{A.5})$$

und

$$\frac{Z}{2(m+1)} = \frac{(m-1)}{T_h + T_c}. \quad (\text{A.6})$$

Außerdem kann $\beta\Sigma_\Psi$ aus Gleichung 2.127 mit

$$\beta\Sigma_\Psi = \left(1 + \frac{Z}{2(1+m)^2} ((2m+1)T_h + T_c)\right) k_h^{-1} + \left(1 + \frac{Z}{2(1+m)^2} ((2m+1)T_c + T_h)\right) k_c^{-1} \quad (\text{A.7})$$

zu

$$\beta\Sigma_\Psi = k_h^{-1} + k_c^{-1} + \frac{Z}{2(1+m)^2} ((2m+1)T_h + T_c) k_h^{-1} + \frac{Z}{2(1+m)^2} ((2m+1)T_c + T_h) k_c^{-1} \quad (\text{A.8})$$

umgeformt werden. Durch Einsetzen von Gleichung A.6 in Gleichung A.8 erhält man

$$\beta\Sigma_\Psi = k_h^{-1} + k_c^{-1} + \frac{(m-1)}{(1+m)(T_h + T_c)} ((2m+1)T_h + T_c) k_h^{-1} + \frac{(m-1)}{(1+m)(T_h + T_c)} ((2m+1)T_c + T_h) k_c^{-1} \quad (\text{A.9})$$

und

$$\beta\Sigma_\Psi (T_h + T_c) = (T_h + T_c) (k_h^{-1} + k_c^{-1}) + \frac{(m-1)}{(1+m)} ((2m+1)T_h + T_c) k_h^{-1} + \frac{(m-1)}{(1+m)} ((2m+1)T_c + T_h) k_c^{-1}. \quad (\text{A.10})$$

Setzt man nun Gleichung A.10 in den Zähler N von Gleichung A.4 ein, kann dieser wie folgt vereinfacht werden:

$$N = k_h^{-1} (T_h + (2m-1)T_c) + k_c^{-1} ((2m-1)T_h + T_c) + \beta\Sigma_\Psi (T_h + T_c) \quad (\text{A.11})$$

$$\begin{aligned} N = & k_h^{-1} (T_h + (2m-1)T_c) \\ & + k_c^{-1} ((2m-1)T_h + T_c) \\ & + (T_h + T_c) (k_h^{-1} + k_c^{-1}) \\ & + \frac{(m-1)}{(1+m)} ((2m+1)T_h + T_c) k_h^{-1} \\ & + \frac{(m-1)}{(1+m)} ((2m+1)T_c + T_h) k_c^{-1} \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Die Umsortierung der Terme ergibt

$$\begin{aligned}
N &= \left(2 + \frac{(m-1)}{(1+m)}(2m+1)\right) k_h^{-1} T_h \\
&+ \left((2m-1) + 1 + \frac{(m-1)}{(1+m)}\right) k_h^{-1} T_c \\
&+ \left((2m-1) + 1 + \frac{(m-1)}{(1+m)}\right) k_c^{-1} T_h \\
&+ \left(2 + \frac{(m-1)}{(1+m)}(2m+1)\right) k_c^{-1} T_c
\end{aligned} \tag{A.13}$$

weitere Vereinfachungen ergeben

$$\begin{aligned}
N &= \frac{1}{(1+m)} \left((2m-1)(1+m) + \frac{2}{(1+m)} \right) k_h^{-1} T_h \\
&+ \frac{1}{(1+m)} \left((2m-1)(1+m) + \frac{2m}{(1+m)} \right) k_h^{-1} T_c \\
&+ \frac{1}{(1+m)} \left((2m-1)(1+m) + \frac{2m}{(1+m)} \right) k_c^{-1} T_h \\
&+ \frac{1}{(1+m)} \left((2m-1)(1+m) + \frac{2}{(1+m)} \right) k_c^{-1} T_c
\end{aligned} \tag{A.14}$$

und schließlich

$$N = \frac{1}{(1+m)} \left((2m-1)(1+m) (k_h^{-1} + k_c^{-1}) (T_h + T_c) + 2 (k_h^{-1} (T_h + mT_c) + k_c^{-1} (mT_h + T_c)) \right). \tag{A.15}$$

Re-substituieren des Zählers N in Gleichung A.4 ergibt die finale Form von Gleichung 2.131

$$\frac{T_s - T_a}{T_h - T_c} = \frac{(2m-1)(1+m) \Sigma_{\Psi} (T_h + T_c) + 2 (k_h^{-1} (T_h + mT_c) + k_c^{-1} (mT_h + T_c))}{(1+m) (k_h^{-1} (T_h + (2m-1) T_c) + k_c^{-1} ((2m-1) T_h + T_c))}. \tag{A.16}$$

A.2. Herleitung des Ausdrucks für T_a/T_s aus Gleichung 2.132

Gleichung 2.131 entspricht Gleichung 17 aus Ref. [20]. An dieser Stelle soll eine ausführliche Herleitung der Gleichung dargeboten werden, um die Originalpublikation zu ergänzen.

Für diese Herleitung kann von den Gleichungen 2.123 und 2.124

$$\dot{q}_h := k_h (T_s - T_h) = \frac{\kappa}{l} \left(1 + \frac{Z}{2(1+m)^2} ((2m+1) T_h + T_c) \right) (T_h - T_c) \tag{A.17}$$

und

$$\dot{q}_c := k_c (T_c - T_a) = \frac{\kappa}{l} \left(1 + \frac{Z}{2(1+m)^2} ((2m+1) T_c + T_h) \right) (T_h - T_c) \tag{A.18}$$

ausgegangen werden. Umformungen ergeben

$$T_s = k_h^{-1} \frac{\kappa}{l} \left(1 + \frac{Z}{2(1+m)^2} ((2m+1) T_h + T_c) \right) (T_h - T_c) + T_h \quad (\text{A.19})$$

und

$$T_a = k_c^{-1} \frac{\kappa}{l} \left(1 + \frac{Z}{2(1+m)^2} ((2m+1) T_c + T_h) \right) (T_c - T_h) + T_c. \quad (\text{A.20})$$

Das Teilen von Gleichung A.20 durch Gleichung A.19 ergibt schließlich

$$\frac{T_a}{T_s} = \frac{k_c^{-1} \frac{\kappa}{l} \left(1 + \frac{Z}{2(1+m)^2} ((2m+1) T_c + T_h) \right) (T_c - T_h) + T_c}{k_h^{-1} \frac{\kappa}{l} \left(1 + \frac{Z}{2(1+m)^2} ((2m+1) T_h + T_c) \right) (T_h - T_c) + T_h}. \quad (\text{A.21})$$

Durch Einsetzen von Gleichung A.6 in Gleichung A.21 erhält man

$$\frac{T_a}{T_s} = \frac{k_c^{-1} \frac{\kappa}{l} \left(1 + \frac{(m-1)}{(1+m)(T_h+T_c)} ((2m+1) T_c + T_h) \right) (T_c - T_h) + T_c}{k_h^{-1} \frac{\kappa}{l} \left(1 + \frac{(m-1)}{(1+m)(T_h+T_c)} ((2m+1) T_h + T_c) \right) (T_h - T_c) + T_h}, \quad (\text{A.22})$$

dann

$$\frac{T_a}{T_s} = \frac{k_c^{-1} \frac{\kappa}{l} ((1+m)(T_h+T_c) + (m-1)((2m+1)T_c+T_h))(T_c-T_h) + T_c(1+m)(T_h+T_c)}{k_h^{-1} \frac{\kappa}{l} ((1+m)(T_h+T_c) + (m-1)((2m+1)T_h+T_c))(T_h-T_c) + T_h(1+m)(T_h+T_c)} \quad (\text{A.23})$$

und schließlich

$$\frac{T_a}{T_s} = \frac{k_c^{-1} ((1+m)(T_h+T_c) + (m-1)((2m+1)T_c+T_h))(T_c-T_h) + T_c(1+m)(T_h+T_c) \frac{l}{\kappa}}{k_h^{-1} ((1+m)(T_h+T_c) + (m-1)((2m+1)T_h+T_c))(T_h-T_c) + T_h(1+m)(T_h+T_c) \frac{l}{\kappa}}. \quad (\text{A.24})$$

Betrachtet man nur den Zähler N von Gleichung A.24 so erhält man

$$N = k_c^{-1} ((1+m)(T_h+T_c) + (m-1)((2m+1)T_c+T_h))(T_c-T_h) + T_c(1+m)(T_h+T_c) \frac{l}{\kappa}. \quad (\text{A.25})$$

Nun kann man $l = l_{\text{opt}}$ aus Gleichung 2.128 einsetzen und man erhält

$$N = k_c^{-1} ((1+m)(T_h+T_c) + (m-1)((2m+1)T_c+T_h))(T_c-T_h) + T_c(1+m)(T_h+T_c) \frac{k_h^{-1}(T_h+(2m-1)T_c) + k_c^{-1}((2m-1)T_h+T_c)}{\kappa(T_h+T_c)}, \quad (\text{A.26})$$

was zu

$$N = k_c^{-1} (2mT_h + 2m^2T_c)(T_c - T_h) + T_c(1+m) \left(k_h^{-1} (T_h + (2m-1)T_c) + k_c^{-1} ((2m-1)T_h + T_c) \right), \quad (\text{A.27})$$

und

$$N = k_c^{-1} (2m(T_h + mT_c))(T_c - T_h) + T_c(1+m)(k_h^{-1}(T_h + (2m-1)T_c) + k_c^{-1}((2m-1)T_h + T_c)) \quad (\text{A.28})$$

vereinfacht werden kann. Eine finale Umsortierung der Terme ergibt

$$N = \left\{ k_c^{-1} (2m(T_h + mT_c)) + (1+m) \left(k_h^{-1} (T_h + (2m-1)T_c) + k_c^{-1} ((2m-1)T_h + T_c) \right) \right\} T_c - k_c^{-1} (2m(T_h + mT_c)) T_h. \quad (\text{A.29})$$

Der Nenner von Gleichung A.24 kann auf identische Weise in die gleiche Form wie Gleichung A.29 gebracht werden, wodurch man die finale Gleichung

$$\frac{T_a}{T_s} = \frac{\left(k_c^{-1} (2m(T_h + mT_c)) + (1+m) \left\{ k_h^{-1} (T_c + (2m-1)T_c) + k_c^{-1} ((2m-1)T_h + T_c) \right\} \right) T_c - k_c^{-1} (2m(T_h + mT_c)) T_h}{\left(k_h^{-1} (2m(T_h + mT_c)) + (1+m) \left\{ k_h^{-1} (T_c + (2m-1)T_c) + k_c^{-1} ((2m-1)T_h + T_c) \right\} \right) T_h - k_h^{-1} (2m(T_h + mT_c)) T_c} \quad (\text{A.30})$$

erhält.

A.3. Herleitung der geometrischen Bedingung und der maximalen effektiven Gütezahl Z_{\max} aus den Gleichungen 7.7 und 7.8

Die Berechnung der maximalen effektiven Gütezahl Z_{\max} eines TEGs bzw. Thermopaars aus Gleichung 7.8 bezüglich der Geometrie der Thermoelemente kann ausgehend von Gleichung 2.102

$$Z = \frac{\alpha^2}{KR} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{KR} \quad (\text{A.31})$$

begonnen werden [40, 52]. α_p und α_n sind geometrieunabhängige Materialeigenschaften und nicht über die Geometrie der Thermoelemente optimierbar. Eine Maximierung der effektiven Gütezahl Z bedeutet also eine Minimierung des Nenners KR von Gleichung A.31:

$$Z_{\max} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{(KR)_{\min}}. \quad (\text{A.32})$$

Der Widerstand R des Bauteils ergibt sich aus

$$R = \frac{1}{\sigma_p} \cdot \frac{l_p}{A_p} + \frac{1}{\sigma_n} \cdot \frac{l_n}{A_n} \quad (\text{A.33})$$

und der thermische Leitwert K kann mit

$$K = \kappa_p \cdot \frac{A_p}{l_p} + \kappa_n \cdot \frac{A_n}{l_n} + \kappa_{\text{filler}} \cdot \frac{A_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}}} \quad (\text{A.34})$$

beschrieben werden. Das Produkt

$$RK = \left(\frac{1}{\sigma_p} \cdot \frac{l_p}{A_p} + \frac{1}{\sigma_n} \cdot \frac{l_n}{A_n} \right) \left(\kappa_p \cdot \frac{A_p}{l_p} + \kappa_n \cdot \frac{A_n}{l_n} + \kappa_{\text{filler}} \cdot \frac{A_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}}} \right) \quad (\text{A.35})$$

kann durch Einsetzen von Gleichung 7.4

$$A_{\text{filler}} = \frac{A_n + A_p}{F} (1 - F) \quad (\text{A.36})$$

zu

$$KR = \left(\frac{1}{\sigma_p} \cdot \frac{l_p}{A_p} + \frac{1}{\sigma_n} \cdot \frac{l_n}{A_n} \right) \left(\kappa_p \cdot \frac{A_p}{l_p} + \kappa_n \cdot \frac{A_n}{l_n} + \frac{\kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}}} \cdot \frac{A_n + A_p}{F} (1 - F) \right) \quad (\text{A.37})$$

umgeformt werden. Eine Expansion der Terme liefert

$$\begin{aligned} KR = & \frac{\kappa_n}{\sigma_n} + \frac{\kappa_p}{\sigma_n} \cdot \frac{l_n A_p}{l_p A_n} + \frac{l_n \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_n} \cdot \frac{1 - F}{F} + \frac{A_p}{A_n} \cdot \frac{l_n \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_n} \cdot \frac{1 - F}{F} \\ & + \frac{\kappa_n}{\sigma_p} \cdot \frac{l_p A_n}{l_n A_p} + \frac{\kappa_p}{\sigma_p} + \frac{A_n}{A_p} \cdot \frac{l_p \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_p} \cdot \frac{1 - F}{F} + \frac{l_p \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_p} \cdot \frac{1 - F}{F}, \end{aligned} \quad (\text{A.38})$$

was in die Form

$$\begin{aligned} KR = & \frac{\kappa_n}{\sigma_n} + \frac{l_n \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_n} \cdot \frac{1 - F}{F} + \left(\frac{\kappa_p}{\sigma_n} + \frac{l_p \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_n} \cdot \frac{1 - F}{F} \right) \cdot \frac{l_n A_p}{l_p A_n} \\ & + \frac{\kappa_p}{\sigma_p} + \frac{l_p \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_p} \cdot \frac{1 - F}{F} + \left(\frac{\kappa_n}{\sigma_p} + \frac{l_n \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_p} \cdot \frac{1 - F}{F} \right) \cdot \frac{l_p A_n}{l_n A_p} \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

gebracht werden kann. Definiert man nun

$$x := \frac{l_p A_n}{l_n A_p} \quad (\text{A.40})$$

so kann das Produkt KR durch die Gleichung

$$KR = C_0 + C_1 \cdot \frac{1}{x} + C_2 \cdot x \quad (\text{A.41})$$

mit den Koeffizienten

$$C_0 = \frac{\kappa_n}{\sigma_n} + \frac{l_n \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_n} \cdot \frac{1 - F}{F} + \frac{\kappa_p}{\sigma_p} + \frac{l_p \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_p} \cdot \frac{1 - F}{F}, \quad (\text{A.42})$$

$$C_1 = \frac{\kappa_p}{\sigma_n} + \frac{l_p \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_n} \cdot \frac{1 - F}{F}, \quad (\text{A.43})$$

$$C_2 = \frac{\kappa_n}{\sigma_p} + \frac{l_n \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_p} \cdot \frac{1 - F}{F} \quad (\text{A.44})$$

ausgedrückt werden. Zur Minimierung von KR hinsichtlich x gilt für die Ableitung

$$\frac{\partial (KR)}{\partial x} = C_0 + C_1 \cdot \frac{1}{x} + C_2 \cdot x \stackrel{!}{=} 0 \quad (\text{A.45})$$

was für $x > 0$ ergibt:

$$\xrightarrow{x > 0} x = \sqrt{\frac{C_1}{C_2}}. \quad (\text{A.46})$$

Mit dem Re-substituieren von x , C_1 und C_2 erhält man die geometrische Bedingung zur Maximierung von Z :

$$\frac{l_p A_n}{l_n A_p} = \sqrt{\frac{\frac{\kappa_p}{\sigma_n} + \frac{l_p \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_n} \cdot \frac{1-F}{F}}{\frac{\kappa_n}{\sigma_p} + \frac{l_n \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_p} \cdot \frac{1-F}{F}}} \quad (\text{A.47})$$

