



Abschlussbericht Teilprojekt 5

# Drucktechnologien zur Herstellung thermoelektrischer Generatoren

## **Projektverbund**

Umweltverträgliche Anwendungen der Nanotechnologie

## **Auftraggeber**

Bayerisches Staatsministerium für  
Umwelt und Verbraucherschutz  
Rosenkavalierplatz 2  
81925 München

## **Projektnehmer**

Technische Hochschule Nürnberg  
Institut für Chemie, Material- und Produktionsentwicklung  
(CMP)  
Prof. Dr.-Ing. Marcus Reichenberger  
Bearbeiterin: M.Sc. Kristina Grunewald  
Wassertorstr. 10  
90489 Nürnberg  
[www.th-nuernberg.de](http://www.th-nuernberg.de)

## **Berichtszeitraum:**

1. September 2013 bis 31. August 2016



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis.....</b>	<b>2</b>
<b>Kurzzusammenfassung.....</b>	<b>3</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>3</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen.....</b>	<b>6</b>
2.1 Grundprinzip eines Thermoelektrischen Generators .....	6
2.2 Materialien .....	7
<b>3 Stand der Wissenschaft und Technik.....</b>	<b>8</b>
<b>4 Experimentelle Grundlagen.....</b>	<b>9</b>
4.1 Prozesstechnik zur Herstellung thermoelektrischer Strukturen.....	10
4.2 Messung thermoelektrischer Eigenschaften.....	12
4.2.1 Seebeck-Koeffizienten Messung.....	12
4.2.2 Elektrische Leitfähigkeit .....	14
4.2.3 Vier Punkt Messung.....	14
4.2.4 Strom-Spannungs-Kennlinien .....	15
4.3 Mechanische Charakterisierung.....	17
<b>5 Planung, Durchführung und Ergebnisse.....</b>	<b>19</b>
5.1 AP 1: Auswahl druckbarer Materialien für thermoelektrische Generatoren.....	19
5.2 AP2: Anpassung der zu verarbeitenden Materialien.....	23
5.2.1 Inkjet.....	23
5.2.2 Siebdruck.....	26
5.2.3 Jet Dispensing .....	27
5.3 AP3/AP4: Volladditive Herstellung gedruckter Basisstrukturen für thermoelektrische Generatoren.....	28
5.3.1 Rückblick .....	28
5.3.2 Ergebnisse aus dem dritten Bearbeitungsjahr.....	32
5.4 Aufbau eines Demonstrators.....	45
5.4.1 Demonstratorkonzept.....	45
<b>6 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>48</b>
<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>51</b>

## Kurzzusammenfassung

Gegenstand des Projekts ist die Untersuchung der Realisierbarkeit thermoelektrischer Generatoren auf Basis umweltfreundlicher Nanomaterialien Mittels Drucktechnologien. Thermoelektrische Generatoren (TEG) können überschüssige Abwärme in Form von elektrischer Energie wieder nutzbar machen. Durch die Anwendung von Druckprozessen mit geeigneten Materialien können sowohl Herstellungs- als auch Materialkosten reduziert werden, die TEG werden dadurch wirtschaftlicher werden. Der Zielanwendungsbereich der gedruckten thermoelektrischen Generatoren soll im Bereich der Raumtemperatur liegen bis zu einer Temperaturdifferenz von maximal 70 K. In diesem Temperaturbereich liegt das größte Anwendungspotential zum Beispiel im Bereich der Sensorik oder autonomen Mikrosysteme.

Für die Realisierung eines TEG wurde zunächst eine Material- und Marktanalyse durchgeführt und deren Verarbeitbarkeit in den vorliegenden Herstellungsprozessen untersucht. Hierbei wurden sowohl vorliegende Silizium- und Silizium-Germanium (hergestellt von der TUM) Nanopartikelintinten als auch organische Halbleitermaterialien, im Speziellen das leitfähige Polymer 3,4-Polyethyldioxythiophen / Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS), in Form von Tinten und Pasten untersucht. Es zeigte sich, dass die niederviskoseren Materialien (Tinten) nicht für den Einsatz in thermoelektrischen Generatoren geeignet sind, da sie trotz umfangreicher Optimierungsanstrengungen sowohl in Bezug auf die Materialformulierungen als auch hinsichtlich der Verarbeitungsparameter sehr schlechte Benetzungseigenschaften auf den Zielsubstraten aufwiesen. Deshalb erfolgte eine Konzentration auf pastöse Materialien.

Es konnten mit dem Nanomaterial PEDOT:PSS erste thermoelektrischen Strukturen in Kombination mit nanopartikulärem Silber reproduzierbar hergestellt werden. Die elektrische Charakterisierung ergab gute Voraussetzungen für die weitere Anwendung. Da mehrere Drucktechniken für die Verarbeitung zur Verfügung standen, erfolgten weitergehende Untersuchungen zu erzielbarer Thermospannung und Durchgangswiderstand vor dem Hintergrund der Festlegung optimaler Material- und Druckverfahrenskombinationen. Auf Basis der Ergebnisse wurden zur Herstellung thermoelektrischer Generatoren reindigitale, werkzeuglose Druckverfahren ausgewählt. Die Silberrnanostrukturen werden über den Inkjetdruck und die PEDOT:PSS Strukturen über ein Jet-Dispense Verfahren realisiert, da diese Kombination die kleinsten Widerstandswerte in einer dreischenkigen TEG Struktur aufwiesen. Die Thermospannungen blieben unbeeinflusst von Material- und Druckkombination und lagen bei einer Temperaturdifferenz von  $\Delta T = 65$  K bei 2 mV. Nachfolgend wurden systematische Parameteroptimierungen des Jet-Dispense Prozesses mit dem Ziel der Widerstandsreduzierung der TEG Strukturen und geometrische Anpassungen unter Berücksichtigung der elektrischen Eigenschaften - insbesondere der elektrischen Widerstände - durchgeführt. Weiterhin erfolgten Trocknungsuntersuchungen an den vorliegenden Strukturen, um geeignete und zeitsparende Trocknungsbedingungen festlegen zu können. Es zeigte sich, dass mit zunehmender Trocknungstemperatur und damit abnehmender Trocknungszeit die Widerstandswerte nicht wesentlich beeinflusst werden. An den prozessoptimiert hergestellten als auch geometrisch angepassten TEG Strukturen erfolgte eine vollständige Charakterisierung des Strom-Spannung Verhaltens und eine Leistungsbestimmung in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz. Es ergab sich eine Leistung von 4,1 nW für einen einschenkigen TEG mit einem Innenwiderstand von 29  $\Omega$ . Nach einer Berechnung für einen 1000-schenkigen TEG (Rei-

henschaltung von 1000 TEG-Grundstrukturen) ergibt sich somit eine rechnerische Leistung von  $4,1 \mu\text{W}$  mit einem Innenwiderstand von  $29 \text{ k}\Omega$ . Von der Leistung her würde dies für den Betrieb bestimmter mobiler Systeme ausreichen, allerdings sind die Innenwiderstände zu hoch und die Herstellung von 1000 Schenkeln drucktechnisch schwer zu realisieren. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde ein Konzept zur Widerstandsreduzierung und somit Stromerhöhung entwickelt. Dabei wurden flächige PEDOT:PSS Strukturen realisiert, mit deren Hilfe aufgrund einer zunehmenden Querschnittsfläche der Widerstand reduziert und somit der Strom erhöht werden kann. Diese flächigen Strukturen sollen gleichzeitig mit dem Ziel der Spannungserhöhung in Reihe geschaltet werden. Für die Realisierung eines Demonstrators kann mit Hilfe eines DC/DC Wandlers eine aufgewickelte TEG für die Ansteuerung einer LED genutzt werden.

# 1 Einleitung

Im Zuge der Energiewende wird es immer wichtiger, Energiesysteme zu entwickeln, welche CO<sub>2</sub>-neutral arbeiten, um damit vor dem Hintergrund der globalen Erwärmung ressourcenschonende und zukunftsfähige Lösungen anbieten zu können. Dazu ist es notwendig, Komponenten für Energiesysteme zu entwickeln und zu verwenden, welche einen nachhaltigen Nutzen und somit eine effektive Ausbeute des Systems gewährleisten und gleichzeitig die Energiekosten reduzieren.