Durch Einsetzen von Gleichung A.47 in Gleichung A.39 kann das Minimum $(KR)_{\min}$ über die Schritte:

$$\begin{aligned} (KR)_{\min} &= \frac{\kappa_n}{\sigma_n} + \frac{l_n \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_n} \cdot \frac{1-F}{F} \quad (\text{A.48}) \\ &+ \left(\frac{\kappa_p}{\sigma_n} + \frac{l_p \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_n} \cdot \frac{1-F}{F} \right) \cdot \sqrt{\frac{\frac{\kappa_p}{\sigma_n} + \frac{l_p \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_n} \cdot \frac{1-F}{F}}{\frac{\kappa_n}{\sigma_p} + \frac{l_n \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_p} \cdot \frac{1-F}{F}}} \\ &+ \left(\frac{\kappa_n}{\sigma_p} + \frac{l_n \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_p} \cdot \frac{1-F}{F} \right) \cdot \sqrt{\frac{\frac{\kappa_p}{\sigma_n} + \frac{l_p \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_n} \cdot \frac{1-F}{F}}{\frac{\kappa_n}{\sigma_p} + \frac{l_n \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_p} \cdot \frac{1-F}{F}}}, \\ &+ \frac{\kappa_p}{\sigma_p} + \frac{l_p \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_p} \cdot \frac{1-F}{F} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (KR)_{\min} &= \frac{\kappa_n}{\sigma_n} + \frac{l_n \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_n} \cdot \frac{1-F}{F} \quad (\text{A.49}) \\ &+ 2 \sqrt{\left(\frac{\kappa_p}{\sigma_n} + \frac{l_p \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_n} \cdot \frac{1-F}{F} \right) \cdot \left(\frac{\kappa_n}{\sigma_p} + \frac{l_n \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_p} \cdot \frac{1-F}{F} \right)}, \\ &+ \frac{\kappa_p}{\sigma_p} + \frac{l_p \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_p} \cdot \frac{1-F}{F} \end{aligned}$$

und

$$(KR)_{\min} = \left(\sqrt{\frac{\kappa_n}{\sigma_n} + \frac{l_n \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_n} \cdot \frac{1-F}{F}} + \sqrt{\frac{\kappa_p}{\sigma_p} + \frac{l_p \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_p} \cdot \frac{1-F}{F}} \right)^2 \quad (\text{A.50})$$

berechnet werden. Somit ergibt sich durch Einsetzen in Gleichung A.32 final für die maximale effektive thermoelektrische Gütezahl

$$Z_{\max} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{\left(\sqrt{\frac{\kappa_n}{\sigma_n} + \frac{l_n \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_n} \cdot \frac{1-F}{F}} + \sqrt{\frac{\kappa_p}{\sigma_p} + \frac{l_p \kappa_{\text{filler}}}{l_{\text{filler}} \sigma_p} \cdot \frac{1-F}{F}} \right)^2} \quad (\text{A.51})$$

Anhang B

Drucksiebschablonen für Origami TEGs

Dieser Anhang beinhaltet die Drucksiebschablonen für den Rotationssiebdruck mit organischen und hybriden thermoelektrischen Materialien und den Flachbettsiebdruck mit anorganischen thermoelektrischen Kompositmaterialien für Origami TEGs aus Kapitel 6.

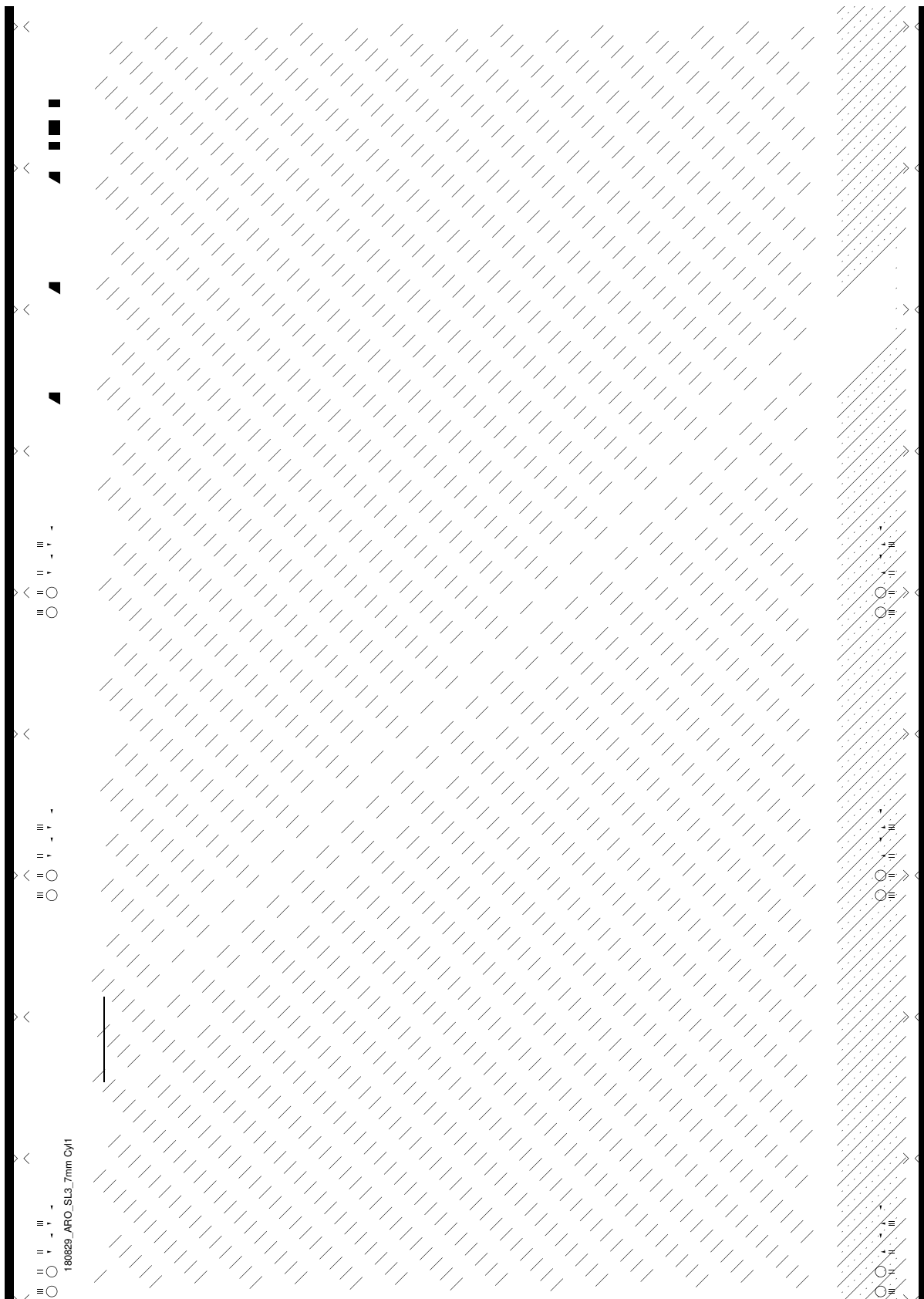


Abbildung B.1.: Drucksiebschablone für Rastermarkierungen für die Herstellung eines Origami TEGs mit Rotationssiebdruck.

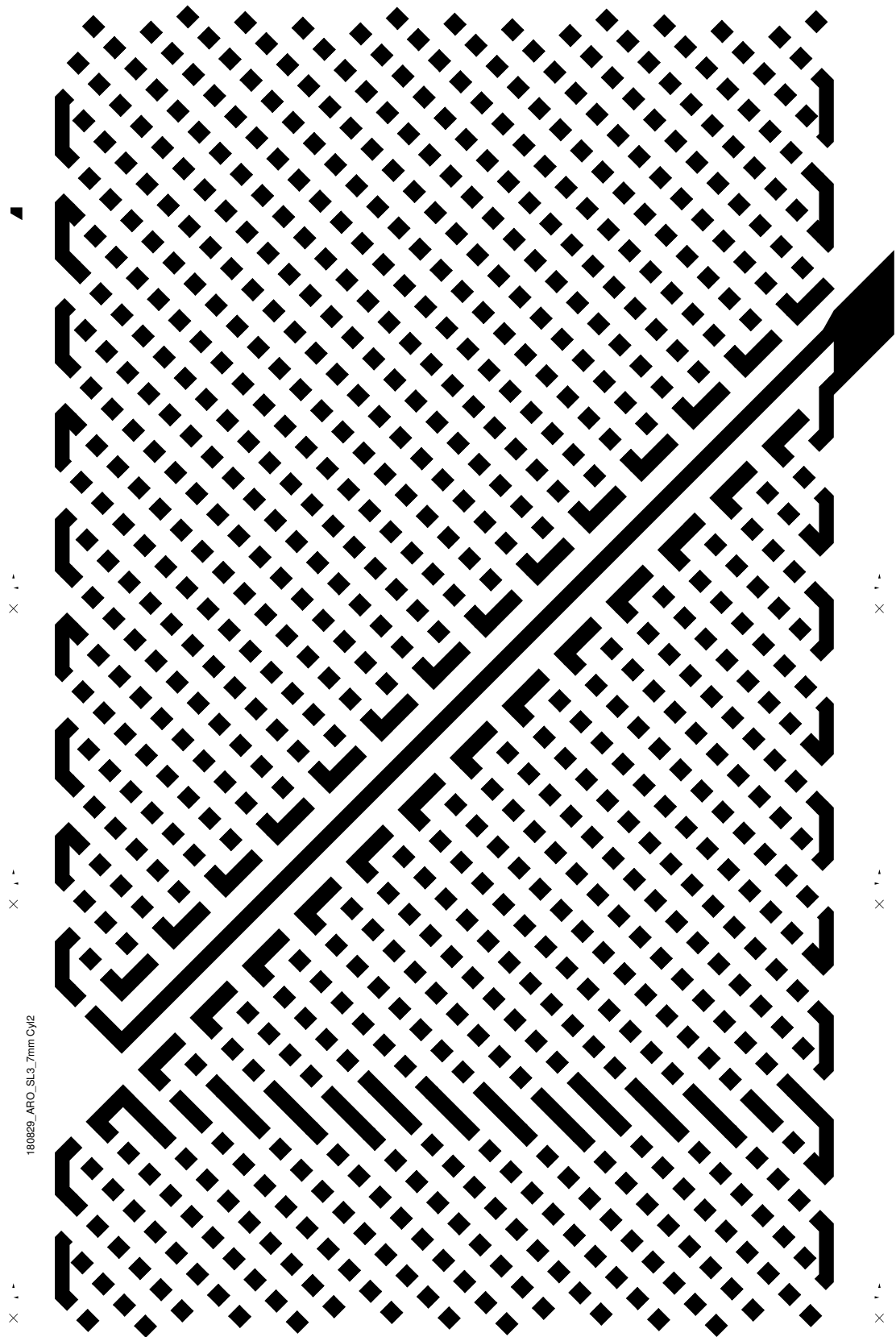


Abbildung B.2.: Drucksiebschablone für das p-Typ Material für die Herstellung eines Origami TEGs mit Rotationssiebdruck.

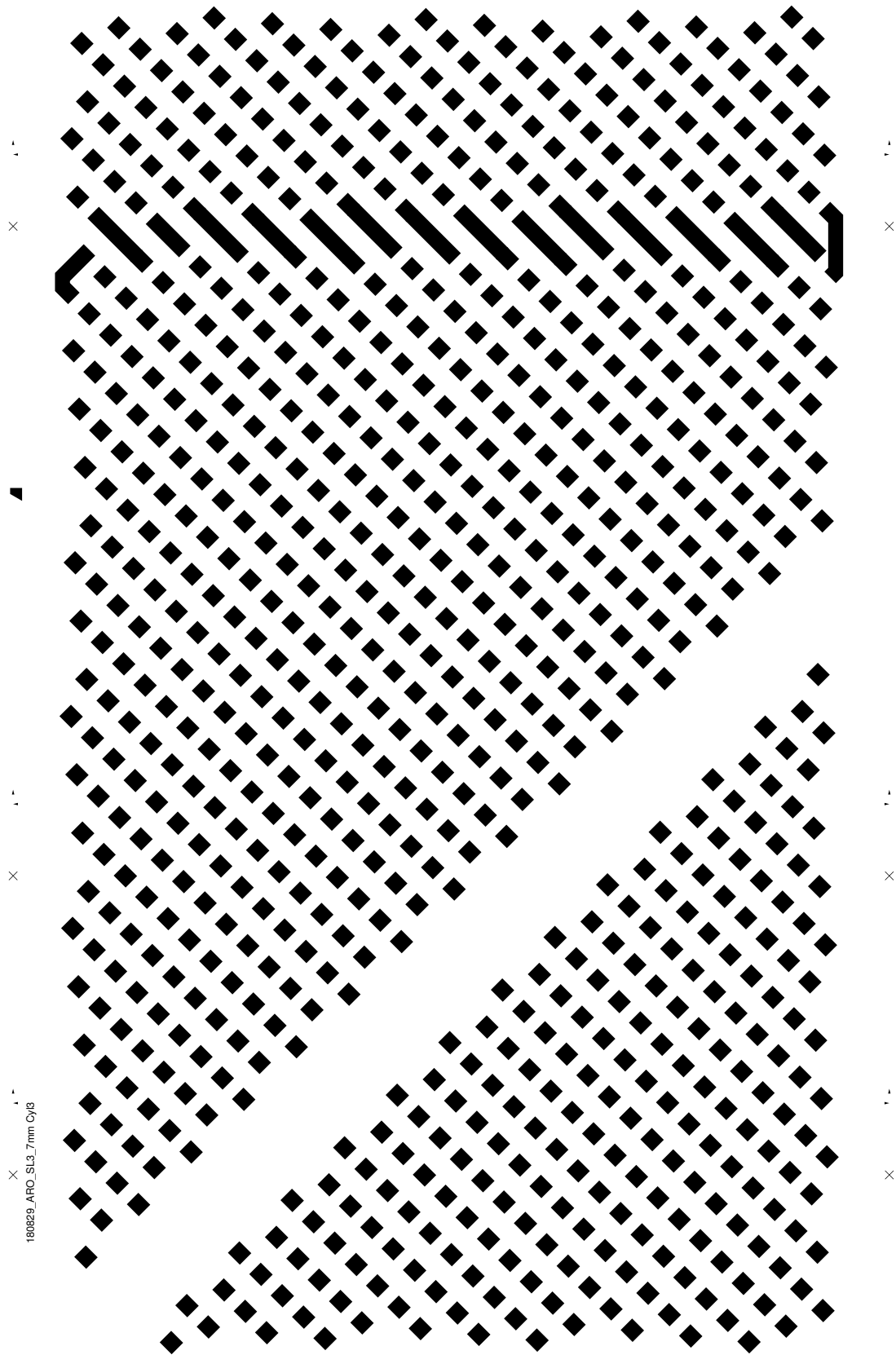


Abbildung B.3.: Drucksiebschablone für das n-Typ Material für die Herstellung eines Origami TEGs mit Rotationssiebdruck.

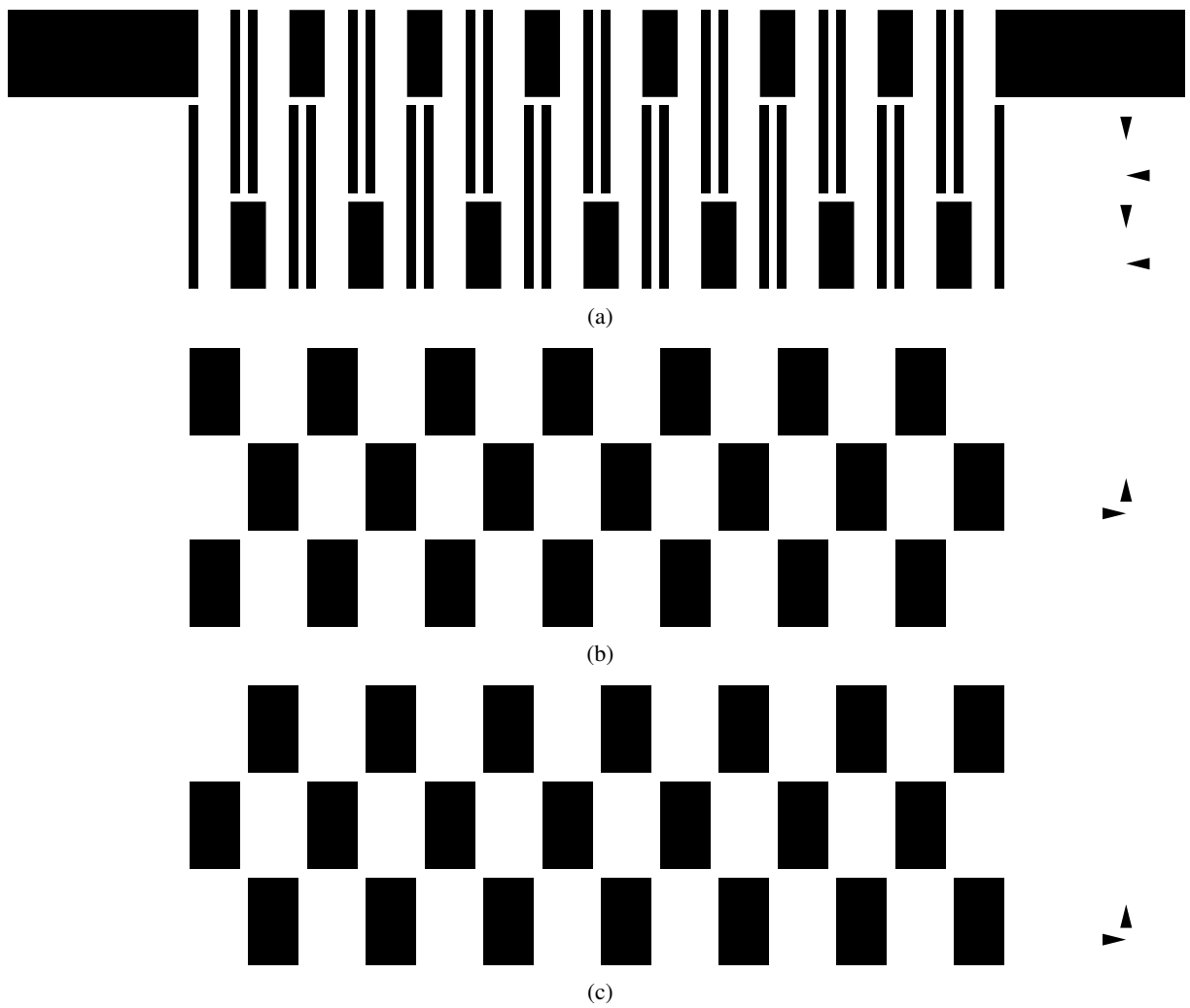


Abbildung B.4.: Drucksiebschablonen für die Herstellung eines Origami TEGs mit anorganischen Kompositmaterialien bestehend aus (a) Metallischen Kontakten (b) n-Typ Elementen (c) p-Typ Elementen.

Literaturverzeichnis

- [1] United Nations. The Sustainable Development Goals Report. 2022.
- [2] Dolf Gielen, Francisco Boshell, Deger Saygin, Morgan D. Bazilian, Nicholas Wagner, und Ricardo Gorini. The role of renewable energy in the global energy transformation. *Energy Strategy Reviews*, 24:38–50, 2019.
- [3] Md. Mustafizur Rahman, Abayomi Olufemi Oni, Eskinder Gemechu, und Amit Kumar. Assessment of energy storage technologies: A review. *Energy Conversion and Management*, 223:113295, 2020.
- [4] Jannik Burre, Dominik Bongartz, Luisa Brée, Kosan Roh, und Alexander Mitsos. Power-to-X: Between Electricity Storage, e-Production, and Demand Side Management. *Chemie Ingenieur Technik*, 92(1-2):74–84, 2020.
- [5] Clemens Forman, Ibrahim Kolawole Muritala, Robert Pardemann, und Bernd Meyer. Estimating the global waste heat potential. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57:1568–1579, may 2016.
- [6] Markus Blesl, Kai Hufendiek, und Peter Radgen. *Abwärmopotientiale in der Industrie*. Beuth Verlag GmbH, 2022.
- [7] Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE). Energy-Charts. https://www.energy-charts.info/charts/energy_pie/chart.htm?l=de&c=DE&year=2015&interval=year. Abrufdatum: 18.03.2023.
- [8] H. Julian Goldsmid. *Introduction to Thermoelectricity*, Band 121. Springer, 2016.
- [9] Thomas Johann Seebeck. Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz. *Reports of the Royal*, 1822-1825.
- [10] Jian He und Terry M. Tritt. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward. *Science*, 357(6358):eaak9997, 2017.
- [11] Nesrine Jaziri, Ayda Boughamoura, Jens Müller, Brahim Mezghani, Fares Tounsi, und Mohamed Ismail. A comprehensive review of Thermoelectric Generators: Technologies and common applications. *Energy Reports*, 6:264–287, 2020. SI:Energy Storage - driving towards a clean energy future.

- [12] Daniel Champier. Thermoelectric generators: A review of applications. *Energy Conversion and Management*, 140:167–181, 2017.
- [13] Matthew Burton, Geraint Howells, Jonathan Atoyo, und Matthew Carnie. Printed Thermoelectrics. *Advanced Materials*, 34(18):2108183, 2022.
- [14] Matthew R. Burton, Shahin Mehraban, David Beynon, James McGettrick, Trystan Watson, Nicholas P. Lavery, und Matthew J. Carnie. 3D Printed SnSe Thermoelectric Generators with High Figure of Merit. *Advanced Energy Materials*, 9(26):1900201, 2019.
- [15] Md Sharafat Hossain, Tianzhi Li, Yang Yu, Jason Yong, Je-Hyeong Bahk, und Efstratios Skafidas. Recent advances in printable thermoelectric devices: materials, printing techniques, and applications. *RSC Advances*, 10(14):8421–8434, 2020.
- [16] Boris Russ, Anne Glaudell, Jeffrey J. Urban, Michael L. Chabinyk, und Rachel A. Segalman. Organic thermoelectric materials for energy harvesting and temperature control. *Nature Reviews Materials*, 1(10):1–14, 2016.
- [17] Olga Bubnova, Zia Ullah, Abdellah Malti, Slawomir Braun, Mats Fahlman, Magnus Berggren, und Xavier Crispin. Optimization of the Thermoelectric Figure of Merit in the Conducting Polymer Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene). *Nature Materials*, 10:429–33, 06 2011.
- [18] Avishek Sarbajna, Andres Georg Rösch, Leonard Franke, Uli Lemmer, und Md Mofasser Mallick. Inorganic-Based Printed Thermoelectric Materials and Devices. *Advanced Engineering Materials*, 25(2):2200980, 2023.
- [19] Kazuaki Yazawa und Ali Shakouri. Cost-Efficiency Trade-off and the Design of Thermoelectric Power Generators. *Environmental Science and Technology*, 45(17):7548–7553, 2011.
- [20] Kazuaki Yazawa und Ali Shakouri. Optimization of power and efficiency of thermoelectric devices with asymmetric thermal contacts. *Journal of Applied Physics*, 111(2):1–6, 2012.
- [21] Y. Apertet, H. Ouerdane, O. Glavatskaya, C. Goupil, und P. Lecoeur. Optimal working conditions for thermoelectric generators with realistic thermal coupling. *EPL*, 97(2):1–6, 2012.
- [22] J. Yang. Potential applications of thermoelectric waste heat recovery in the automotive industry. In *ICT 2005. 24th International Conference on Thermoelectrics, 2005.*, Seite 170–174, 2005.
- [23] Shannon K. Yee, Saniya LeBlanc, Kenneth E. Goodson, und Chris Dames. \$ per W metrics for thermoelectric power generation: beyond ZT. *Energy Environ. Sci.*, 6:2561–2571, 2013.
- [24] Tae-Sub Nam, Kwan-Young Lee, und Kyung Nam Kim. A Study on the Incentive-based Strategies for Utilization of Thermoelectric Power Plant Hot Waste Water: Focusing on the Analysis of Levelized Cost of Energy(LCOE). *Journal of Energy Engineering*, 25:29–42, 03 2016.
- [25] Shashank Priya und Daniel J. Inman. *Energy harvesting technologies*, Band 21. Springer, 2009.
- [26] Diana Enescu. Thermoelectric Energy Harvesting: Basic Principles and Applications. *Green energy advances*, 1, 2019.

- [27] Hwanjoo Park, Dongkeon Lee, Gimin Park, Sungjin Park, Salman Khan, Jiyong Kim, und Woo-chul Kim. Energy harvesting using thermoelectricity for IoT (Internet of Things) and E-skin sensors. *Journal of Physics: Energy*, 1(4):042001, 2019.
- [28] Adelson D. Dos Santos, Silvio C. de Brito, Anderson V. Martins, Filipe Figueredo Silva, und Flavio Morais. Thermoelectric Energy Harvesting on Rotation Machines for Wireless Sensor Network in Industry 4.0. In *2021 14th IEEE International Conference on Industry Applications (INDUSCON)*, Seite 694–697, 2021.
- [29] Amin Nozariasbmarz, Henry Collins, Kelvin Dsouza, Mobarak Hossain Polash, Mahshid Hosseini, Melissa Hyland, Jie Liu, Abhishek Malhotra, Francisco Matos Ortiz, Farzad Mohaddes, Viswanath Padmanabhan Ramesh, Yasaman Sargolzaeiaval, Nicholas Snouwaert, Mehmet C. Öztürk, und Daryoosh Vashae. Review of wearable thermoelectric energy harvesting: From body temperature to electronic systems. *Applied Energy*, 258:114069, 2020.
- [30] Yong Du, Jiayue Xu, Biplab Paul, und Per Eklund. Flexible thermoelectric materials and devices. *Applied Materials Today*, 12:366–388, 2018.
- [31] Yuan Wang, Lei Yang, Xiao-Lei Shi, Xun Shi, Lidong Chen, Matthew S. Dargusch, Jin Zou, und Zhi-Gang Chen. Flexible Thermoelectric Materials and Generators: Challenges and Innovations. *Advanced Materials*, 31(29):1807916, 2019.
- [32] S. E. Jo, M. K. Kim, M. S. Kim, und Y. J. Kim. Flexible thermoelectric generator for human body heat energy harvesting. *Electronics Letters*, 48:1015–1017(2), August 2012.
- [33] Andres Rösch. Design und Simulation druckbarer organischer thermoelektrischer Generatoren. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2017.
- [34] Silas M. Aslan. *Synthese von Thiophenfluiden auf Basis von BiEDOT für die gedruckte Thermoelektrik*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2019.
- [35] André Gall, Marcel Gültig, Siegfried Kettlitz, und Ulrich Lemmer. Gewickeltes und gefaltetes thermoelektrisches System und Verfahren zu dessen Herstellung. *Deutsche Patentschrift DE102012105086B4*, 2012.
- [36] Md Mofasser Mallick, Leonard Franke, Andres Georg Rösch, Mohamed Hussein, Zhongmin Long, Yolita M Eggeler, und Uli Lemmer. High-Sensitivity Flexible Thermocouple Sensor Arrays Via Printing and Photonic Curing. *Advanced Functional Materials*, Seite 2301681.
- [37] Jean Charles Athanase Peltier. *Nouvelles Expériences sur la Caloricité des Courans Électriques*. 1834.
- [38] William Thomson. 4. On a Mechanical Theory of Thermo-Electric Currents. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, 3, 1857.
- [39] Clemens Schaefer L. Bergmann. *Band 2 Elektrizität und Magnetismus*. De Gruyter, Berlin, Boston, 1986.
- [40] Christophe Goupil. *Continuum Theory and Modeling of Thermoelectric Elements*. John Wiley & Sons, 2015.