Einen Ansatz bieten dabei thermoelektrische Generatoren (TEG), mit deren Hilfe Abwärme, welche in vielen Systemen und Prozessen ein ungewolltes Nebenprodukt ist, in elektrische Energie umgewandelt wird und damit wieder nutzbar gemacht werden kann. Thermoelektrische Generatoren machen sich den Seebeck-Effekt zunutze, welcher besagt, dass durch eine existierende Temperaturdifferenz bzw. -gradienten innerhalb zwei unterschiedlich elektrisch leitfähiger Materialien elektrische Energie generiert wird und in Form eines Stromes abgegriffen werden kann [1]. In den kommerziell erhältlichen thermoelektrischen Generatoren werden meist Halbleitermaterialien verwendet wie Blei-Tellur und Wismut-Tellurit Verbindungen. Ein Nachteil dieser Materialien ist erstens deren schlechte Umweltverträglichkeit und zweitens handelt es sich teilweise um selten vorkommende Elemente, was die Anschaffung der Materialien erschwert und zu hohen Materialkosten führt [1],[2]. Folglich ist es wichtig, umweltverträgliche und kostengünstige thermoelektrische Materialien zu verwenden, um den Erhalt der Umwelt zu gewährleisten und die Materialkosten zu reduzieren. Dies kann durch Nanomaterialien realisiert werden. Hierbei erfüllen sowohl anorganische und organische Halbleiter die Bedingungen. Durch nanostrukturierte Materialien verbessern sich die thermoelektrischen Eigenschaften. Im Hochtemperaturbereich finden anorganische Halbleiterverbindungen, wie nanostrukturiertes Silizium oder Silizium Germanium Legierungen Anwendung. Für den Raumtemperaturbereich (280K-380K) können konjugierte Polymere, wie 3,4-Polyethyldioxythiophen / Polystyrolsulfonat(PEDOT:PSS) als auch Nanokomposite aus konjugierten Polymeren mit CNT oder Graphen verwendet werden [3],[4]. Neben der Reduzierung der Materialkosten ist auch der Aspekt der Minimierung der Herstellungskosten essentiell, da Standard-TEG unter Nutzung sehr zeit- und kostenintensiver Prozesstechniken hergestellt werden [1],[3]. Dabei werden die sogenannten Thermoschenkel meistens aus polykristallinen Materialien herausgeschnitten und per Hand zu einem thermoelektrischen Modul zusammengesetzt. Weiterhin sind derzeitige TEG im Hinblick auf die Kosten pro Watt Leistung nicht wettbewerbsfähig (Nischenprodukt), wodurch eine Entwicklung bzw. Verwendung von kostengünstigen und effizienten Produktionsverfahren notwendig ist [5]. Dies kann durch die Anwendung von Drucktechniken realisiert werden, da sie eine preiswerte und ressourcenschonende Prozessfolge gewährleisten [6]. Ein weiterer Nachteil derzeitiger thermoelektrischer Module ist deren Inflexibilität durch die Verwendung von starren Substraten wie Keramik. Da es sich bei den kommerziell erhältlichen TEG immer noch um eine Nischenanwendung handelt, muss in Bezug auf die Entwicklung von TEG eine Markterweiterung angestrebt werden. Dies kann beispielsweise durch die Verwendung von flexiblen Materialien als Substrate erfolgen, da flexible thermoelektrische Generatoren auch für Anwendungen in mikroelektronischen Baugruppen und Sensoren im Bereich der „wearable electronics“ attraktiv

werden. Es handelt sich gerade bei der „wearable“ (tragbaren) Elektronik, um einen sehr aufstrebenden Markt.

Folglich ist es wichtig, für thermoelektrische Generatoren die Wettbewerbsfähigkeit zu gewährleisten, indem kostengünstige sowie flexible Materialien und Herstellungsprozesse entwickelt bzw. verwendet werden, welche gleichzeitig ressourcenschonend und umweltverträglich sind, damit die Kosten pro Watt reduziert werden können und eine Wirtschaftlichkeit thermoelektrischer Generatoren sichergestellt ist.

Aufgrund dieser Bedingungen werden im Rahmen des Projektes „Drucktechnologien zur Herstellung thermoelektrischer Generatoren („DruckTEG“) Nanomaterialien ausgewählt, welche umweltschonend und kostengünstig sowie kommerziell erhältlich sind und gleichzeitig mit kosteneffizienten und ressourcenschonenden Prozessverfahren bzw. Drucktechnologien auf flexiblen Substraten verarbeitet werden können. Die gedruckten thermoelektrischen Generatoren sollen im Temperaturbereich von 20 °C bis 100 °C angewendet werden, da sich für diesen Temperaturbereich die größten Potentiale bezüglich der Nutzung von Abwärme bieten. Es wird zunächst eine Literaturrecherche und Marktanalyse durchgeführt, die zur Auswahl potentiell geeigneter druckbarer thermoelektrischer Materialien und Substrate für den genannten thermischen Einsatzbereich führen. Zudem werden nanoskalige Silizium und Silizium Germanium Dispersionen hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit und Anwendbarkeit untersucht. Aufbauend darauf werden geometrische Varianten und Anordnungen der Basisstrukturen thermoelektrischer Generatoren konzipiert, hergestellt und hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften untersucht. Nach der Auswahl geeigneter Materialien, einer geeigneten Drucktechnologie und endgültigen Aufbauvariante werden die Prozessparameter hinreichend optimiert, um einen angepassten, volladditiven Fertigungsprozess zu erhalten. Nach erfolgreicher Optimierung erfolgt die Veranschaulichung des innovativen Ansatzes anhand eines Demonstrators.

## 2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen, welche dem Projektbericht zugrunde liegen, erläutert werden. Dazu wird zunächst auf die Thematik der Thermoelektrizität und deren notwendigen Parameter eingegangen und ein Überblick über die Anforderungen an thermoelektrische Materialien gegeben.

### 2.1 Grundprinzip eines Thermoelektrischen Generators

Thermoelektrische Generatoren (TEG) können thermische Energie in elektrische Energie umwandeln, indem der Seebeck-Effekt ausgenutzt wird. Dieser beschreibt die „Erzeugung“ von elektrischer Energie bzw. Strom durch die Verbindung von unterschiedlichen (Halbleiter-) Materialien, welche durch einen Temperaturgradienten ein Ladungsträgerkonzentrationsgefälle innerhalb der Materialien generiert, wodurch dies zu einer Potentialdifferenz ( $\Phi$ ) und somit zu einer Thermospannung führt. Diese Thermospannung  $U_T$  bzw. Leerlaufspannung ist wie folgt definiert:

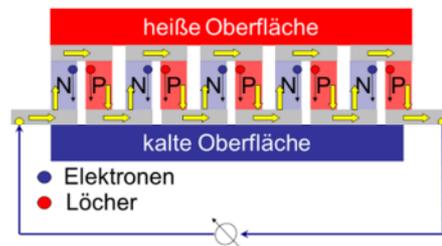
$$\Delta U_T = \Phi_B - \Phi_A = \int_{T_1}^{T_2} \underbrace{(\alpha_p - \alpha_n)}_{\Delta\alpha} dT = \Delta\alpha \Delta T \quad (1)$$

mit dem Seebeck-Koeffizienten vom n-Halbleiter  $\alpha_n$ , dem Seebeck-Koeffizienten vom p-Halbleiter  $\alpha_p$  und der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  [5].

Für den Seebeck-Koeffizient, welcher ein wichtiger Parameter für die Gütezahl von thermoelektrischen Generatoren ist, ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\Delta\alpha = \frac{dU_T}{dT} \quad (2)$$

In der folgenden Abbildung ist das Prinzip und der schematische Aufbau eines thermoelektrischen Generators dargestellt.



**Abbildung 1:** Schematische Aufbau eines thermoelektrischen Generators

Es wird ersichtlich, dass ein thermoelektrischer Generator elektrisch in Reihe und thermisch parallel geschaltet ist. Dies kann dadurch begründet werden, dass sich das thermoinduzierte Potential mit der Anzahl der Thermoschenkel  $n$  aufsummiert und somit ausreichend Energie für den gewünschten Anwendungsbereich erzeugt werden kann.

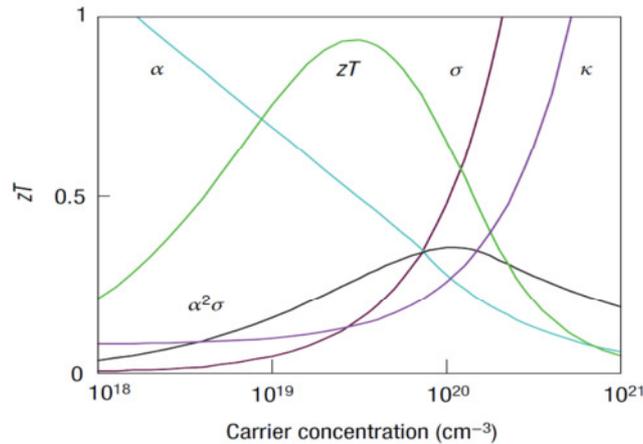
Die Güte und somit die Effizienz eines Thermoelektrischen Generators ist abhängig vom eingesetzten Material. Die Gütezahl ist definiert als  $zT$ -Wert („figure of merit“):

$$zT = \frac{\overbrace{\alpha^2 \sigma}^P T}{\kappa} \quad (3)$$

Die Effizienz eines thermoelektrischen Materials ist maßgeblich von der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$ , dem Seebeck-Koeffizienten  $\alpha$  und der spezifischen Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  abhängig.  $P$  bezeichnet in der Formel den Power Faktor, welcher für gute thermoelektrische Materialien hinreichend hoch sein muss.

## 2.2 Materialien

Ideale thermoelektrische Materialien weisen einen hohen Seebeck Koeffizienten, eine hohe elektrische Leitfähigkeit (also einen hohen Powerfaktor) und eine niedrige Wärmeleitfähigkeit auf.



**Abbildung 2:** Abhängigkeit des  $zT$ -Wertes von den Parametern [1]

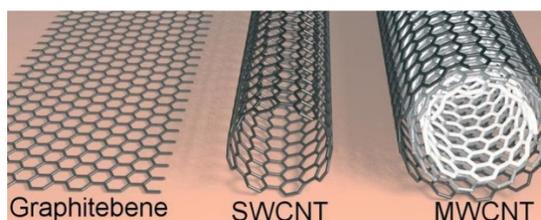
Die oben genannten Bedingungen stehen allerdings im Widerspruch zueinander, da einerseits die elektrische Leitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient entgegengesetzt von der Ladungsträgerdichte des Materials abhängen (siehe Abbildung 2) als auch hohe Ladungsträgerkonzentrationen gleichzeitig zu einer hohen Wärmeleitung führen. Daher müssen Materialien gewählt werden, welche einen guten Kompromiss zwischen den genannten Parametern bilden [1].