- [41] David Michael Rowe. *CRC Handbook of Thermoelectrics*. CRC Press, 2018.
- [42] Yoseph Imry und Rolf Landauer. Conductance viewed as transmission. *Reviews of Modern Physics*, 71(2):S306, 1999.
- [43] Supriyo Datta. *Lessons from Nanoelectronics*. World Scientific, 2. Auflage, 2018.
- [44] Siegfried Hunklinger. *Festkörperphysik*. De Gruyter Oldenbourg, Berlin, Boston, 2018.
- [45] Mark Lundstrom und Changwook Jeong. *Near-Equilibrium Transport*. World Scientific, 2013.
- [46] Nevill Francis Mott und Edward A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford University Press, 2012.
- [47] Stephen Dongmin Kang und G. Jeffrey Snyder. Charge-transport model for conducting polymers. *Nature Materials*, 16(2):252–257, 2017.
- [48] Md. Mofasser Mallick. *Development of High-Temperature Thermoelectric Materials*. Dissertation, Indian Institute of Technology Bombay, 2018.
- [49] Terry M. Tritt und David Weston. Measurement Techniques and Considerations for Determining Thermal Conductivity of Bulk Materials. *Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications*, Seite 187–203, 2004.
- [50] Glen A. Slack und S. Galginaitis. Thermal Conductivity and Phonon Scattering by Magnetic Impurities in CdTe. *Physical Review*, 133(1A):A253, 1964.
- [51] Ramya Gurunathan, Riley Hanus, Maxwell Dylla, Ankita Katre, und G. Jeffrey Snyder. Analytical Models of Phonon–Point–Defect Scattering. *Phys. Rev. Appl.*, 13:034011, Mar 2020.
- [52] George S. Nolas, Jeffrey Sharp, und Hiroshi Julian Goldsmid. *Thermoelectrics : Basic Principles and New Materials Developments*, Band 45 of *Springer series in materials science ; 45*. Springer, Berlin, 2001.
- [53] Hanhui Xie, Heng Wang, Yanzhong Pei, Chenguang Fu, Xiaohua Liu, G. Jeffrey Snyder, Xinbing Zhao, und Tiejun Zhu. Beneficial Contribution of Alloy Disorder to Electron and Phonon Transport in Half-Heusler Thermoelectric Materials. *Advanced Functional Materials*, 23(41):5123–5130, 2013.
- [54] Bal Krishna Agrawal. Phonon Scattering by Line Defects. *Physical Review B*, 3(6):1843, 1971.
- [55] J. M. Ziman. *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*. Oxford University Press, 1960.
- [56] Victor I. Fistul. *Some Applications of Heavily Doped Semiconductors*, Seite 317–366. Springer New York, Boston, MA, 1969.
- [57] Charles Kittel und Paul McEuen. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, 2018.
- [58] Ali Shakouri. Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials. *Annual Review of Materials Research*, 41(1):399–431, 2011.

- [59] Johannes de Boor. On the applicability of the single parabolic band model to advanced thermoelectric materials with complex band structures. *Journal of Materiomics*, 7(3):603–611, 2021.
- [60] G. Jeffrey Snyder und Eric S. Toberer. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 7(2):105–114, 2008.
- [61] Andrew F. May und G. Jeffrey Snyder. Introduction to Modeling Thermoelectric Transport at High Temperatures. In *Materials, preparation, and characterization in thermoelectrics*, Seite 207–224. CRC Press, 2017.
- [62] Hyun-Sik Kim, Zachary M. Gibbs, Yinglu Tang, Heng Wang, und G. Jeffrey Snyder. Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement. *APL Materials*, 3(4):041506, 2015.
- [63] Morrel H. Cohen, H. Fritzsche, und S. R. Ovshinsky. Simple Band Model for Amorphous Semiconducting Alloys. *Physical Review Letters*, 22(20):1065, 1969.
- [64] Xin Guan und Jianyong Ouyang. Enhancement of the Seebeck Coefficient of Organic Thermoelectric Materials via Energy Filtering of Charge Carriers. *CCS Chemistry*, 3(10):2415–2427, 2021.
- [65] G. Jeffrey Snyder. Small Thermoelectric Generators. *The Electrochemical Society Interface*, 17(3):54, 2008.
- [66] G. Patounakis, Y. W. Li, und K. L. Shepard. A Fully Integrated On-Chip DC-DC Conversion and Power Management System. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, 39(3):443–451, 2004.
- [67] Wei He, Gan Zhang, Xingxing Zhang, Jie Ji, Guiqiang Li, und Xudong Zhao. Recent development and application of thermoelectric generator and cooler. *Applied Energy*, 143:1–25, 2015.
- [68] Andres Georg Rösch, Leonard Franke, Md. Mofasser Mallick, und Uli Lemmer. Optimizing printed thermoelectric generators with geometry and processibility limitations. *Energy Conversion and Management*, 279:116776, 2023.
- [69] Marta Rull-Bravo, Alberto Moure, J. F. Fernández, und Marisol Martín-González. Skutterudites as thermoelectric materials: revisited. *RSC Advances*, 5(52):41653–41667, 2015.
- [70] A. F. Ioffe, L. S. Stil’bans, E. K. Iordanishvili, T. S. Stavitskaya, A. Gelbtuch, und George Vinyard. Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling. *Physics Today*, 12(5):42–42, 05 1959.
- [71] E. W. Justi. *Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe*. Vandenhoeck & Ruprecht, 1948.
- [72] W. Meissner, M. Kohler, und H. Reddemann. *Elektronenleitung: Galvanomagnetische, thermoelektrische und verwandte Effekte*. Number v. 11, pt. 2 in *Elektronenleitung: Galvanomagnetische, thermoelektrische und verwandte Effekte*. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. h., 1935.
- [73] George S. Nolas, Joe Poon, und Mercuri Kanatzidis. Recent Developments in Bulk Thermoelectric Materials. *MRS Bulletin*, 31(3):199–205, 2006.

- [74] Jiangtao Wei, Liangliang Yang, Zhe Ma, Peishuai Song, Mingliang Zhang, Jing Ma, Fuhua Yang, und Xiaodong Wang. Review of current high-ZT thermoelectric materials. *Journal of Materials Science*, 55:12642–12704, 2020.
- [75] G. K. Ahluwalia. *Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te*. Springer International Publishing, 2016.
- [76] Chunlei Wan, Xiaokun Gu, Feng Dang, Tomohiro Itoh, Yifeng Wang, Hitoshi Sasaki, Mami Kondo, Kenji Koga, Kazuhisa Yabuki, G. Jeffrey Snyder, et al. Flexible n-type thermoelectric materials by organic intercalation of layered transition metal dichalcogenide TiS_2 . *Nature Materials*, 14(6):622–627, 2015.
- [77] Yixuan Shi, Cheryl Sturm, und Holger Kleinke. Chalcogenides as thermoelectric materials. *Journal of Solid State Chemistry*, 270:273–279, 2019.
- [78] I. Nandhakumar, N. M. White, und S. Beeby. *Thermoelectric Materials and Devices*. RSC energy and environment series. Royal Society of Chemistry, 2017.
- [79] Bo Yu, Weishu Liu, Shuo Chen, Hui Wang, Hengzhi Wang, Gang Chen, und Zhifeng Ren. Thermoelectric properties of copper selenide with ordered selenium layer and disordered copper layer. *Nano Energy*, 1(3):472–478, 2012.
- [80] Li-Dong Zhao, Gangjian Tan, Shiqiang Hao, Jiaqing He, Yanling Pei, Hang Chi, Heng Wang, Shengkai Gong, Huibin Xu, Vinayak P. Dravid, et al. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe. *Science*, 351(6269):141–144, 2016.
- [81] Chongjian Zhou, Yong Kyu Lee, Yuan Yu, Sejin Byun, Zhong-Zhen Luo, Hyungseok Lee, Bangzhi Ge, Yea-Lee Lee, Xinqi Chen, Ji Yeong Lee, et al. Polycrystalline SnSe with a thermoelectric figure of merit greater than the single crystal. *Nature Materials*, 20(10):1378–1384, 2021.
- [82] B. C. Sales, D. W. R. K. Mandrus, und R. K. Williams. Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials. *Science*, 272(5266):1325–1328, 1996.
- [83] Zhi-Yuan Liu, Jiang-Long Zhu, Xin Tong, Shuo Niu, und Wen-Yu Zhao. A review of CoSb_3 -based skutterudite thermoelectric materials. *Journal of Advanced Ceramics*, 9:647–673, 2020.
- [84] G. S. Nolas, D. T. Morelli, und Terry M. Tritt. SKUTTERUDITES: A Phonon-Glass-Electron Crystal Approach to Advanced Thermoelectric Energy Conversion Applications. *Annual Review of Materials Science*, 29(1):89–116, 1999.
- [85] Lihong Huang, Qinyong Zhang, Bo Yuan, Xiang Lai, Xiao Yan, und Zhifeng Ren. Recent progress in half-Heusler thermoelectric materials. *Materials Research Bulletin*, 76:107–112, 2016.
- [86] Zhonglin Bu, Xinyue Zhang, Yixin Hu, Zhiwei Chen, Siqi Lin, Wen Li, Chong Xiao, und Yanzhong Pei. A record thermoelectric efficiency in tellurium-free modules for low-grade waste heat recovery. *Nature Communications*, 13(1):237, 2022.
- [87] Yunfei Xing, Ruiheng Liu, Jinchun Liao, Qihao Zhang, Xugui Xia, Chao Wang, Hui Huang, Jing Chu, Ming Gu, Tiejun Zhu, et al. High-efficiency half-Heusler thermoelectric modules enabled by

- self-propagating synthesis and topologic structure optimization. *Energy & Environmental Science*, 12(11):3390–3399, 2019.
- [88] Hangtian Zhu, Wenjie Li, Amin Nozariasbmarz, Na Liu, Yu Zhang, Shashank Priya, und Bed Poudel. Half-Heusler alloys as emerging high power density thermoelectric cooling materials. *Nature Communications*, 14(1):3300, 2023.
- [89] E. Zintl. Intermetallische Verbindungen. *Angewandte Chemie*, 52(1):1–6, 1939.
- [90] Jing Shuai, Jun Mao, Shaowei Song, Qinyong Zhang, Gang Chen, und Zhifeng Ren. Recent progress and future challenges on thermoelectric Zintl materials. *Materials Today Physics*, 1:74–95, 2017.
- [91] Susan M. Kauzlarich, Shawna R. Brown, und G. Jeffrey Snyder. Zintl phases for thermoelectric devices. *Dalton Transactions*, (21):2099–2107, 2007.
- [92] Ke-Feng Liu und Sheng-Qing Xia. Recent progresses on thermoelectric Zintl phases: Structures, materials and optimization. *Journal of Solid State Chemistry*, 270:252–264, 2019.
- [93] Shawna R. Brown, Susan M. Kauzlarich, Franck Gascoin, und G. Jeffrey Snyder. $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ New High Efficiency Thermoelectric Material for Power Generation. *Chemistry of Materials*, 18(7):1873–1877, 2006.
- [94] Gerhard Cordier, Herbert Schäfer, und Michael Stelter. Darstellung und Struktur der Verbindung $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 519(12):183–188, 1984.
- [95] Ranita Basu, Shovit Bhattacharya, Ranu Bhatt, Mainak Roy, Sajid Ahmad, Ajay Singh, M. Navaaneethan, Y. Hayakawa, D. K. Aswal, und S. K. Gupta. Improved thermoelectric performance of hot pressed nanostructured n-type SiGe bulk alloys. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(19):6922–6930, 2014.
- [96] Johannes de Boor, Titas Dasgupta, U Saparamadu, Eckhard Müller, und Z. F. Ren. Recent progress in p-type thermoelectric magnesium silicide based solid solutions. *Materials Today ENergy*, 4:105–121, 2017.
- [97] Wenke He, Dongyang Wang, Haijun Wu, Yu Xiao, Yang Zhang, Dongsheng He, Yue Feng, Yu-Jie Hao, Jin-Feng Dong, Raju Chetty, et al. High thermoelectric performance in low-cost $\text{SnS}_{0.91}\text{Se}_{0.09}$ crystals. *Science*, 365(6460):1418–1424, 2019.
- [98] Chen Chen, Dongyi Shen, Chengliang Xia, Zongwei Zhang, Wenxuan Wang, Qian Zhang, und Yue Chen. Integrating band engineering with point defect scattering for high thermoelectric performance in $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. *Chemical Engineering Journal*, 441:135968, 2022.
- [99] Yanzhong Pei, Heng Wang, und G. Jeffrey Snyder. Band Engineering of Thermoelectric Materials. *Advanced Materials*, 24(46):6125–6135, 2012.
- [100] Evan Witkoske, Xufeng Wang, Mark Lundstrom, Vahid Askarpour, und Jesse Maassen. Thermoelectric band engineering: The role of carrier scattering. *Journal of Applied Physics*, 122(17), 2017.

- [101] Raza Moshwan, Wei-Di Liu, Xiao-Lei Shi, Yun-Peng Wang, Jin Zou, und Zhi-Gang Chen. Realizing high thermoelectric properties of SnTe via synergistic band engineering and structure engineering. *Nano Energy*, 65:104056, 2019.
- [102] Gang Zhang und Baowen Li. Impacts of doping on thermal and thermoelectric properties of nanomaterials. *Nanoscale*, 2(7):1058–1068, 2010.
- [103] Md. Mofasser Mallick und Satish Vitta. Giant Enhancement in High-Temperature Thermoelectric Figure-of-Merit of Layered Cobalt Oxide, LiCoO₂, Due to a Dual Strategy-Co-Substitution and Lithiation. *Inorganic Chemistry*, 56(10):5827–5838, 2017.
- [104] Md Mofasser Mallick, Kalpna Rajput, und Satish Vitta. Increasing figure-of-merit of ZrNiSn half-Heusler alloy by minimal substitution and thermal conductivity reduction. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30:6139–6147, 2019.
- [105] Jing Shuai, Yang Sun, Xiaojian Tan, und Takao Mori. Manipulating the Ge Vacancies and Ge Precipitates through Cr Doping for Realizing the High-Performance GeTe Thermoelectric Material. *Small*, 16(13):1906921, 2020.
- [106] Chunlei Wan, Yifeng Wang, Ning Wang, Wataru Norimatsu, Michiko Kusunoki, und Kunihiro Koumoto. Development of novel thermoelectric materials by reduction of lattice thermal conductivity. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2010.
- [107] Jiawei Zhou, Bolin Liao, Bo Qiu, Samuel Huberman, Keivan Esfarjani, Mildred S. Dresselhaus, und Gang Chen. Ab initio optimization of phonon drag effect for lower-temperature thermoelectric energy conversion. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(48):14777–14782, 2015.
- [108] Weishu Liu, Xiao Yan, Gang Chen, und Zhifeng Ren. Recent advances in thermoelectric nanocomposites. *Nano Energy*, 1(1):42–56, 2012.
- [109] Holger Euchner, Stéphane Pailhès, L. T. K. Nguyen, Wolf Assmus, Franz Ritter, Amir Haghighirad, Yuri Grin, Silke Paschen, und Marc de Boissieu. Phononic filter effect of rattling phonons in the thermoelectric clathrate Ba₈Ge_{40+x}Ni_{6-x}. *Physical Review B*, 86(22):224303, 2012.
- [110] Bang-Zhou Tian, Jie Chen, Xu-Ping Jiang, Jun Tang, Da-Li Zhou, Qiang Sun, Lei Yang, und Zhi-Gang Chen. Enhanced Thermoelectric Performance of SnTe-Based Materials via Interface Engineering. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(42):50057–50064, 2021.
- [111] Tony Varghese, Chaochao Dun, Nicholas Kempf, Mortaza Saeidi-Javash, Chinnathambi Karthik, Joseph Richardson, Courtney Hollar, David Estrada, und Yanliang Zhang. Flexible Thermoelectric Devices of Ultrahigh Power Factor by Scalable Printing and Interface Engineering. *Advanced Functional Materials*, 30(5):1905796, 2020.
- [112] Muhammet S Toprak, Christian Stiewe, Dieter Platzek, Simon Williams, Luca Bertini, Eckhard Müller, Carlo Gatti, Yu Zhang, Michael Rowe, und Mamoun Muhammed. The Impact of Nanostructuring on the Thermal Conductivity of Thermoelectric CoSb₃. *Advanced Functional Materials*, 14(12):1189–1196, 2004.

- [113] A. J. Minnich, Milfred S. Dresselhaus, Z. F. Ren, und G. Chen. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects. *Energy & Environmental Science*, 2(5):466–479, 2009.
- [114] Mercuri G. Kanatzidis. Nanostructured Thermoelectrics: The New Paradigm? *Chemistry of Materials*, 22(3):648–659, 2010.
- [115] Kun Zhang, Jingjing Qiu, und Shiren Wang. Thermoelectric properties of PEDOT nanowire/PEDOT hybrids. *Nanoscale*, 8(15):8033–8041, 2016.
- [116] Kaito Kanahashi, Jiang Pu, und Taishi Takenobu. 2D Materials for Large-Area Flexible Thermoelectric Devices. *Advanced Energy Materials*, 10(11):1902842, 2020.
- [117] Yubo Luo, Zheng Ma, Shiqiang Hao, Songting Cai, Zhong-Zhen Luo, Christopher Wolverton, Vinayak P. Dravid, Junyou Yang, Qingyu Yan, und Mercuri G. Kanatzidis. Thermoelectric Performance of the 2D $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ Semiconductor. *Journal of the American Chemical Society*, 144(3):1445–1454, 2022.
- [118] Yiming Zhou und Li-Dong Zhao. Promising Thermoelectric Bulk Materials with 2D Structures. *Advanced Materials*, 29(45):1702676, 2017.
- [119] Travis G. Novak, Kisun Kim, und Seokwoo Jeon. 2d and 3d nanostructuring strategies for thermoelectric materials. *Nanoscale*, 11(42):19684–19699, 2019.
- [120] M. S. Dresselhaus, Y. M. Lin, G. Dresselhaus, X. Sun, Z. Zhang, S. B. Cronin, T. Koga, und J. Y. Ying. Advances in 1D and 2D thermoelectric materials. In *Eighteenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings, ICT'99 (Cat. No. 99TH8407)*, Seite 92–99. IEEE, 1999.
- [121] Delong Li, Youning Gong, Yuexing Chen, Jiamei Lin, Qasim Khan, Yupeng Zhang, Yu Li, Han Zhang, und Heping Xie. Recent Progress of Two-Dimensional Thermoelectric Materials. *Nano-Micro Letters*, 12:1–40, 2020.
- [122] Genqiang Zhang, Benjamin Kirk, Luis A. Jauregui, Haoran Yang, Xianfan Xu, Yong P. Chen, und Yue Wu. Rational Synthesis of Ultrathin n-Type Bi_2Te_3 Nanowires with Enhanced Thermoelectric Properties. *Nano Letters*, 12(1):56–60, 2012.
- [123] Lei Yang, Zhi-Gang Chen, Guang Han, Min Hong, Yichao Zou, und Jin Zou. High-performance thermoelectric Cu_2Se nanoplates through nanostructure engineering. *Nano Energy*, 16:367–374, 2015.
- [124] Ryuji Takahashi und Shuichi Murakami. Thermoelectric transport in topological insulators. *Semiconductor Science and Technology*, 27(12):124005, 2012.
- [125] Lukas Muchler, Frederick Casper, Binghai Yan, Stanislav Chadov, und Claudia Felser. Topological insulators and thermoelectric materials, 2013.
- [126] Yuri V. Ivanov, Alexander T. Burkov, und Dmitry A. Pshenay-Severin. Thermoelectric Properties of Topological Insulators. *physica status solidi (b)*, 255(7):1800020, 2018.

- [127] Yong Xu, Zhongxue Gan, und Shou-Cheng Zhang. Enhanced Thermoelectric Performance and Anomalous Seebeck Effects in Topological Insulators. *Physical Review Letters*, 112(22):226801, 2014.
- [128] Hongliang Shi, David Parker, Mao-Hua Du, und David J. Singh. Connecting Thermoelectric Performance and Topological-Insulator Behavior: Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ from First Principles. *Physical Review Applied*, 3(1):014004, 2015.
- [129] Ning Xu, Yong Xu, und Jia Zhu. Topological insulators for thermoelectrics. *npj Quantum Materials*, 2(1):51, 2017.
- [130] Michael Orrill und Saniya LeBlanc. Printed thermoelectric materials and devices: Fabrication techniques, advantages, and challenges. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(3), 2017.
- [131] Zia Ullah Khan, Olga Bubnova, Mohammad Javad Jafari, Robert Brooke, Xianjie Liu, Roger Gabrielson, Thomas Ederth, Drew R. Evans, Jens W. Andreasen, Mats Fahlman, et al. Acido-basic control of the thermoelectric properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)tosylate (PEDOT-Tos) thin films. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(40):10616–10623, 2015.
- [132] Manfred Scholdt, Hung Do, Johannes Lang, Andre Gall, Alexander Colsmann, Uli Lemmer, Jan D. Koenig, Markus Winkler, und Harald Boettner. Organic Semiconductors for Thermoelectric Applications. *Journal of Electronic Materials*, 39:1589–1592, 2010.
- [133] Qingshuo Wei, Masakazu Mukaida, Kazuhiro Kirihara, Yasuhisa Naitoh, und Takao Ishida. Recent Progress on PEDOT-Based Thermoelectric Materials. *Materials*, 8(2):732–750, 2015.
- [134] Zeng Fan und Jianyong Ouyang. Thermoelectric Properties of PEDOT:PSS. *Advanced Electronic Materials*, 5(11):1800769, 2019.
- [135] Moon Gyu Han und Stephen H. Foulger. Facile Synthesis of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanofibers from an Aqueous Surfactant Solution. *Small*, 2(10):1164–1169, 2006.
- [136] Soonyong Lee, Soohyun Kim, Ambika Pathak, Ayushi Tripathi, Tian Qiao, Yeran Lee, Hyunjung Lee, und Han Young Woo. Recent Progress in Organic Thermoelectric Materials and Devices. *Macromolecular Research*, 28(6):531–552, 2020.
- [137] Jian Liu, Bas van der Zee, Riccardo Alessandri, Selim Sami, Jingjin Dong, Mohamad I Nugraha, Alex J Barker, Sylvia Rousseva, Li Qiu, Xinkai Qiu, et al. N-type organic thermoelectrics: demonstration of $ZT > 0.3$. *Nature Communications*, 11(1):5694, 2020.
- [138] Naoki Toshima. Recent progress of organic and hybrid thermoelectric materials. *Synthetic Metals*, 225:3–21, 2017.
- [139] Jeffrey L. Blackburn, Andrew J. Ferguson, Chungyeon Cho, und Jaime C. Grunlan. Carbon-nanotube-based thermoelectric materials and devices. *Advanced Materials*, 30(11):1704386, 2018.

- [140] Chungyeon Cho, Bart Stevens, Jui-Hung Hsu, Ricky Bureau, David A. Hagen, Oren Regev, Choongho Yu, und Jaime C. Grunlan. Completely Organic Multilayer Thin Film with Thermoelectric Power Factor Rivaling Inorganic Tellurides. *Advanced Materials*, 27(19):2996–3001, 2015.
- [141] Huile Jin, Jun Li, James Iocozzia, Xin Zeng, Pai-Chun Wei, Chao Yang, Nan Li, Zhaoping Liu, Jr Hau He, Tiejun Zhu, Jichang Wang, Zhiqun Lin, und Shun Wang. Hybrid Organic-Inorganic Thermoelectric Materials and Devices. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(43):15206–15226, 2019.
- [142] Canlin Ou, Abhijeet L. Sangle, Anuja Datta, Qingshen Jing, Tommaso Busolo, Thomas Chalklen, Vijay Narayan, und Sohini Kar-Narayan. Fully Printed Organic-Inorganic Nanocomposites for Flexible Thermoelectric Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(23):19580–19587, 2018.
- [143] Akanksha K. Menon, Rylan M. W. Wolfe, Seth R. Marder, John R. Reynolds, und Shannon K. Yee. Systematic Power Factor Enhancement in n-Type NiETT/PVDF Composite Films. *Advanced Functional Materials*, 28(29):1801620, 2018.
- [144] Akanksha K. Menon, Rylan M. W. Wolfe, Sampath Kommandur, und Shannon K. Yee. Progress in Nickel-Coordinated Polymers as Intrinsically Conducting n-Type Thermoelectric Materials. *Advanced Electronic Materials*, 5(11):1800884, 2019.
- [145] Roman Tkachov, Lukas Stepien, Moritz Greifzu, Anton Kiriy, Nataliya Kiriy, Tilman Schüler, Tino Schmiel, Elena López, Frank Brückner, und Christoph Leyens. A Printable Paste Based on a Stable n-Type Poly[Ni-tto] Semiconducting Polymer. *Coatings*, 9(11):764, 2019.
- [146] Yimeng Sun, Wei Xu, Chong-an Di, und Daoben Zhu. Metal-organic complexes-towards promising organic thermoelectric materials. *Synthetic Metals*, 225:22–30, 2017.
- [147] Md Mofasser Mallick, Avishek Sarbajna, Andres Georg Rösch, Leonard Franke, Holger Geßwein, Yolita M. Eggeler, und Uli Lemmer. Ultra-flexible β -Cu_{2- δ} Se-based p-type printed thermoelectric films. *Applied Materials Today*, 26:101269, 2022.
- [148] Md Mofasser Mallick, Andres Georg Rösch, Leonard Franke, André Gall, Sarfraz Ahmad, Holger Geßwein, Andrey Mazilkin, Christian Kübel, und Uli Lemmer. New frontier in printed thermoelectrics: formation of β -Ag₂Se through thermally stimulated dissociative adsorption leads to high ZT. *J. Mater. Chem. A*, 8:16366–16375, 2020.
- [149] Jinqi Xie, Meng Han, Xiangliang Zeng, Dasha Mao, Haitong Li, Xiaoliang Zeng, Ruiheng Liu, Linlin Ren, Rong Sun, und Jianbin Xu. Flexible pCu₂Se-nAg₂Se thermoelectric devices via in situ conversion from printed Cu patterns. *Chemical Engineering Journal*, 435:135172, 2022.
- [150] Md Mofasser Mallick, Leonard Franke, Andres Georg Rösch, Holger Geßwein, Zhongmin Long, Yolita M. Eggeler, und Uli Lemmer. High Figure-of-Merit Telluride-Based Flexible Thermoelectric Films through Interfacial Modification via Millisecond Photonic-Curing for Fully Printed Thermoelectric Generators. *Advanced Science*, 9(31):2202411, 2022.

- [151] Md Mofasser Mallick, Leonard Franke, Andres Georg Rösch, Holger Geßwein, Yolita M. Eggeler, und Uli Lemmer. Photonic Curing Enables Ultrarapid Processing of Highly Conducting β -Ag₂Se Printed Thermoelectric Films in Less Than 10 ms. *ACS Omega*, 7(12):10695–10700, 2022.
- [152] Ju Hyung We, Sun Jin Kim, Gyung Soo Kim, und Byung Jin Cho. Improvement of thermoelectric properties of screen-printed Bi₂Te₃ thick film by optimization of the annealing process. *Journal of Alloys and Compounds*, 552:107–110, 2013.
- [153] A. Chen, D. Madan, P. K. Wright, und J. W. Evans. Dispenser-printed planar thick-film thermoelectric energy generators. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 21(10):104006, 2011.
- [154] Deepa Madan, Zuoqian Wang, Alic Chen, Rich Winslow, Paul K. Wright, und James W. Evans. Dispenser printed circular thermoelectric devices using Bi and Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃. *Applied Physics Letters*, 104(1), 2014.
- [155] Deepa Madan, Zuoqian Wang, Paul K. Wright, und James W. Evans. Printed flexible thermoelectric generators for use on low levels of waste heat. *Applied energy*, 156:587–592, 2015.
- [156] Jingjing Feng, Wei Zhu, Yuan Deng, Qingsong Song, und Qingqing Zhang. Enhanced Antioxidation and Thermoelectric Properties of the Flexible Screen-Printed Bi₂Te₃ Films through Interface Modification. *ACS Applied Energy Materials*, 2(4):2828–2836, 2019.
- [157] Ana L. Pires, Ines F. Cruz, Joana Silva, Goncalo N. P. Oliveira, Sofia Ferreira-Teixeira, Armandina M. L. Lopes, Joao P. Araujo, Joana Fonseca, Clara Pereira, und Andre M. Pereira. Printed Flexible μ -Thermoelectric Device Based on Hybrid Bi₂Te₃/PVA Composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(9):8969–8981, 2019.
- [158] Deepa Madan, Alic Chen, Paul K. Wright, und James W. Evans. Dispenser printed composite thermoelectric thick films for thermoelectric generator applications. *Journal of Applied Physics*, 109(3), 2011.
- [159] Deepa Madan, Zuoqian Wang, Alic Chen, Rei-cheng Juang, Jay Keist, Paul K. Wright, und Jim W. Evans. Enhanced Performance of Dispenser Printed MA n-type Bi₂Te₃ Composite Thermoelectric Generators. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(11):6117–6124, 2012.
- [160] Deepa Madan, Zuoqian Wang, Alic Chen, Paul K. Wright, und James W. Evans. High-Performance Dispenser Printed MA p-Type Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ Flexible Thermoelectric Generators for Powering Wireless Sensor Networks. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(22):11872–11876, 2013.
- [161] Deepa Madan, Alic Chen, Paul K. Wright, und James W. Evans. Printed Se-Doped MA n-Type Bi₂Te₃ Thick-Film Thermoelectric Generators. *Journal of Electronic Materials*, 41:1481–1486, 2012.
- [162] Sunmi Shin, Rajan Kumar, Jong Wook Roh, Dong-Su Ko, Hyun-Sik Kim, Sang Il Kim, Lu Yin, Sarah M. Schlossberg, Shuang Cui, Jung-Min You, et al. High-Performance Screen-Printed Thermoelectric Films on Fabrics. *Scientific Reports*, 7(1):7317, 2017.