### 3 Stand der Wissenschaft und Technik

Thermoelektrische Generatoren finden seit den 60er Jahren Anwendung in der Raumfahrt und werden für die Stromversorgung von Sonden genutzt. Dabei wird die Zerfallswärme eines radioaktiven Materials wie Plutonium als thermische Energiequelle genutzt, um die Stromversorgung der Raumsonde zu gewährleisten [5]. Mitte der 1990er Jahre gewannen thermoelektrische Materialien immer mehr an Aufmerksamkeit im Bereich der angewandten Forschung, da theoretische Berechnungen nahe legten, dass die bis dahin schlechten Effizienzen von thermoelektrischen Materialien durch nanostrukturierte Materialien verbessert werden können. Durch die Verwendung von Nanostrukturen kann die elektrische Leitfähigkeit des Materials erhöht (Quantendots) oder die Wärmeleitfähigkeit reduziert werden (Nanodrähte oder amorphe Strukturen). Der aktuelle Forschungsschwerpunkt liegt auf komplexen Strukturen, mit denen die Güte der Materialien aufgrund einer Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit innerhalb des Materials erhöht werden kann. Diese Materialien sind im Speziellen für die Anwendung bei sehr hohen Temperaturdifferenzen geeignet. Oftmals handelt es sich dabei um Halbleitermaterialien, welche Ladungsträgerkonzentrationen im Bereich von  $10^{19}$ - $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$  aufweisen [7]. Untersuchungen ergaben, dass zum Beispiel mit Hilfe von nanokristallinen Silizium-Germanium (SiGe) Legierungen (mit  $< 1$   $\mu\text{m}$  Korngrenzen) im Bereich der Hochtemperaturanwendung höhere Gütezahlen erreicht werden können [1],[7].

Für den Raumtemperaturbereich (280 - 350K) finden toxische anorganische Halbleiterverbindungen wie Wismut-Tellurid und Blei-Tellur Verbindungen Anwendung. Deshalb konzentrieren sich die Forschungsansätze hier darauf die giftigen und selten vorkommende Elemente durch verfügbare und umweltfreundliche Materialien im Raumtemperaturbereich zu ersetzen [8]. Dabei gewinnen umweltfreundliche Nanomaterialien im Speziellen organische Poly-

mere immer mehr an Interesse, da sie gute Leitfähigkeiten und niedrige Wärmeleitfähigkeiten aufweisen [3],[4]. Besonders geeignet sind dabei konjugierte Polymere aufgrund ihrer intrinsischen Eigenschaften. Konjugierte Polymere sind organische Halbleiter, die ein konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem mit Doppel- oder Dreifachbindungen aufweisen. Dies führt zu einer intrinsischen Leitfähigkeit, die durch die Doppelbindung zustande kommt, weiterhin weisen sie kleine thermische Wärmeleitfähigkeit auf und sind deshalb besonders gut für Raumtemperaturanwendungen geeignet [3],[4]. Durch eine Verunreinigung von konjugierten Polymeren kann die Leitfähigkeit essentiell erhöht werden [9]. Mit diesen Materialien werden kleinere Effizienzen bzw. Gütezahlen als mit halbleiterbasierenden Materialien erzielt [3],[4]. Werden allerdings die Kosten pro Watt betrachtet, so sind organische Halbleiter im Vergleich mit Standard TEG Materialien durch ihre geringeren Materialkosten effizienter [10]-[12]. Auch Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT – carbonnanotubes) bieten einige Vorteile als angewendetes thermoelektrisches Material. Bei CNT handelt es sich um Kohlestoffatome die sich zu einer Molekülkette bilden und hexagonal angeordnet sind. Es entstehen dadurch Graphitebenen, welche zusammengerollt vorliegen und als Kohlenstoffnanoröhrchen bezeichnet werden. Sie können einwandig (SWCNT: single wall carbonnanotubes) oder mehrwandig (MWCNT: multiwall carbonnanotubes) vorliegen. Je nach Chiralität weisen sie halbleitende oder metallische Eigenschaften auf [13].



**Abbildung 3:** Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT: Carbon Nano Tubes) [14]

Gerade als Nanokomposit mit Polymeren finden Kohlenstoffnanoröhrchen als thermoelektrisches Material Anwendung [11],[15]-[17].

Gleichzeitig wurde auch das Potential von Drucktechnologien in der Herstellung von thermoelektrischen Generatoren erkannt, um die Produktionskosten zu reduzieren und flexible Strukturen herzustellen. Dabei sind organische und auch anorganische Pasten per Siebdruck- oder Dispensverfahren appliziert worden [11], [14] - [22]. Auch das Verdrucken von thermoelektrischen Generatoren über die Inkjet-Technologie findet seit neuester Zeit immer mehr Aufmerksamkeit [23],[24]. Bisher konnten die thermoelektrischen Generatoren, welche mit den besagten Drucktechnologien hergestellt wurden, nur kleine Leistungen erreichen. Doch durch eine geschickte Materialkombination ist es gelungen genügend Leistung zu erzeugen, um Sensoren zu versorgen [15],[16],[25] - [28]. Eine weitere mögliche Technologie ist das Jetten. Diese Technologie ist neben dem Siebdruck insbesondere im Bereich der Elektronikproduktion sehr fortgeschritten und steht vor dem industriellen Einsatz [29],[30].

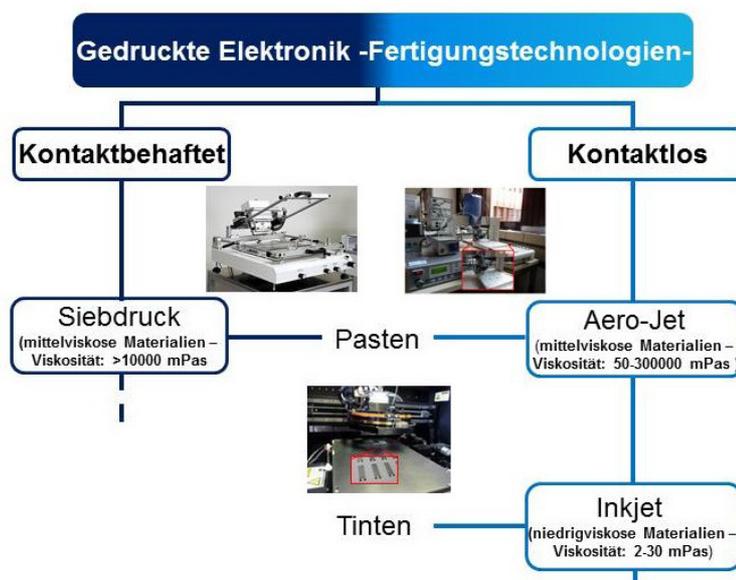
## 4 Experimentelle Grundlagen

Da dem Projektbericht zur Realisierung thermoelektrischer Generatoren kostengünstige Drucktechnologien zu Grunde liegen, werden die angewendeten Fertigungstechnologien

vorgestellt und die notwendigen Charakterisierungsmethoden, im Rahmen des Projektes verwendet oder extra konzipiert und umgesetzt wurden, eingehend erläutert.

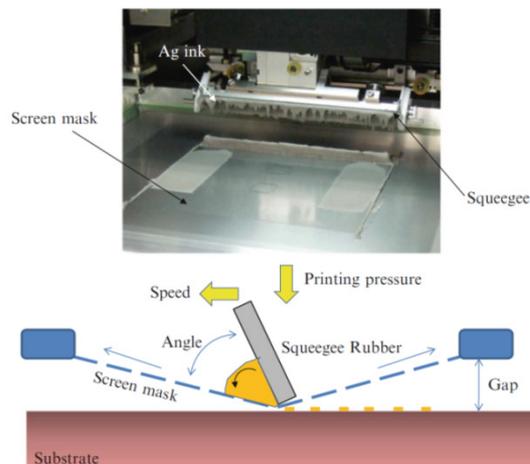
#### 4.1 Prozesstechnik zur Herstellung thermoelektrischer Strukturen

Die gedruckte Elektronik bezeichnet die Herstellung von elektronischen Bauelementen durch verschiedene Drucktechnologien. Diese Fertigungstechnologien können in kontaktbehaftete und kontaktlose Systeme unterteilt werden, hierzu sei auf Abbildung 4 verwiesen. Drucktechniken, welche mit dem Substrat in Berührung kommen, werden als kontaktbehaftet bezeichnet. Bei den kontaktlosen Verfahren werden die Druckmaterialien berührungslos auf die Trägerwerkstoffe appliziert. Je nach Drucktechnologie und Anwendung werden niedrigviskose (Tinten) bis hochviskose Druckmaterialien (Pasten) verwendet. In Abbildung 4 sind die Drucktechnologien, welche im Labor für Aufbau- und Verbindungstechnik (AVT) der Technischen Hochschule Nürnberg zur Verfügung stehen und für die Herstellung thermoelektrischer Strukturen verwendet wurden, aufgezeigt.



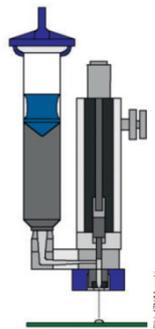
**Abbildung 4:** Fertigungstechnologien im Bereich der gedruckten Elektronik

Es liegen zwei kontaktlose Fertigungsverfahren vor, dazu zählen das Aero–Jet-Verfahren bzw. Jet Dispens Verfahren und das Inkjet-Verfahren. Als kontaktbehaftete Drucktechnologie steht der Siebdruck zur Verfügung. Beim Siebdruck werden mittelviskose Pasten (>10000 mPas) mithilfe eines Rakels über ein feinmaschiges Gewebe auf ein Trägerwerkstoff aufgetragen (siehe Abbildung 5).



**Abbildung 5:** Siebdruck [32]

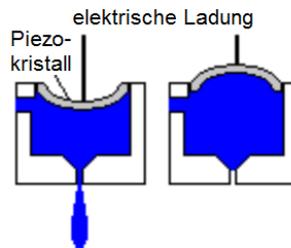
Beim Jet Dispensen können wie bei dem Siebdrucker mittelviskose Materialien (50-300000 mPas) in pastöser Form verdruckt werden. Hierbei handelt es sich um ein elektropneumatisches System. Dabei wird das zu verdruckende Material über eine Kartusche mit konstantem Druck in eine Dosierkammer gefüllt und mittels eines Kolbenhubs aus der Düse auf das Substrat appliziert. Der schematische Aufbau eines solchen Jet-Dispensers ist in der folgenden Abbildung 6 dargestellt.



**Abbildung 6:** schematischer Aufbau eines Aero Jets [33]

Mit Hilfe eines Inkjet-Druckers können niedrigviskose Materialien (2 - 30 mPas) berührungslos aufgetragen werden. Dabei wird das Material über Piezoelemente, an denen ein Spannungspuls angelegt wird, auf das Substrat geschossen. Dies ist schematisch in Abbildung 7 dargestellt.

### Piezelektrische Technologie



Der Piezokristall biegt sich durch das Anlegen einer Spannung und schießt somit die Tinte aus der Düse.

**Abbildung 7:** schematische Darstellung der piezoelektrisch basierenden Inkjet-Technologie [34]

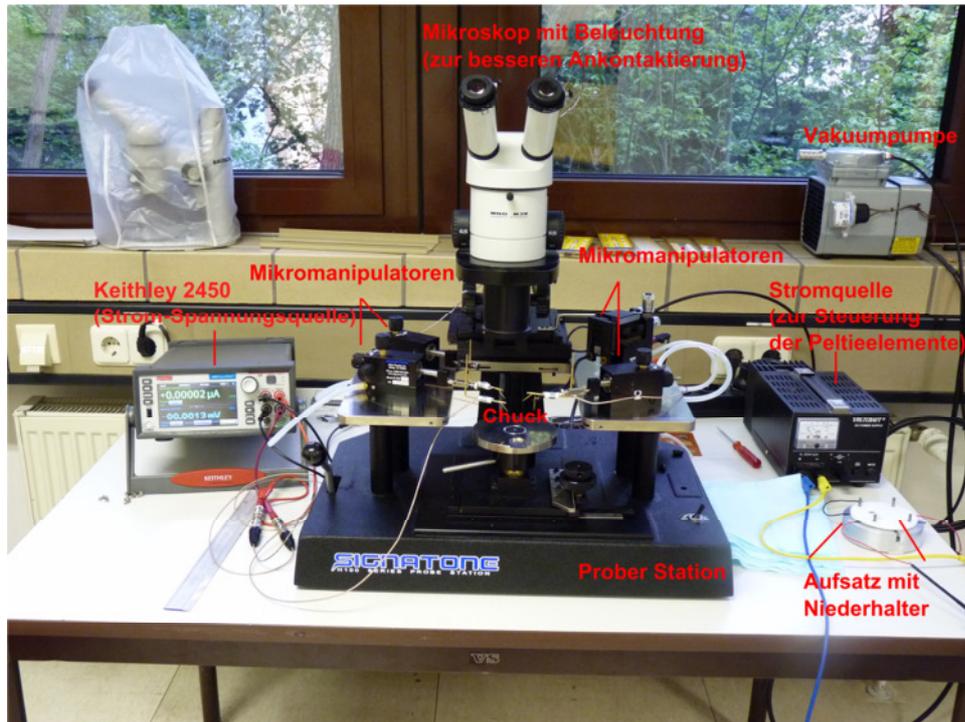
Im Rahmen der Durchführung dieses Forschungsprojektes werden folgende Drucksysteme eingesetzt:

- Siedrucker: Mat S 30 von EKRA
- Jet Dispenser: Aero Jet M Jet-A von Musashi Engineering
- Inkjet Drucker:  
OmniJet 100 von UniJet ausgestattet mit FujifilmDimatix DMC-11610

## 4.2 Messung thermoelektrischer Eigenschaften

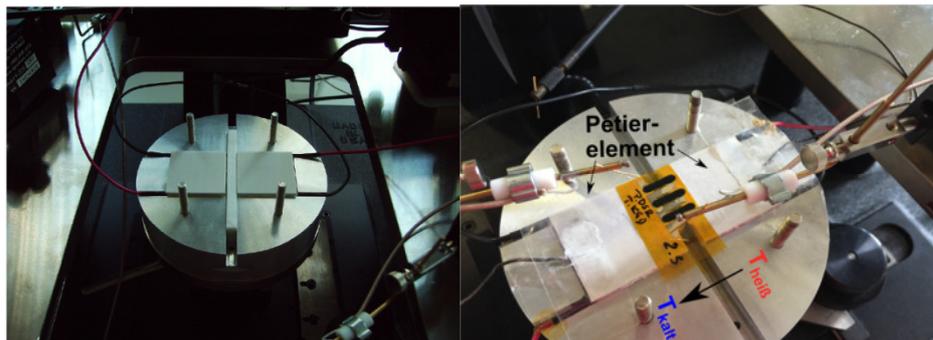
### 4.2.1 Seebeck-Koeffizienten Messung

Zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten ist ein Messplatzaufbau konzipiert und umgesetzt worden, indem eine Prober Station (Signatone H150), 4 Mikromanipulatoren (3 Signatone S725, ein hausinterner) und eine Source Meter Unit (Keithley 2450) im Rahmen des Projektes angeschafft wurden (siehe Abbildung 8).



**Abbildung 8:** Seebeck-Koeffizienten Messplatz

Außerdem ist eine zusätzliche Einheit entwickelt und hergestellt worden, mit dessen Hilfe der Temperaturgradient erzeugt werden kann, welcher für die Seebeck Koeffizienten Messung von Nöten ist. Bei diesem Element handelt es sich um einen Aluminiumblock, wie in Abbildung 9 dargestellt, in dem zur Erzeugung einer Temperaturdifferenz zwei Peltierelemente integriert wurden. Dieser Aufsatz ist so konzipiert, dass er über einen Nut auf den Chuck geschoben werden kann.



**Abbildung 9:** Aufsatz für die Seebeck-Koeffizienten Messung mit integrierten Peltierelementen zur Erzeugung der Temperaturdifferenz

Die Proben bzw. thermoelektrischen Generatoren werden mit den Mikromanipulatoren bzw. Messspitzen kontaktiert und die Leerlaufspannung in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz gemessen. Aus der Steigung ergibt sich dann nach Formel (2) der Seebeck Koeffizient.

#### 4.2.2 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit ist ein Maß dafür, wie gut Elektronen in einem Material geleitet werden und wie folgt definiert:

$$\sigma = ne\mu, \quad (4)$$

wobei  $n$  für die Ladungsträgerkonzentration,  $e$  für die Elementarladung und  $\mu$  für die Ladungsträgerbeweglichkeit steht.

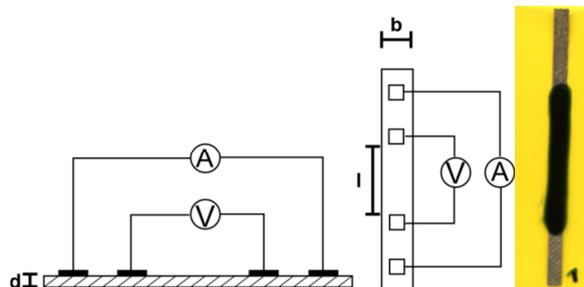
Der spezifische Widerstand  $\rho$  kann über eine Zwei-Punkt-, Vier-Punkt- oder Van-der-Pauw-Messmethode bestimmt werden und verhält sich reziprok zur elektrischen Leitfähigkeit:

$$\frac{1}{\rho} = \sigma \quad (5)$$

Im Folgenden wird lediglich auf die Vier-Punkt-Messung eingegangen, da sich im Rahmen des Projektes ergeben hat, dass die vorliegenden Materialien nicht mit der Van der Pauw Methode analysiert werden können und bei der Zwei-Punkt Messung zu viele Fehlergrößen mit in den Messwert einfließen (Kontakt- als auch Kabelinnenwiderstände).