- [163] Weikang Hou, Xiaolei Nie, Wenyu Zhao, Hongyu Zhou, Xin Mu, Wanting Zhu, und Qingjie Zhang. Fabrication and excellent performances of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ /epoxy flexible thermoelectric cooling devices. *Nano Energy*, 50:766–776, 2018.
- [164] Tony Varghese, Courtney Hollar, Joseph Richardson, Nicholas Kempf, Chao Han, Pasindu Gamarachchi, David Estrada, Rutvik J. Mehta, und Yanliang Zhang. High-performance and flexible thermoelectric films by screen printing solution-processed nanoplate crystals. *Scientific Reports*, 6(1):33135, 2016.
- [165] Courtney Hollar, Zhaoyang Lin, Madhusudan Kongara, Tony Varghese, Chinnathambi Karthik, Jesse Schimpf, Josh Eixenberger, Paul H. Davis, Yaqiao Wu, Xiangfeng Duan, et al. High-Performance Flexible Bismuth Telluride Thin Film from Solution Processed Colloidal Nanoplates. *Advanced materials technologies*, 5(11):2000600, 2020.
- [166] Ziyang Lu, Michael Layani, Xiaoxu Zhao, Li Ping Tan, Ting Sun, Shufen Fan, Qingyu Yan, Shlomo Magdassi, und Huey Hoon Hng. Fabrication of flexible thermoelectric thin film devices by inkjet printing. *Small*, 10(17):3551–3554, 2014.
- [167] Biao Xu, Matthias T. Agne, Tianli Feng, Thomas C. Chasapis, Xiulin Ruan, Yilong Zhou, Haimei Zheng, Je-Hyeong Bahk, Mercouri G. Kanatzidis, Gerald Jeffrey Snyder, et al. Nanocomposites from Solution-Synthesized PbTe-BiSbTe Nanoheterostructure with Unity Figure of Merit at Low-Medium Temperatures (500-600 K). *Advanced Materials*, 29(10), 2017.
- [168] Roozbeh Danaei, Tony Varghese, Mostafa Ahmadzadeh, John McCloy, Courtney Hollar, Mohammad Sadeq Saleh, Jonghyun Park, Yanliang Zhang, und Rahul Panat. Ultrafast Fabrication of Thermoelectric Films by Pulsed Light Sintering of Colloidal Nanoparticles on Flexible and Rigid Substrates. *Advanced Engineering Materials*, 21(1):1800800, 2019.
- [169] Mortaza Saeidi-Javash, Wenzheng Kuang, Chaochao Dun, und Yanliang Zhang. 3D Conformal Printing and Photonic Sintering of High-Performance Flexible Thermoelectric Films Using 2D Nanoplates. *Advanced Functional Materials*, 29(35):1901930, 2019.
- [170] Wei Zeng, Xiao-Ming Tao, Shuping Lin, Ching Lee, Dongliang Shi, Kwok-ho Lam, Baoling Huang, Qiaoming Wang, und Yue Zhao. Defect-engineered reduced graphene oxide sheets with high electric conductivity and controlled thermal conductivity for soft and flexible wearable thermoelectric generators. *Nano Energy*, 54:163–174, 2018.
- [171] Defang Ding, Fengming Sun, Fan Xia, und Zhiyong Tang. A high-performance and flexible thermoelectric generator based on the solution-processed composites of reduced graphene oxide nanosheets and bismuth telluride nanoplates. *Nanoscale Advances*, 2(8):3244–3251, 2020.
- [172] Xingzhong Zhang, Yue Hou, Yang Yang, Ziyu Wang, Xiaosa Liang, Qingqing He, Yufeng Xu, Xiaolong Sun, Hongyu Ma, Jing Liang, et al. Stamp-Like Energy Harvester and Programmable Information Encrypted Display Based on Fully Printable Thermoelectric Devices. *Advanced Materials*, 35(6):2207723, 2023.
- [173] Md. Mofasser Mallick, Andres Georg Rösch, Leonard Franke, Sarfraz Ahmed, André Gall, Holger Geßwein, Jasmin Aghassi, und Uli Lemmer. High-Performance Ag–Se-Based n-Type Printed

- Thermoelectric Materials for High Power Density Folded Generators. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(17):19655–19663, 2020.
- [174] Ye Liu, Vyacheslav Khavrus, Thomas Lehmann, Hong-liu Yang, Lukas Stepien, Moritz Greifzu, Steffen Oswald, Thomas Gemming, Viktor Bezugly, und Gianaurelio Cuniberti. Boron-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes with Enhanced Thermoelectric Power Factor for Flexible Thermoelectric Devices. *ACS Applied Energy Materials*, 3(3):2556–2564, 2020.
- [175] Jingjing Feng, Wei Zhu, Zhiwei Zhang, Lili Cao, Yuedong Yu, und Yuan Deng. Enhanced Electrical Transport Properties via Defect Control for Screen-Printed Bi_2Te_3 Films over a Wide Temperature Range. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(14):16630–16638, 2020.
- [176] K. Kato, K. Kuriyama, T. Yabuki, und K. Miyazaki. Organic-Inorganic Thermoelectric Material for a Printed Generator. In *Journal of Physics: Conference Series*, Band 1052, Seite 012008. IOP Publishing, 2018.
- [177] Sun Jin Kim, Ju Hyung We, und Byung Jin Cho. A wearable thermoelectric generator fabricated on a glass fabric. *Energy & Environmental Science*, 7(6):1959–1965, 2014.
- [178] Fredrick Kim, Beomjin Kwon, Youngho Eom, Ji Eun Lee, Sangmin Park, Seungki Jo, Sung Hoon Park, Bong Seo Kim, Hye Jin Im, Min Ho Lee, Tae Sik Min, Kyung Tae Kim, Han Gi Chae, William P. King, und Jae Sung Son. 3D printing of shape-conformable thermoelectric materials using all-inorganic Bi_2Te_3 -based inks. *Nature Energy*, 3(4):301–309, April 2018.
- [179] Md. Mofasser Mallick, Leonard Franke, Andres Georg Rösch, Sarfraz Ahmad, Holger Geßwein, Yolita M. Eggeler, Magnus Rohde, und Uli Lemmer. Realizing High Thermoelectric Performance of Bi-Sb-Te-Based Printed Films through Grain Interface Modification by an In Situ-Grown $\beta\text{-Cu}_{2-\delta}\text{Se}$ Phase. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(51):61386–61395, 2021. PMID: 34910878.
- [180] Joseph Wu. A Basic Guide to Thermocouple Measurements. *Texas Instruments Application Report*, 2018.
- [181] Waleri Root, Thomas Bechtold, und Tung Pham. Textile-Integrated Thermocouples for Temperature Measurement. *Materials*, 13(3):626, 2020.
- [182] M. V. Heitor und A. L. N. Moreira. Thermocouples and sample probes for combustion studies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 19(3):259–278, 1993.
- [183] Antti Immonen, Saku Levikari, Feng Gao, Pertti Silventoinen, und Mikko Kuisma. Development of a Vertically Configured MEMS Heat Flux Sensor. *IEEE transactions on instrumentation and measurement*, 70:1–9, 2020.
- [184] Green TEG Heat Flux Sensors. <https://www.greenteg.com/de>. Abrufdatum: 14.09.2023.
- [185] Hukseflux Thermal Sensors. <https://www.hukseflux.com/>. Abrufdatum: 14.09.2023.
- [186] Quickcool. Peltier-Element. <https://quickcool-shop.de/k106/Auftragsentwicklung-&-Beratung-Bibliothek-Peltier-Element>. Abrufdatum: 14.09.2023.

- [187] Laird PLC. Peltier-Element. <https://lairdthermal.com/de>. Abrufdatum: 14.09.2023.
- [188] Mobicool. Kühlboxen. <https://www.mobicool.com/en-de/de>. Abrufdatum: 14.09.2023.
- [189] PowerWatch. <https://www.powerwatch.com/>. Abrufdatum: 14.09.2023.
- [190] Matrix Industries. <https://www.matrixindustries.com/>. Abrufdatum: 14.09.2023.
- [191] David Michael Rowe. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*. CRC Press, 2018.
- [192] Ioannis Petsagkourakis, Klas Tybrandt, Xavier Crispin, Isao Ohkubo, Norifusa Satoh, und Takao Mori. Thermoelectric materials and applications for energy harvesting power generation. *Science and Technology of Advanced Materials*, 19(1):836–862, 2018.
- [193] Patricia Alegria, Leyre Catalan, Miguel Araiz, Antonio Rodriguez, und David Astrain. Experimental development of a novel thermoelectric generator without moving parts to harness shallow hot dry rock fields. *Applied Thermal Engineering*, 200:117619, 2022.
- [194] David Astrain, Juliana Jaramillo-Fernandez, Miguel Araiz, Achille Francone, Leyre Catalán, Alejandra Jacobo-Martín, Patricia Alegría, und Clivia M. Sotomayor-Torres. Enhanced behaviour of a passive thermoelectric generator with phase change heat exchangers and radiative cooling. *Applied Thermal Engineering*, 225:120162, 2023.
- [195] Maria Telkes. Solar thermoelectric generators. *Journal of Applied Physics*, 25(6):765–777, 1954.
- [196] R. Amatyia und R. J. Ram. Solar thermoelectric generator for micropower applications. *Journal of Electronic Materials*, 39:1735–1740, 2010.
- [197] Pradeepkumar Sundarraj, Dipak Maity, Susanta Sinha Roy, und Robert A. Taylor. Recent advances in thermoelectric materials and solar thermoelectric generators-a critical review. *RSC Advances*, 4(87):46860–46874, 2014.
- [198] Lauryn L. Baranowski, G. Jeffrey Snyder, und Eric S. Toberer. Concentrated solar thermoelectric generators. *Energy & Environmental Science*, 5(10):9055–9067, 2012.
- [199] Umar Abubakar Saleh, Muhammad Akmal Johar, Siti Amely Binti Jumaat, Muhammad Nazri Rejab, und Wan Akashah Wan Jamaludin. Evaluation of a PV-TEG Hybrid System Configuration for an Improved Energy Output: A Review. *International Journal of Renewable Energy Development*, 10(2):385, 2021.
- [200] Ran He, Gabi Schierning, und Kornelius Nielsch. Thermoelectric Devices: A Review of Devices, Architectures, and Contact Optimization. *Advanced Materials Technologies*, 3(4):1700256, 2018.
- [201] Zimeng Zhang, Jingjing Qiu, und Shiren Wang. Roll-to-roll printing of flexible thin-film organic thermoelectric devices. *Manufacturing Letters*, 8:6–10, 2016.
- [202] Matteo Massetti, S. Bonfadini, D. Nava, M. Butti, L. Criante, G. Lanzani, L. Qiu, J. C. Hummelen, J. Liu, L. J. A. Koster, et al. Fully direct written organic micro-thermoelectric generators embedded in a plastic foil. *Nano Energy*, 75:104983, 2020.

- [203] Bolin Chen, Matthew Kruse, Biao Xu, Ravi Tutika, Wei Zheng, Michael D. Bartlett, Yue Wu, and Jonathan C. Claussen. Flexible thermoelectric generators with inkjet-printed bismuth telluride nanowires and liquid metal contacts. *Nanoscale*, 11(12):5222–5230, 2019.
- [204] Fredrick Kim, Seong Eun Yang, Hyejin Ju, Seungjun Choo, Jungsoo Lee, Gyeonghun Kim, Sooho Jung, Suntae Kim, Chaenyung Cha, Kyung Tae Kim, et al. Direct ink writing of three-dimensional thermoelectric microarchitectures. *Nature Electronics*, 4(8):579–587, 2021.
- [205] Jungsoo Lee, Seungjun Choo, Hyejin Ju, Jaehyung Hong, Seong Eun Yang, Fredrick Kim, Da Hwi Gu, Jeongin Jang, Gyeonghun Kim, Sangjoon Ahn, et al. Thermoelectric Generators: Doping-Induced Viscoelasticity in PbTe Thermoelectric Inks for 3D Printing of Power-Generating Tubes. *Advanced Energy Materials*, 11(20):2170076, 2021.
- [206] Junhao Qiu, Yonggao Yan, Tingting Luo, Kechen Tang, Lei Yao, Jian Zhang, Min Zhang, Xianli Su, Gangjian Tan, Hongyao Xie, et al. 3D printing of highly textured bulk thermoelectric materials: mechanically robust bisbte alloys with superior performance. *Energy & Environmental Science*, 12(10):3106–3117, 2019.
- [207] Md. Mofasser Mallick, Leonard Franke, Andres Georg Rösch, und Uli Lemmer. Shape-Versatile 3D Thermoelectric Generators by Additive Manufacturing. *ACS Energy Letters*, 6(1):85–91, 2020.
- [208] Zhuo Cao, Elena Koukharenko, M. J. Tudor, R. N. Torah, und S. P. Beeby. Flexible screen printed thermoelectric generator with enhanced processes and materials. *Sensors and Actuators A: Physical*, 238:196–206, 2016.
- [209] Salim Ferhat, Christophe Domain, Julien Vidal, Didier Noël, Bernard Ratier, und Bruno Lucas. Organic thermoelectric devices based on a stable n-type nanocomposite printed on paper. *Sustainable Energy & Fuels*, 2(1):199–208, 2018.
- [210] J. Weber, K. Potje-Kamloth, F. Haase, P. Detemple, F. Völklein, und T. Doll. Coin-size coiled-up polymer foil thermoelectric power generator for wearable electronics. *Sensors and Actuators A: Physical*, 132(1):325–330, 2006.
- [211] Heon-Bok Lee, Hyun Jeong Yang, Ju Hyung We, Kukjoo Kim, Kyung Cheol Choi, und Byung Jin Cho. Thin-Film Thermoelectric Module for Power Generator Applications Using a Screen-Printing Method. *Journal of Electronic Materials*, 40:615–619, 2011.
- [212] Piotr Markowski und Andrzej Dziedzic. Planar and three-dimensional thick-film thermoelectric microgenerators. *Microelectronics Reliability*, 48(6):890–896, 2008.
- [213] Gao Min und D. M. Rowe. Ring-structured thermoelectric module. *Semiconductor Science and Technology*, 22(8):880, jun 2007.
- [214] Akanksha K. Menon und Shannon K. Yee. Design of a polymer thermoelectric generator using radial architecture. *Journal of Applied Physics*, 119(5), 2016.
- [215] Akanksha K. Menon, Olivia Meek, Arnold J. Eng, und Shannon K. Yee. Radial thermoelectric generator fabricated from n-and p-type conducting polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(3), 2017.