#### 4.2.3 Vier Punkt Messung

Bei der Vier-Punkt-Messung werden an jeweils zwei Kontaktflächen Strom eingespeist und Spannung abgegriffen, welches in Abbildung 10 (links) für eine Leiterbahn schematisch dargestellt ist. Gleichzeitig zeigt Abbildung 10 (links) die zu vermessenden Strukturen. Das Ohmsche Gesetz sei dabei vorausgesetzt.



**Abbildung 10:** schematische Darstellung einer Vier Punkt Messung an einer Leiterbahn und zu vermessenden Strukturen

Der spezifische Widerstand kann dann wie folgt berechnet werden:

$$\rho = \frac{R \cdot b \cdot d}{l} = \frac{RA}{l}, \quad (6)$$

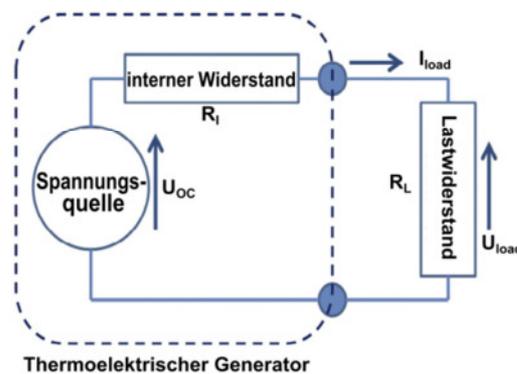
wobei  $R$  der gemessene Widerstand ist,  $A$  die Querschnittsfläche die sich aus der Schichtdicke und der Breite der Leiterbahn ergibt, sowie  $l$  der Länge zwischen den Spannungskontakten [35].

Die zu vermessenden Strukturen für die Untersuchungen sind 20 mm lang und weisen eine Breite von ca. 2-3 mm (abhängig von den Prozessparametern) auf. Gleichzeitig ist das vorliegende Material für die bessere Messbarkeit und Anwendung im TEG auf Silberkontaktflä-

chen verdruckt worden, da diese auch als Kontaktmaterial bzw. Kombinationsmaterial im TEG dienen. Die Messungen sind mit einem Messadapter ( $l=30\text{ mm}$ ) durchgeführt worden und der Widerstand  $R$  wurde nach dem obigen Prinzip mit Hilfe einer Strom-Spannungsquelle bestimmt. Die Leitfähigkeit wird durch Formel (6) und (5) berechnet.

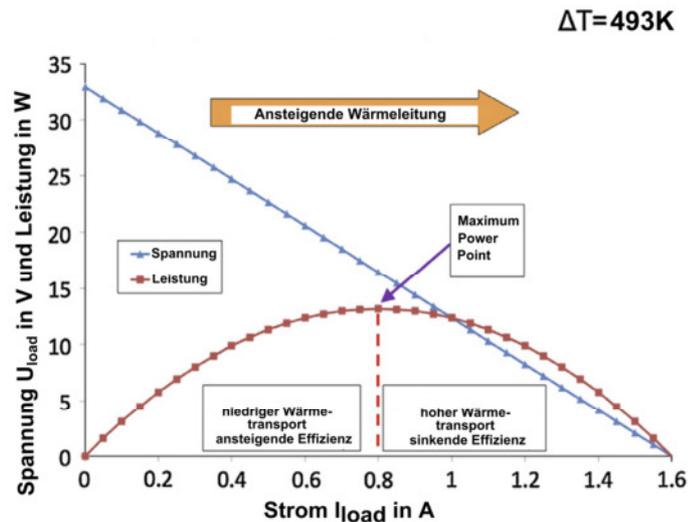
#### 4.2.4 Strom-Spannungs-Kennlinien

Ein Thermoelektrischer Generator kann prinzipiell als eine Spannungsquelle mit einer Leerlaufspannung  $U_{OC}$ , welcher in Reihe mit einem internen Widerstand  $R_i$  geschaltet ist, betrachtet werden (siehe Abbildung 11).



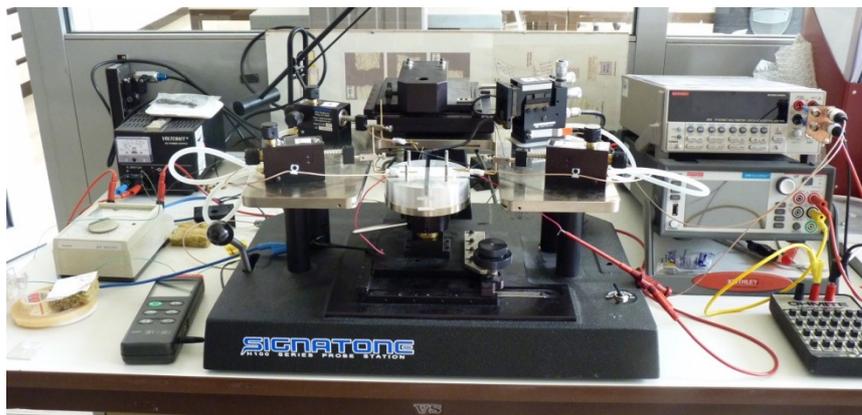
**Abbildung 11:** Ersatzschaltbild eines thermoelektrischen Generators nach [36]

Für einen gegebenen thermalen Arbeitspunkt (entsprechend der Anwendung) wird eine elektrische Leistung durch den thermoelektrischen Generator geliefert und ändert sich mit dem gelieferten Strom  $I_{load}$  bezüglich der elektrisch angelegten Last  $R_L$  (parallel zum TEG). Es ist notwendig Thermoelektrische Generatoren parallel und in Serie zu schalten, um die nötigen Leistungen  $P_{out}$  die für die Anwendung benötigt werden zu erreichen. Dabei wird das Strom-Spannungs-Verhalten des thermoelektrischen Generators berücksichtigt und angepasst. Es erfolgt eine Leistungsanpassung. Die maximale Leistung wird erzielt, wenn der Innenwiderstand des Thermoelektrischen Generators dem Lastwiderstand  $R_L$  entspricht. Dieser Punkt wird auch als Maximum Power Point (MPP) bezeichnet.



**Abbildung 12:** Beispiel für eine I-U und P-I Kennlinie eines Thermoelektrischen Generators bei einer Temperaturdifferenz von  $\Delta T = 220^\circ C$  nach [36]

In Abbildung 12 ist eine Strom-Spannungs- (U-I) und Strom-Leistungs- (P-I) Kennlinie eines thermoelektrischen Generators beispielhaft bei einer Temperaturdifferenz von 493K dargestellt. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem ausgegebenen Strom  $I_{Load}$  und der ausgegebenen Spannung  $U_{Load}$ , da es sich um einen ohmschen Widerstand handelt. Der Innenwiderstand ergibt sich aus der Steigung der I-U Kennlinien. Weiterhin ist ersichtlich, wie oben beschrieben, dass ein maximaler Leistungspunkt (MMP) existiert. Durch den Peltiereffekt (umgekehrter Seebeck-Effekt) kommt es in thermoelektrischen Generatoren zu einem unerwünschten thermischen Widerstand, welcher vom fließenden Strom des äußeren Stromkreises abhängig ist. Ein kleiner elektrischer Strom führt somit zu einem niedrigen Wärmetransport bzw. –strom im Bauelement, wodurch die Effizienz des thermischen Widerstandes ansteigt (siehe Abbildung 12). Im Falle eines kurzgeschlossenen Stromkreises wird der höchst mögliche Wärmestrom erzielt und es folgt ein ineffizienter Wärmekreislauf mit einer großen Menge an Wärmeenergie, was bei der Energieerzeugung keinen Vorteil bringt. Fließen hohe Ströme, so kommt es auch zu einem hohen Wärmetransport und der thermische Widerstand sinkt. Um diesen Effekt also zu vermeiden müssen thermoelektrische Generatoren im MMP oder bei hinreichend hohen Strömen betrieben werden.



**Abbildung 13:** Messplatzaufbau für die Messung der Strom-Spannungskennlinie

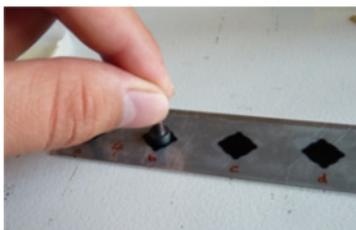
Für die Messung der Strom-Spannungskennlinie in Abhängigkeit von einem Lastwiderstand wird der Seebeck-Koeffizienten Messplatz angepasst (siehe Abbildung 13). Dazu wird wie in Abbildung 11 dargestellt ein Lastwiderstand  $R_L$  parallel zum TEG geschaltet und die sich ergebende Lastspannung  $U_{\text{load}}$  (in Reihe) und der Laststrom  $I_{\text{load}}$  (parallel) abgegriffen.

### 4.3 Mechanische Charakterisierung

Vor dem Hintergrund der späteren Realisierung thermoelektrischer Generatoren ist es erforderlich, neben elektrischen Eigenschaften und Kennwerten zusätzlich das mechanische Verhalten der gedruckten Schichten, konkret die Haftung, zu untersuchen. Nachdem dieses Thema in der vorliegenden Literatur bisher nicht behandelt worden ist, ergibt sich diesbezüglich Handlungsbedarf. Damit soll sichergestellt werden, dass nur Materialkombinationen aus Substratfolien und Tinten bzw. Pasten für TEG Verwendung finden, die über einen ausreichenden Haftverbund verfügen.

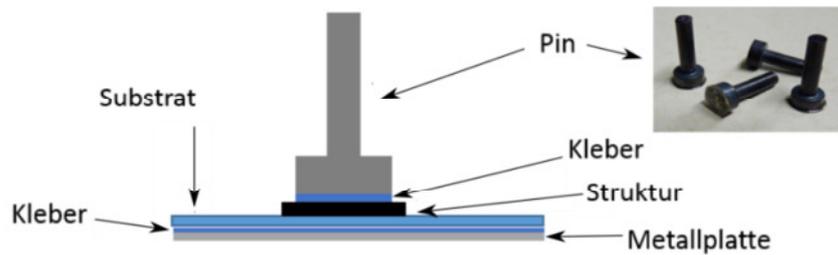
Die mechanischen Eigenschaften der verwendeten Materialien können über deren Haftungsverhalten beurteilt werden. Die Bestimmung der Haftfestigkeit der Strukturen erfolgt über einen Abzugstest nach Norm ISO 4624:2014. Hierzu wird eine Zugprüfmaschine der Firma Iatron 5943 verwendet.

Nach Norm können Proben mit einem Durchmesser von 7mm für die Abzugstests verwendet werden. Die zu untersuchenden Strukturen sind in Abbildung 14 gezeigt.



**Abbildung 14:** Strukturen für Abzugstest an der Zugprüfmaschine

In der folgenden Abbildung 15 ist das Prinzip der notwendigen Schritte für einen Abzugstest dargestellt.



**Abbildung 15:** Schematischer Aufbau für das Prinzip des Abzugstests

Die Strukturen werden auf die zu untersuchenden Substrate gedruckt und mit einem Zwei-Komponenten Epoxidkleber (Uhu Plus Endfest 300) auf ein Aluminiumblech geklebt. Die Schichtdicke beträgt etwa  $50\mu\text{m}$ . Danach erfolgt das Aufkleben der Abzugskörper bzw. Pins (Auswerfstifte Firma Knarr HSS 37555) mit einem definierten Anpressdruck, wofür eine Vorrichtung entwickelt wurde. Mit Hilfe der Zugprüfmaschine werden die Probenkörper abgezogen und es resultiert eine Maximalkraft  $F_{\text{max}}$  beim Bruch der Struktur, wodurch die Haftfestigkeit nach (7) bestimmt werden kann und  $\pi r^2$  der Flächeninhalt der Kreisstruktur ist.

$$\sigma_H = \frac{F_{\text{max}}}{\pi \cdot r^2} \quad (7)$$

## 5 Planung, Durchführung und Ergebnisse

Das Arbeitsprogramm von Teilprojekt 5 wird in Tabelle 1 gezeigt

**Tabelle 1: Projektablaufplan**

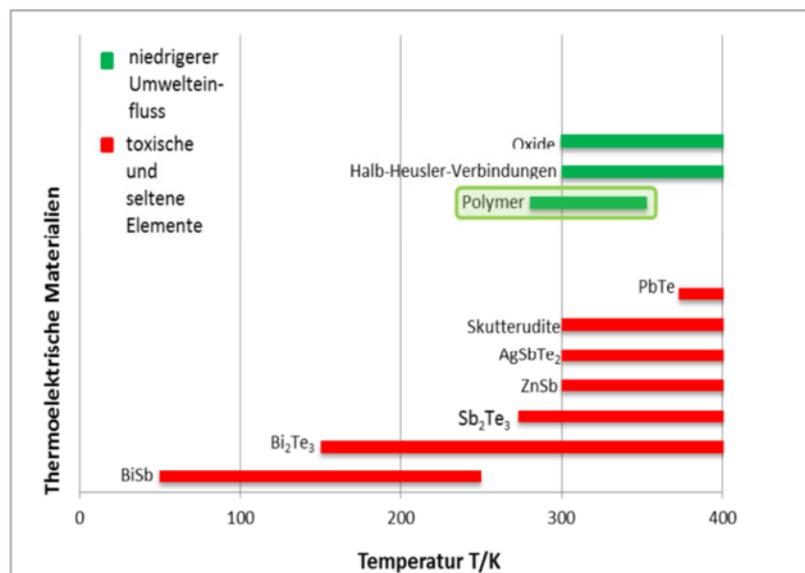
Arbeitsprogramm	1. Jahr				2. Jahr				3. Jahr			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
<b>AP 1: Auswahl Materialien</b>												
AP 1.1. Tinten		■										
AP 1.2. Substrate		■										
<b>AP 2: Anpassung der Materialien</b>												
AP 2.1. Tinten		■	■	■	■	■	■	■	■	■		
AP 2.2. Substrate		■	■	■	■	■	■	■	■	■		
<b>AP 3: Herstellung gedruckter Strukturen</b>												
AP 3.1. Drucken von Strukturen		■	■	■	■	■	■	■	■			
AP 3.2. Verdichten der Strukturen			■	■	■	■	■	■	■			
AP 3.3. Eigenschaftsbewertung				■	■	■	■	■	■	■		
<b>AP 4: Konzeptionierung, Herstellung, Charakterisierung der TEG</b>												
AP 4.1: Konzeptionierung						■	■	■	■	■	■	
AP 4.2: Optimierung Herstellverfahren						■	■	■	■	■	■	
AP 4.3: Charakterisierung und Optimierung Aufbau							■	■	■	■	■	■
<b>AP 5: Demonstrator</b>												
AP 5.1: Herstellung TEG-Demonstrator											■	■
AP 5.2: Aufbau TEG zusammen mit Sensor und Anzeige											■	■

### 5.1 AP 1: Auswahl druckbarer Materialien für thermoelektrische Generatoren

In diesem Arbeitspaket erfolgte eine Identifizierung und Festlegung auf druckbare und kommerziell erhältliche Materialien, welche für den Einsatz in thermoelektrischen Generatoren für Raumtemperaturanwendungen (max. 400 K) geeignet sind. Daher wurde eine Literatur- und Marktrecherche durchgeführt, welcher drei Kriterien zugrunde gelegt wurden:

- Umweltverträglichkeit und Toxizität
- Materialzusammensetzung mit seltenen Elementen
- Temperaturbereich (max. 400 K)

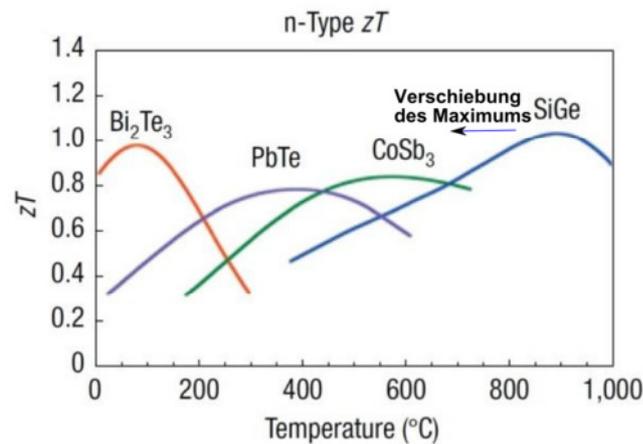
Es erfolgte eine systematische Durchsicht an Literaturquellen [1], [4], [5], [7], [8], [37]-[41] und gleichzeitig eine Eingliederung der Materialien unter den genannten Kriterien (siehe Abbildung 16).



**Abbildung 16:** Literaturrecherche zu thermoelektrischen Materialien und Einteilung dieser in Umweltverträglichkeit und Toxizität

Unter Berücksichtigung der Herstellungskosten und kommerziellen Verfügbarkeit stellten sich Polymere als potentiell geeignete Materialien für die Anwendung in thermoelektrischen Generatoren heraus. Polymere, im Speziellen konjugierte Polymere sind nanostrukturelle organische Halbleiter und weisen ein  $\pi$ -Elektronensystem mit Doppel- oder Dreifachbindungen auf. Daher sind sie intrinsisch leitfähig, haben niedrige Wärmeleitfähigkeiten und sind aufgrund der genannten Eigenschaften besonders für Raumtemperaturanwendungen geeignet [3],[4]. Durch eine Verunreinigung der Polymere kann deren Leitfähigkeit weiterhin erhöht werden [31]. Zwischen den möglichen Polymeren erfolgte eine weitere Festlegung unter Betrachtung der notwendigen thermoelektrischen Eigenschaften auf PEDOT:PSS (Poly(3,4 ethyldioxythiophen):polystyrolsulfonat). Auch im Hinblick auf die Marktanalyse ergab sich, dass PEDOT:PSS sehr gut kommerziell für die verwendbaren Drucktechnologien in Form von Pasten und Tinten zur Verfügung stehen. Eine weitere Möglichkeit, die Leitfähigkeit von PEDOT:PSS zu steigern, liegt darin, verfügbare polare Lösemittel wie Polyethylenglycol, Dimethylsulfoxid, N,N-dimethylformamid und tetrahydrofuran beizumischen [42],[43]. Weiterhin kann die Leitfähigkeit oder der Seebeck-Koeffizient von PEDOT:PSS durch die Verwendung von Nanokompositen aus CNT, Metallen oder Graphen gesteigert werden [44]-[51].