- [216] Zicheng Yuan, Xiaobin Tang, Zhiheng Xu, Junqin Li, Wang Chen, Kai Liu, Yunpeng Liu, and Zhengrong Zhang. Screen-printed radial structure micro radioisotope thermoelectric generator. *Applied Energy*, 225:746–754, 2018.
- [217] Piotr Markowski, Eugeniusz Prociów, und Andrzej Dzedzic. Mixed thick/thin-film thermocouples for thermoelectric microgenerators and laser power sensor. *Optica Applicata*, 39(4):681, 2009.
- [218] Hend M. Elmoughni, Akanksha K. Menon, Rylan M. W. Wolfe, und Shannon K. Yee. A Textile-Integrated Polymer Thermoelectric Generator for Body Heat Harvesting. *Advanced Materials Technologies*, 4(7):1800708, 2019.
- [219] Hend M. Elmoughni, Ozgur Atalay, Kadir Ozlem, und Akanksha K. Menon. Thermoelectric Clothing for Body Heat Harvesting and Personal Cooling: Design and Fabrication of a Textile-Integrated Flexible and Vertical Device. *Energy Technology*, 10(10):2200528, 2022.
- [220] Corey A. Hewitt, Alan B. Kaiser, Siegmund Roth, Matt Craps, Richard Czerw, und David L. Carroll. Multilayered Carbon Nanotube/Polymer Composite Based Thermoelectric Fabrics. *Nano Letters*, 12(3):1307–1310, 2012.
- [221] Andres Georg Rösch, André Gall, Silas Aslan, Matthias Hecht, Leonard Franke, Md Mofasser Mallick, Lara Penth, Daniel Bahro, Daniel Friderich, und Uli Lemmer. Fully printed origami thermoelectric generators for energy-harvesting. *npj Flexible Electronics*, 5(1):1, 2021.
- [222] Silas Mehmet Aslan, André Gall, Patrick Lieber, Uli Lemmer, und Stefan Bräse. Silkscreen printing ink and method for its manufacture. *European patent application EP3587521A1*, 2020.
- [223] Silas Mehmet Aslan. Verfahren zur Herstellung von polythiophenhaltigen Fluiden. *German Patent Application DE102015117207A*, 2017.
- [224] Vivek Vishwakarma, Chirag Waghela, und Ankur Jain. Measurement of out-of-plane thermal conductivity of substrates for flexible electronics and displays. *Microelectronic Engineering*, 142:36–39, 2015.
- [225] Chunlei Wan, Ruoming Tian, Azrina Binti Azizi, Yujia Huang, Qingshuo Wei, Ryo Sasai, Soon-tornchaiyakul Wasusate, Takao Ishida, und Kunihito Koumoto. Flexible thermoelectric foil for wearable energy harvesting. *Nano Energy*, 30:840–845, 2016.
- [226] Alfa Aesar Silver Conductive Ink. <https://www.alfa.com/en/catalog/044958>. Abrufdatum: 27.03.2023.
- [227] Dycotec Materials Carbon Ink DM-CAP-4331S. <https://www.dycotecmaterials.com/product/dm-cap-4331s/>. Abrufdatum: 27.03.2023.
- [228] LOCTITE EDAG PD 038 E&C. https://www.henkel-adhesives.com/de/en/product/industrial-inks-and-coatings/loctite_edag_pd_038ec.html. Abrufdatum: 27.03.2023.
- [229] LOCTITE EDAG 452SS E&C. https://www.henkel-adhesives.com/de/en/product/industrial-inks-and-coatings/loctite_edag_452ssec.html. Abrufdatum: 27.03.2023.

- [230] 6.777j/2.751j material property database. <https://www.mit.edu/~6.777/matprops/polyimide.htm>. Abrufdatum: 28.03.2023.
- [231] MatWeb Material Property Data. <https://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=60dc5dfcf5ba48f9bb4fe2fc7d7dd4bf>. Abrufdatum: 27.03.2023.
- [232] Eloxierte Aluminiumfolie Anoxal EN AW 1050A-H18. <https://www.anoxal.com/en/products-materials/aluminium/aluminium-foil-strips/en-aw-1050-a-en-aw-al-995>. Abrufdatum: 27.03.2023.
- [233] Gunter Hübner. Schematische Zeichnungen zum Siebdruck - Hochschule der Medien Stuttgart. https://www.hdm-stuttgart.de/siebdruck/Zeichnungen_GH.htm. Abrufdatum: 27.03.2023.
- [234] Pierre Giacomo. The Michelson interferometer. *Microchimica Acta*, 93:19–31, 1987.
- [235] V. Linseis, F. Völklein, H. Reith, K. Nielsch, und P. Woias. Advanced platform for the in-plane ZT measurement of thin films. *Review of Scientific Instruments*, 89(1):015110, 2018.
- [236] F. Völklein, H. Reith, und A. Meier. Measuring methods for the investigation of in-plane and cross-plane thermal conductivity of thin films. *physica status solidi (a)*, 210(1):106–118, 2013.
- [237] F. Völklein. Thermal conductivity and diffusivity of a thin film SiO₂-Si₃N₄ sandwich system. *Thin Solid Films*, 188(1):27–33, 1990.
- [238] Website - Linseis Thin Film Analyzer. <https://www.linseis.com/produkte/duennschicht-analyse/tfa-thin-film-analyzer/>. Abrufdatum: 28.03.2023.
- [239] Website - Linseis Hall Effekt Messsystem. <https://www.linseis.com/produkte/hall-effekt-analyse/hcs-1-10-100/>. Abrufdatum: 28.03.2023.
- [240] T. Stärz, U. Schmidt, und F. Volklein. Microsensor for In Situ Thermal Conductivity Measurements of Thin Films. *Sensors and Materials*, 7(6):395–403, 1995.
- [241] Michael Wagner. Entwicklung und Aufbau eines Messsystems zur Charakterisierung thermoelektrischer Generatoren. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2017.
- [242] BwUniCluster2.0. <https://www.bwhpc.de/>. Abrufdatum: 15.11.2022.
- [243] Python-Modul. Shapely. <https://shapely.readthedocs.io/en/stable/>. Abrufdatum: 27.03.2023.
- [244] Andres Georg Rösch, Fabian Giunta, Md. Mofasser Mallick, Leonard Franke, André Gall, Jasmin Aghassi-Hagmann, Jörg Schmalian, und Uli Lemmer. Improved Electrical, Thermal, and Thermoelectric Properties Through Sample-to-Sample Fluctuations in Near-Percolation Threshold Composite Materials. *Advanced Theory and Simulations*, 4(6):2000284, 2021.
- [245] D. A. G. Bruggeman. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der Physik*, 416(7):636–664, 1935.

- [246] Vi Odelevskii. Raschet obobshchennoi provodimosti geterogennykh system. 2. Statisticheskie smesi nevytyanutykh chastits (Calculation of the summarized conductivity of heterogeneous systems. 2. Statistical mixtures of non-lengthened particles). *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*, 21(6):678–685, 1951.
- [247] D. S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, und R. E. Newnham. Electrical Resistivity of Composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(8):2187–2203, AUG 1990.
- [248] Joachim Sonntag. Disordered electronic systems. iii. thermoelectric power in alloys with phase separation. *Physical Review B*, 73(4):045126, 2006.
- [249] Joachim Sonntag. Comment on "Effective medium theory based modeling of the thermoelectric properties of composites: comparison between predictions and experiments in the glass-crystal composite system $\text{Si}_{10}\text{As}_{15}\text{Te}_{75}\text{-Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ " by J.-B. Vaney et al., *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 11090. *J. Mater. Chem. C*, 4:10973–10976, 2016.
- [250] Itzhak Webman, Joshua Jortner, und Morrel H. Cohen. Critical exponents for percolation conductivity in resistor networks. *Physical Review B*, 16(6):2593, 1977.
- [251] Sebastian Angst und Dietrich E. Wolf. Network theory for inhomogeneous thermoelectrics. *New Journal of Physics*, 18(4):043004, 2016.
- [252] M. Morsli, A. Bonnet, F. Samir, V. Jousseau, und S. Lefrant. Electrical conductivity and thermoelectric power of polybithiophenepolystyrene composites. *Synthetic Metals*, 76(1-3):273–276, 1996.
- [253] Scott Kirkpatrick. Percolation and Conduction. *Reviews of Modern Physics*, 45(4):574, 1973.
- [254] Li-Ping Zhou, Bo Liu, und Zhen-Ya Li. Study of charge transport in highly conducting polymers based on a random resistor network. *Physics Letters A*, 333(3-4):322–327, 2004.
- [255] Zhenhua Wu, Eduardo López, Sergey V. Buldyrev, Lidia A. Braunstein, Shlomo Havlin, und H. Eugene Stanley. Current flow in random resistor networks: The role of percolation in weak and strong disorder. *Physical Review E*, 71(4):045101, 2005.
- [256] Rabbe Fogelholm. The conductivity of large percolation network samples. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 13(23):L571, 1980.
- [257] J. Koplik und T. J. Lasseter. Two-Phase Flow in Random Network Models of Porous Media. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 25(01):89–100, 1985.
- [258] Cong Yue, Yan Zhang, Zhili Hu, Johan Liu, und Zhaonian Cheng. Modeling of the effective thermal conductivity of composite materials with FEM based on resistor networks approach. *Microsystem Technologies*, 16:633–639, 2010.
- [259] Dietrich Stauffer und Amnon Aharony. *Introduction To Percolation Theory*. CRC Press, 2018.
- [260] Guy Deutscher, Richard Zallen, und Joan Adler. Percolation Structures and Processes. *Annals of the Israel Physical Society*, 1983.

- [261] B. J. Last und D. J. Thouless. Percolation Theory and Electrical Conductivity. *Physical Review Letters*, 27(25):1719, 1971.
- [262] Rolf Landauer. The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures. *Journal of Applied Physics*, 23(7):779–784, 1952.
- [263] Vinod K. S. Shante und Scott Kirkpatrick. An introduction to percolation theory. *Advances in Physics*, 20(85):325–357, 1971.
- [264] Allen Hunt, Robert Ewing, und Behzad Ghanbarian. *Percolation Theory for Flow in Porous Media*, Band 880. Springer, 2014.
- [265] Nianduan Lu, Ling Li, und Ming Liu. Universal carrier thermoelectric-transport model based on percolation theory in organic semiconductors. *Physical Review B*, 91(19):195205, 2015.
- [266] Alla Sidorova, Natalia Levashova, Anastasia Garaeva, und Vsevolod Tverdislov. A percolation model of natural selection. *Biosystems*, 193:104120, 2020.
- [267] Sebastian Angst. *Complex dynamics and performance of inhomogeneous thermoelectrics*. Dissertation, Dissertation, 2016.
- [268] Paul Dimo. *Nodal Analysis of Power Systems*. Editura Academiei Republicii Socialiste Români, 1975.
- [269] Paul D. Seymour und Dominic J. A. Welsh. Percolation Probabilities on the Square Lattice. In *Annals of Discrete Mathematics*, Band 3, Seite 227–245. Elsevier, 1978.
- [270] David J. Bergman und Ohad Levy. Thermoelectric properties of a composite medium. *Journal of Applied Physics*, 70(11):6821–6833, 1991.
- [271] Michael J. Adams und Joseph P. Heremans. Thermoelectric composite with enhanced figure of merit via interfacial doping. *Functional Composite Materials*, 1(1):1–6, 2020.
- [272] D. F. Holcomb und J. J. Rehr Jr. Percolation in Heavily Doped Semiconductors. *Physical Review*, 183(3):773, 1969.
- [273] D. F. Holcomb, M. Iwasawa, und F. D. K. Roberts. Clustering of randomly placed spheres. *Biometrika*, 59(1):207–209, 1972.
- [274] Qinghui Jiang, Junyou Yang, Peter Hing, und Haitao Ye. Recent advances, design guidelines, and prospects of flexible organic/inorganic thermoelectric composites. *Materials Advances*, 1(5):1038–1054, 2020.
- [275] Eric W. Lemmon und Richard T. Jacobsen. Viscosity and Thermal Conductivity Equations for Nitrogen, Oxygen, Argon, and Air. *International journal of thermophysics*, 25:21–69, 2004.
- [276] Bosch BME280 Datenblatt. <https://www.bosch-sensortec.com/media/boschsensortec/downloads/datasheets/bst-bme280-ds002.pdf>. Abrufdatum: 17.06.2023.
- [277] TI BQ25570 Datenblatt. <https://www.ti.com/lit/ds/symlink/bq25570.pdf>. Abrufdatum: 17.06.2023.

- [278] Kazuaki Yazawa und Ali Shakouri. Cost-effective waste heat recovery using thermoelectric systems. *Journal of Materials Research*, 27(9):1211–1217, 2012.
- [279] Kazuaki Yazawa, Je-Hyeong Bahk, und Ali Shakouri. *Thermoelectric Energy Conversion Devices and Systems*, Band 7. World Scientific, 2021.
- [280] Je-Hyeong Bahk, Haiyu Fang, Kazuaki Yazawa, und Ali Shakouri. Flexible thermoelectric materials and device optimization for wearable energy harvesting. *J. Mater. Chem. C*, 3:10362–10374, 2015.
- [281] Engineering ToolBox. Heat Exchangers - Heat Transfer Coefficients. https://www.engineeringtoolbox.com/heat-transfer-coefficients-exchangers-d_450.html. Ab-rufdatum: 17.06.2023.