Neben PEDOT:PSS wurden mit dem Walter Schottky Institut der Technischen Universität München n-dotierte nanokristalline Silizium (Si) und Silizium-Germanium (Si-Ge) Dispersionen entwickelt, welche an der TH Nürnberg im Druckprozess (Inkjetdruck) angewendet und entsprechend ihres Druckverhaltens und ihrer Anwendbarkeit charakterisiert sowie analysiert wurden. Hintergrund dessen ist, dass sich das Maximum des  $zT$  Wertes für nanokristalline Si-Ge Legierungen zu kleineren Temperaturen hin verschiebt und somit im Vergleich zu PEDOT:PSS ( $zT = 1 \cdot 10^{-2}$  [4]) höhere Effizienzwerte erzielt werden können bei 300K (siehe Abbildung 17).



**Abbildung 17:**  $zT$  Werte für n-dotierte thermoelektrische Standardmaterialien [1]

Es erfolgte eine Marktanalyse bezüglich der Verfügbarkeit von den genannten Materialien unter Berücksichtigung der für den jeweiligen Druckprozess notwendigen Bedingungen, wie Viskosität (siehe auf Kapitel 4.1), pH Wert (wichtig für Inkjetprozess) und Schichtwiderständen bzw. Leitfähigkeitswerte der Schichten.

Auf Basis der durchgeführten Marktanalyse sind die folgenden Materialien im Rahmen des Projektes beschafft und untersucht worden:

**Tabelle 2: vorliegenden Materialien für den Inkjet-Druck – Tinten**

Hersteller	Material	Feststoff- gehalt/ w.%	$\sigma$ / S/cm	$\eta$ / mPas	R/ $\Omega$ /sq	pH- Wert
HereausClevios	PEDOT:PSS P Jet 700 N	0,65	582	12	-	5-8
Brewer Science	CNT (CNTRENE 3024 A3-R)	-	240	-	150	-
TU München - WSI	Si <sub>80</sub> Ge <sub>20</sub> n-dotiert (2 % P)	8,9	-	5,7	-	-
	Si n-dotiert (2 % P)	-	-	-	-	-
Advanced Nano Products ANP	Ag (DGP 40 TE-20 C)	30 - 35	-	10 - 17	-	-

**Tabelle 3: vorliegenden Materialien für das Jet-dispensen bzw. den Siebdruck – Pasten**

Hersteller	Material	Feststoff- gehalt/ w.%	$\eta$ / mPas	R/ $\Omega$ /sq
HereausClevios	PEDOT:PSS S V3	-	3,2	380
HereausClevios	PEDOT:PSS S V4	-	4,7	240
Brewer Science	CNT (CNTRENE3020 A9-R)	-	-	1
DuPont	Ag (DuPont 5000)	58 - 62	3,5 – 16,0	-

Es sei darauf hingewiesen, dass im Projektjahr 3 die S V4 Paste angeschafft wurde. Ziel war es mit dieser Paste höhere Leitfähigkeiten der Strukturen zu erreichen und somit den TEG zu optimieren. Die Paste weist laut Angabe des Herstellers, wie Tabelle 3 entnommen werden kann, eine etwas höhere Viskosität und einen niedrigeren Schichtwiderstand im Vergleich zur SV3 Paste auf.

Als Trägerwerkstoffe wurden aufgrund ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit und Flexibilität Polyethylenterephthalat (PET) und Polyimid (PI) gewählt.

## 5.2 AP2: Anpassung der zu verarbeitenden Materialien

In diesem Arbeitspaket sollten Wirkzusammenhänge von den vorliegenden Materialien und deren Verarbeitbarkeit mit den jeweiligen Drucktechnologien erarbeitet werden. Ziel war es, Besonderheiten und Einflüsse der jeweiligen Prozesse bei der Materialauftragung bzgl. ihrer elektrischen Funktionalität zu untersuchen und gleichzeitig druckbare Materialien zu erhalten, welche reproduzierbare Verarbeitungseigenschaften aufweisen.

Nach folgend werden die Ergebnisse der Verarbeitbarkeit von den vorliegenden Tinten und Pasten mit den verschiedenen Druckverfahren beschrieben. Dabei sei darauf hingewiesen, dass es sich hierbei um eine knappe Zusammenfassung handelt. Eine ausführlichere Betrachtung kann Projektbericht 1 und 2 entnommen werden.

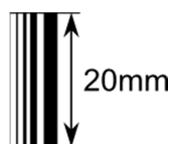
### 5.2.1 Inkjet

Es ergeben sich folgende grundlegenden Voraussetzungen an den Inkjet-Druckprozess und die Materialien für die Anwendung in thermoelektrischen Generatoren:

- Bildung und Ausstoß von Tropfen durch Anlegen eine Spannungspulses
- Stabiler Druckprozess (keine Ausfallraten/keine Düsenausfälle)
- Vollflächigen bzw. homogenen Strukturen als Druckergebnis, was eine gutes und zeitlich stabiles Benetzungsverhalten voraussetzt (keine Entnetzung)
- Reproduzierbarkeit der Verarbeitungseigenschaften und Strukturen

Da eine Anwendung der Materialien in thermoelektrischen Generatoren angedacht ist, wurde für die Darstellung im Abschlussbericht die Auswertung des Druckbildes auf ein Linienlayout beschränkt (siehe Projektbericht 1 und 2).

Das Layout kann Abbildung 18 entnommen werden:



**Abbildung 18:** Linienlayout mit verschiedenen Linienbreiten  
(von links nach rechts: 0,1; 0,25; 0,5; 1 und 2 mm)

#### 5.2.1.1 Verarbeitung von Silizium und Silizium-Germanium Tinten

Die vorliegenden Tinten vom Walter Schottky Institut wurden hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit im Inkjet Drucker untersucht und deren Druckbild analysiert. Um eine Tropfenbildung im Drucker gewährleisten zu können, ist es notwendig zunächst eine Waveform zu bestimmen. Die Waveform ist der Spannungspuls, welcher an die Piezoelemente gegeben wird, um Tropfen zu generieren. Es ergaben sich folgende Waveformen zur Tropfengenerierung für die vorliegenden Si und Si-Ge Tinte (siehe Abbildung 19):



Ultraschallvorbehandlung nicht gänzlich gelöst werden konnte. Aus diesem Grund wurde in Zusammenarbeit mit dem Walter Schottky Institut die direkte und schnelle Verarbeitung der Tinte durchgeführt, um die Lagerungszeiten zu minimieren und das Druckverhalten eventuell zu verbessern. Dazu sind die Tinten einen Tag zuvor am Institut der TU München zu einer Dispersion verarbeitet worden und einen Tag später in einem gekühlten Ultraschallbad an der TH Nürnberg vermischt und anschließend direkt verdruckt worden. Die einzelnen Arbeitsschritte können Projektbericht 2 entnommen werden. Dieses Vorgehen führte lediglich zu einer kleinen Verbesserung auf PI. Das Druckbild konnte allerdings nach mehrstündiger Verwendung der Tinte nicht reproduziert werden, da die Tinte im Druckkopf wieder agglomeriert ist. Auch eine Plasmabehandlung der Substrate (3 min. Ar) zeigte keine Verbesserung des Haftungsverhaltens.

Es traten also folgende Probleme bei der Verarbeitung der Silizium und Silizium-Germanium Tinte auf:

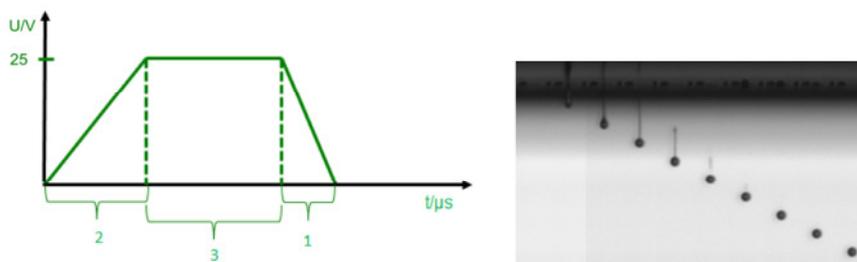
- Agglomeration der Dispersion während des Druckprozesses sowie nach langer Lagerung
- kein stabiler Druckprozess/keine Reproduzierbarkeit
- schlechtes Benetzungsverhalten/Entnetzung auf den untersuchten Foliensubstraten

Eine Verarbeitung der vorliegenden Tinte im Inkjetdruck und somit eine Verwendung in thermoelektrischen Generatoren ist aufgrund der genannten Probleme nicht möglich. Um eine Agglomeration von Nanopartikeln innerhalb der Dispersion zu verhindern, wäre es notwendig Additive oder Stabilisatoren zu verwenden, wie es beispielsweise bei Silbernanopartikeln üblich ist. Dieser Aufwand kann nicht im Rahmen des vorliegenden Projektes betrieben werden. Gleichzeitig fehlt für eine Tintenentwicklung das notwendige Know How, da der ganze Prozess zur Herstellung nicht trivial ist, wodurch ein Tintenhersteller als Projektpartner benötigt wird.

### 5.2.1.2 Verarbeitung von PEDOT:PSS Tinten

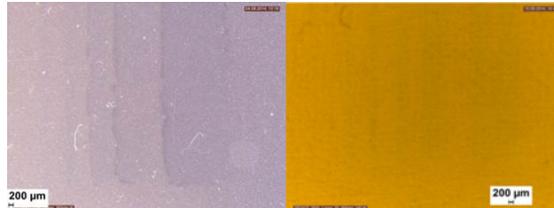
Die Vorgehensweise der Untersuchung bezüglich der Verarbeitbarkeit und der Wirkzusammenhänge ist dieselbe wie für die Si und Si-Ge Tinte.