Abbildungsverzeichnis

1.1. Industrielles Abwärmepotential in Deutschland	2
1.2. Anwendungen gedruckter thermoelektrischer Generatoren	3
2.1. Fermi-Dirac-Verteilung und Fermi-Fenster	10
2.2. Thermoelektrischer Transportkanal	11
2.3. Fermi-Fensterfunktion und die Transportfunktion	20
2.4. Thermoelektrische Größen und Optimierung des zT -Wert	21
2.5. Schematische Zeichnung eines klassischen Thermopaars aus n-Typ und p-Typ Elementen	23
2.6. Der klassische TEG	25
2.7. Ersatzschaltbild eines thermoelektrischen Generators	26
2.8. Wärmeflussdiagramm eines TEGs im Generatorbetrieb	27
2.9. Wärmeflussdiagramm eines TEGs im Wärmepumpenbetrieb	29
2.10. Ersatzschaltbild eines thermoelektrischen Generators zur Bauteiloptimierung	31
3.1. zT -Werte ausgewählter thermoelektrischer Materialien über der Temperatur	36
3.2. Gedruckte thermoelektrische Bauteile und ihre Anwendungsbereiche	40
4.1. Drucktinte mit PEDOT Nanowires	43
4.2. Drucktinte mit Titandisulfid	44
4.3. Drucktinte mit Silberselenid	45
4.4. Drucktinte mit Bismuttellurid	46
4.5. Auswahl an möglichen Substratfolien für die Herstellung von gedruckten TEGs	49
4.6. Flachbettsiebdruckverfahren	50
4.7. Rotationssiebdruckverfahren	53
4.8. Photonisches Sintern	54
4.9. Bruker contour GT-K 3D Weißlichtinterferometer	55
4.10. Definierter gedruckter Messstreifen zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit	55
4.11. Hauseigener Messaufbau zur Messung des Seebeck-Koeffizienten gedruckter Schichten .	56
4.12. Kommerzielle Messsysteme der Firma Linseis	58
4.13. Messaufbau zur Messung der elektrischen Eigenschaften eines TEGs	59
5.1. Schematische Abbildung eines thermoelektrischen Kompositmaterials mit gedrucktem Bismuttellurid	62
5.2. Perkulationsgitter mit zweidimensionaler quadratischer Grundstruktur	64
5.3. Thermoelektrisches Random-Resistor-Netzwerk	66

5.4. Vergleich zwischen der RRN-Methode und der GEMT	68
5.5. Richtigkeitsrate der GEMT für die effektive elektrische Leitfähigkeit eines thermoelektrischen Zweiphasensystems	70
5.6. Histogramme der thermoelektrischen Eigenschaften um die Perkolationsgrenze herum	71
5.7. Vier unterschiedliche Perkolationsszenarien für ein thermoelektrisches Zweiphasensystem	74
5.8. Thermoelektrische Gütezahl zT für unterschiedliche Perkolationsszenarien	75
6.1. Schematische Zeichnung von Bauteilarchitekturen für gedruckte thermoelektrische Generatoren	82
6.2. Schematische Zeichnung eines einfach gefalteten Origami TEG	84
6.3. Schematische Zeichnung eines gewickelten und gefalteten Origami TEG	85
6.4. Drucklayout für ein Origami TEG mit zwei Materialien, hergestellt mit einem Flachbettsiebdruckverfahren	86
6.5. Vollständiger Herstellungsprozess eines Origami TEGs	89
6.6. Charakterisierung vollständig gedruckter Origami TEGs	91
6.7. Kabelloses Bluetooth-Sensorsystem mit Klimasensor und Power Management	93
6.8. Stromverbrauch eines Arbeitszyklus der Sensorplatine	94
6.9. Stromverbrauch des energieautarken, TEG betriebenen kabellosen Bluetooth-Sensorsystems	96
6.10. Drucklayout für den Rotationssiebdruck auf der Gallus RCS 330	98
6.11. Mit dem Rotationssiebdruck hergestellte Origami TEGs	99
6.12. Drucklayout für Origami TEGs mit anorganischen Kompositmaterialien	101
6.13. Gekürztes Drucklayout für Origami TEGs mit anorganischen Kompositmaterialien	102
6.14. Origami TEGs der zweiten Generation mit anorganischen Kompositmaterialien	103
6.15. Charakterisierung von Origami TEGs mit anorganischen Kompositmaterialien	104
6.16. Drucklayout für einen planar gedruckten TEG mit 32 Thermopaaren	106
6.17. Drucksiebschablonen für die Herstellung eines planaren TEGs	107
6.18. Planar gedruckter TEG mit anorganischen Kompositmaterialien, hergestellt mit Flachbettsiebdruck	108
6.19. Charakterisierung eines planar gedruckten TEGs mit anorganischen Kompositmaterialien	109
7.1. Schematische Zeichnung eines gedruckten Thermopaars innerhalb eines planaren und gefalteten TEGs	114
7.2. Effektive thermoelektrische Eigenschaften eines gedruckten TEGs mit Füllmaterial	118
7.3. Optimale Bauteildicken, Ausgangsleistungsdichten und Effizienzen für impedanzangepasste gedruckte TEGs	121
7.4. Temperaturen und Wärmeflüsse für gedruckte TEGs für eine Anwendung als Wearable und einer Anwendung in einem Plattenwärmetauscher	122
7.5. Optimale Bauteildicke für gedruckte TEGs	124
7.6. Ausgangsleistungsdichte für gedruckte TEGs in Abhängigkeit von Bauteildicke und Füllfaktor für eine Anwendung als Wearable	126
7.7. Ausgangsleistungsdichte für gedruckte TEGs in Abhängigkeit von Bauteildicke und Füllfaktor für einen Plattenwärmetauscher	129
7.8. Effektive Bauteileigenschaften eines gedruckten TEGs in einem Plattenwärmetauscher in Abhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit des thermoelektrischen Materials	131

B.1. Drucksiebschablone für Rastermarkierungen für die Herstellung eines Origami TEGs mit Rotationssiebdruck	148
B.2. Drucksiebschablone für das p-Typ Material für die Herstellung eines Origami TEGs mit Rotationssiebdruck	149
B.3. Drucksiebschablone für das n-Typ Material für die Herstellung eines Origami TEGs mit Rotationssiebdruck	150
B.4. Drucksiebschablonen für die Herstellung eines Origami TEGs mit anorganischen Kompositmaterialien	151

Tabellenverzeichnis

4.1. Thermoelektrische Eigenschaften einer gedruckten Schicht PEDOT Nanowires	43
4.2. Thermoelektrische Eigenschaften einer gedruckten Schicht TiS_2	44
4.3. Thermoelektrische Eigenschaften einer gedruckten Schicht Ag_2Se	45
4.4. Thermoelektrische Eigenschaften einer gedruckten Schicht p-BST und n-BT	46
5.1. Thermoelektrische Eigenschaften ausgewählter Transportmechanismen - Vergleich RRN vs. GEMT	68
5.2. Thermoelektrische Eigenschaften ausgewählter Transportmechanismen	73
5.3. Effektive thermoelektrische Eigenschaften für unterschiedliche Perkolationsszenarien . .	74
6.1. Vergleich der Eigenschaften unterschiedlicher gedruckter Origami TEGs	105
6.2. Eigenschaften eines planar gedruckten TEGs mit anorganischen Kompositmaterialien . .	109
7.1. Thermoelektrische Eigenschaften einer gedruckten Schicht p-BST und Ag_2Se	117
7.2. Anwendungen für gedruckte thermoelektrische Generatoren	120
7.3. Bauteileigenschaften für impedanzangepasste und leistungsoptimierte gedruckte TEGs der Dicke $l = 5 \text{ mm}$ für Anwendung I (Wearable)	127
7.4. Bauteileigenschaften für impedanzangepasste und leistungsoptimierte gedruckte TEGs der Dicke $l = 100 \mu\text{m}$ für Anwendung II (Plattenwärmetauscher)	128
7.5. Vergleich der Ausgangsleistung eines gedruckten TEGs mit optimierten thermoelektri- schen Material zur thermischen Impedanzanpassung und einem nicht-optimierten Mate- rial	132

Abkürzungsverzeichnis

Abk.	Bedeutung
1D, 2D, 3D	eindimensional, zweidimensional, dreidimensional
BLE	Bluetooth Low Energy
EDOT	3,4-ethylendioxythiophen
EMT	Effektiv-Medium-Theorie
GEMT	Generalisierte Effektiv-Medium-Theorie
Gew.-%	Gewichtsprozent
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LCOE	Stromgestehungskosten (<i>engl. levelized cost of Electricity</i>)
LTI	Lichttechnisches Institut
n-BT	n-Typ Bismuthtellurid
NiETT	Nickelethentetrathiolat
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
P3HT	Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)
p-BST	p-Typ Bismuthantimontellurid
PCBM	[6,6]-Phenyl-C61Buttersäuremethylester
PEDOT	Poly-3,4-ethylendioxythiophen
PEN	Polyethylennaphtalat
PI	Polyimid
PM	Power Management
PSS	Polystyrolsulfonat
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVP	Polyvinylpyrrolidon
RRN	Random Resistor Networks
SDS	Natriumlaurylsulfat
SMU	Source Measure Unit
TEG	Thermoelektrischer Generator
TM	Transportmechanismus
WÜK	Wärmeübergangskoeffizient
zT	Thermoelektrische Gütezahl für Materialien
ZT	Thermoelektrische Gütezahl für Bauteile

Danksagung

Die wichtigsten Ergebnisse meiner Promotion sind die Verbindungen zu den Menschen, die mich auf diesem Pfad begleitet haben. Diesen Menschen bin ich auf ewig für die neu geknüpften professionellen Beziehungen und persönlicher Freundschaften zu tiefem Dank verpflichtet.

In erster Linie möchte ich meine tief empfundene Dankbarkeit für meinen Doktorvater und Mentor Prof. Dr. Uli Lemmer zum Ausdruck bringen, der mir die Möglichkeit zur Promotion und mir in allen Phasen eine Quelle der Inspiration und Motivation war. Ich danke ihm für hervorragende Betreuung und die Freiheit, meine wissenschaftlichen Aktivitäten frei zu gestalten und aus eigenem Antrieb meiner Neugier nachzugehen.

Ich möchte auch meiner Korreferentin Prof. Dr. Jasmin Aghassi-Hagmann herzlich danken. Prof. Dr. Aghassi-Hagmann hat meine Arbeit von Beginn an begleitet und war mir immer mit Rat eine große Hilfe. Durch meine Teilnahme an der Graduiertenschule MERAGEM unter ihrer Führung habe ich von einem intensiven Austausch mit geschätzten Kollegen profitiert und ich konnte viele Erfahrungen im Bereich der gedruckten Elektronik sammeln. An dieser Stelle möchte ich der gesamten Graduiertenschule MERAGEM für die Organisation und Durchführung von Seminaren und Teamevents sowie allen MERAGEM Kollegen für die fantastische Atmosphäre danken.

Ebenso danke ich dem Exzellenzcluster 3D Matter Made to Order (3DMM2O) und der HEiKA Graduiertenschule, dessen Mitglied ich ebenfalls sein durfte und von deren hervorragend organisierten wissenschaftlichen Konferenzen, Seminare und vielen Weiterbildungsmöglichkeiten ich sehr viel gelernt habe. Ich danke meiner Alma Mater, dem Karlsruher Institut für Technologie, welches mir vom Bachelor bis zur Promotion den Rahmen für meine persönliche Bildung und Weiterentwicklung gegeben und immer ein spannendes und innovatives Studien- und Arbeitsumfeld dargeboten hat.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen engsten Kollegen und Freunden Leonard Franke und Mofasser Mallick, die mit mir die Leidenschaft für die Thermoelektrik teilen und meine Arbeit durch Drucken und Messen unendlich viel unterstützt haben. Gemeinsam haben wir es geschafft, eine starke Forschungsgruppe für Thermoelektrik am LTI langfristig aufzubauen. Für die großartige und harmonische Zusammenarbeit werde ich ihnen für immer dankbar sein.

Auch Avishek Sarbajna, Irfan Khan, Qihao Zhang und Motiur Khan möchte ich für die gute Zusammenarbeit und die freundliche Atmosphäre im Thermoelektrik-Büro danken.

Ich möchte ebenfalls dem gesamten Team von otego danken, insbesondere Matthias Hecht, André Gall und Silas Aslan, die mir die Thermoelektrik beigebracht, mich immer unterstützt und eine Vorbildfunktion eingenommen haben. Durch sie habe ich Inspiration und Ansporn gezogen und viel über Start-ups, Unternehmensführung und pragmatische Problemlösung gelernt. Auch möchte ich Lara Penth, Daniel Bahro, Daniel Friderich von otego für ihre Koautorenschaft meines Papers danken.

Ebenso bedanke ich mich bei der gesamten MNOS Gruppe sowie darüber hinaus am Institut entstandenen Freundschaften, insbesondere meinen Leidensgenossen Henning Mescher, Robert Huber, Adrian Mertens, Jan Fessler, Dominik Theobald, Isabel Allegro, Roja Singh, Thomas Feeney, Mohammed Hussein, Bahram Abdollahi und Pariya Nazari. Ein besonderer Dank gilt Fabian Schackmar und Felix Laufer für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Ich möchte besonders Qiaoshuang Zhang, Qihao Jin und Gerda Frank für ihr Vertrauen in mich und die hervorragende Zusammenarbeit danken. Ich sehe unseren zukünftigen gemeinsamen Unternehmungen in der Welt der Startups mit Freude entgegen.

Ein weiterer Dank gebührt den LTI Mitarbeitern Astrid Henne, Claudia Hohleisen, Nicole Klöfer, Christian Kayser, Jurana Hetterich und Felix Geiselhöringer, die mir bei jedem noch so unlösbaren Problem stets helfen konnten.

Auch meinen Studenten gebührt großer Dank, mit denen die Zusammenarbeit viel Spaß gemacht hat: Fabian Giunta, Emiliano Dal Molin, Jonas Schmidt, Guillermo Puerta, Labeed Chowdhry, Wiebke Liebsher, Mohammed Mobarak, Tim Reinhard, Christian Benz. Bestimmt bewegen sie schon Großartiges in der Welt.

Ich danke Ali Shakouri, Kazuaki Yazawa, Kerry Maize und Jesús Armando León Gil für einen kurzen, aber sehr lehrreichen und unvergesslichen Forschungsaufenthalt am Birck Nanotechnology Center der Purdue University.

Ich danke Norma Romero, Günther Kirchner und Shoko Tsudaka ganz herzlich für die Ermutigung und Motivation, meine Doktorarbeit mit Leidenschaft zu verfolgen.

Zu guter Letzt möchte ich von ganzem Herzen meiner Familie und meiner Freundin danken, die mich immer durch alle Höhen und Tiefen begleitet und unterstützt haben, mich in der Schreibphase ausgehalten haben, mich stets ihre bedingungslose Liebe spüren lassen und denen ich alles verdanke.