Es ergab sich folgende Waveform für die PEDOT:PSS Tinte:



**Abbildung 21:** PEDOT:PSS Waveform (links) und Tropfen im Flug (rechts)

Die Strukturen wurden mit Substratheizung (40 °C) und einer Auflösung von 900 dpi gedruckt. Während des Druckprozesses kam es auch hier zu einem Zusetzen der Düsen, wodurch ein ständiges reinigen von Nöten war. In der Abbildung 22 ist das Druckergebnis mit der vorliegenden PEDOT:PSS Tinte zu sehen.



**Abbildung 22:** Inkjet Druck PEDOT:PSS Linien (Auflösung: 900 dpi)

Es sind sehr dünne Strukturen, welche gleichzeitig an den Rändern zu verlaufen scheinen, und keine homogene Struktur ergeben. Dies waren die einzigen Druckergebnisse, welche mit der Tinte erzielt werden konnten, da trotz Einhaltung der Lagerbedingungen keine Tropfengenerierung nach mehrmaligen Versuche mehr erzielt werden konnte.

Aufgrund seines schlechten Verarbeitungsverhaltens ist die vorliegende Tinte ineffektiv für die Anwendung in thermoelektrischen Generatoren.

Da die Bedingungen für einen guten Druckprozess und ein gutes Druckergebnis für die vorliegenden Inkjet Tinten nicht gegeben sind, erfolgt eine Konzentration auf die Verarbeitung der vorliegenden Druckpasten mittels Siebdruck und Jet-Dispensing Prozess. Hierbei werden lediglich Linien mit einer Länge von 20 mm und einer Breite von 2 mm betrachtet.

## 5.2.2 Siebdruck

### 5.2.2.1 PEDOT:PSS

Zur genaueren Betrachtung der Untersuchungsergebnisse bezüglich siebgedruckter Strukturen sei auf Zwischenbericht 1 und Zwischenbericht 2 verwiesen.

Zusammenfassend konnten via optimierten Siebdruck sehr dünne, transparente Strukturen mit der vorliegenden PEDOT:PSS Paste appliziert werden. Daher wurden Sie in thermoelektrischen Generatoren für weitere Untersuchungen im späteren Verlauf angewendet.

### 5.2.2.2 CNT

Rückblickend auf den Projektbericht 2 ergab sich für siebgedruckte Strukturen ein geringer Füllgrad nach einer Optimierung der Prozessparameter bei einem Einfachdruck. Dies konnte durch die Anwendung von Mehrfachdrucken verhindert werden und es ergab sich ein homogenes Druckbild. Allerdings bringen Mehrfachdrucke den Nachteil mit sich, dass eine große Menge an Material verbraucht wird. Werden gleichzeitig die Kosten des vorliegenden Materials berücksichtigt, so ist die Verwendung von CNT via Siebdruck wirtschaftlich gesehen ineffektiv. Weiterhin sind CNT Strukturen mit dem Schablonendrucker hergestellt worden. Dabei werden die notwendigen Strukturen in ein Blech gestanzt/gefräst und das Material wie bei einem Siebdruckprozess mit Hilfe eines Rakels aufgetragen. Es zeigte sich, dass durch den Schablonendruckprozess deutlich dickere Schichten (ca. 3 µm) erzielt werden konnten. Es

erfolgen weitere Untersuchungen, die im Rahmen des Projektes nicht mehr berücksichtigt werden können.

### 5.2.3 Jet Dispensing

Im Folgenden werden die Druckparameter, welche den Jet-Dispense Prozess beeinflussen vorgestellt, da diese im weiteren Verlauf des Projektberichtes noch eine wichtige Rolle spielen. Bei dem Jet-Dispense Prozess ist die Tropfenbildung als auch das Druckbild von folgenden Parametern abhängig:

- Druck  $p$
- Kolbenhub  $H$
- Öffnungs- und Schließzeit (ON TIME und OFF TIME) der Düse
- Druckgeschwindigkeit des Kopfes  $v$  mit Beschleunigungszeiten  $t$
- Temperatur (angelegt an Düsenkanal)

Gleichzeitig beeinflussen diese Parameter auch die Schichtdicke, sowie -breite

Für die vorliegende PEDOT:PSS und CNT Paste wurden im Rahmen des Arbeitspaketes die Tropfengüte bzw. -qualität bestimmt, mit deren Hilfe eine Aussage über die Reproduzierbarkeit des Druckprozesses getroffen werden kann. Für die SV3 Paste und CNT Paste ergaben sich bei einer 25x25 Matrix eine gute reproduzierbare Qualität der Tropfen. Weiterhin wurden die oben genannten Prozessparameter soweit optimiert, dass Leiterbahnen realisiert werden konnten und dessen Reproduzierbarkeit überprüft.

Es wurden mit folgenden Parametersätzen für die vorliegenden Materialien Linienstrukturen erzeugt:

**Tabelle 4: ersten Prozessparameter zur Herstellung von Leiterbahnen**

Material	$p/$ MPa	ON-OFF Zeit/ms	$v/mm/s$	$t/ms$	$H/mm$	Temperatur $T/^\circ C$
SV 3	0,035	3/3	60	10	1,5	40
SV 4	0,045	3/3	20	10	1,5	40
CNT	0,036	10/5	30	10	1,5	40

Vorweg wird darauf hingewiesen, dass die SV3 Paste im ersten Projektjahr angeschafft worden ist und sich die Ergebnisse aus Projektjahr 1 und 2 auf die SV3 Paste beziehen. Es konnte gezeigt werden, dass für dieses Material eine Reproduzierbarkeit der Strukturen gewährleistet ist. Im Hinblick auf einen kleineren Widerstandswert und eine damit einhergehende Verbesserung der Leitfähigkeit wurde die SV4 Paste angeschafft und nachfolgend deren Verarbeitbarkeit im Jet-Dispense Prozess überprüft. Nach Tabelle 3 weichen die Viskositäten

der vorliegenden PEDOT:PSS Pasten (SV3 und SV4) nur um 1,5 Pas voneinander ab. Deshalb wurde angenommen, dass sich die Parametersätze für die Herstellung von reproduzierbaren Linien kaum voneinander unterscheiden und sich ähnliche Druckergebnisse erzielen lassen. Diese Annahme konnte bei ersten Untersuchungen nicht bestätigt werden. In Tabelle 4 wird klar, dass der Viskositätsunterschied doch einen Einfluss auf die Prozessparameter hat. Gleichzeitig konnten mit der SV4 Paste keine reproduzierbaren Linien erzielt werden. Aufgrund der schlechten Eigenschaften der SV4 Paste bezüglich ihrer Verarbeitbarkeit wird diese keine Anwendung im TEG finden und daher für weitere Untersuchungen ausgeschlossen. Gleiches gilt für die vorliegende CNT Paste. Dabei sei auf Projektbericht 2 verwiesen. Auch hier konnten keine reproduzierbaren Linien im Jet-Dispense Prozess realisiert werden.

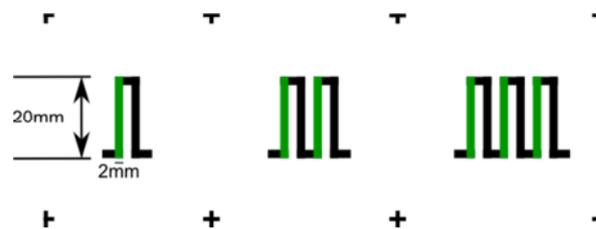
Prinzipiell konnten mit einem von drei vorliegenden Materialien eine gute Verarbeitung und gleichzeitig auch ein reproduzierbarer Druckprozess von Linienstrukturen erzielt werden, wodurch sich das Jet-Dispense Verfahren als ein geeigneter Herstellungsprozess von thermoelektrischen Strukturen ergeben hat.

### 5.3 AP3/AP4: Volladditive Herstellung gedruckter Basisstrukturen für thermoelektrische Generatoren

In diesem Abschnitt erfolgte die elektrische, thermische und mechanische Charakterisierung aufgebrachtener Schichten und Basisstrukturen für TEG durch Variationen von Druck- und Trocknungsbedingungen. Ziel war es, optimierte Prozessparameter zu erhalten. Gleichzeitig wurden umfangreiche elektrische Charakterisierungen an ersten geometrischen Anordnungen von Thermopaaren durchgeführt, um sich auf eine geeignete Materialkombination und Drucktechnik bzw. Technologiekombination sowie ein Demonstratorkonzept festzulegen.

#### 5.3.1 Rückblick

Im ersten Projektjahr erfolgte eine Festlegung auf ein 2D Layout aufgrund seiner Flexibilität in der Layoutanpassung und Herstellung durch die vorliegenden Drucktechnologien, welches in der Abbildung 23 dargestellt ist.



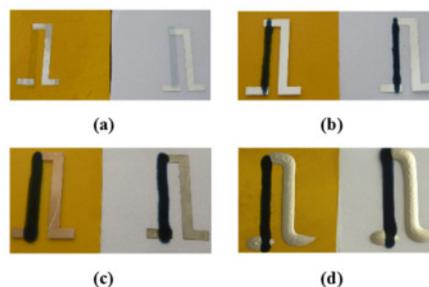
**Abbildung 23:** 2D TEG Layouts mit ein, zwei und drei Thermopaaren  
(grün = PEDOT:PSS; schwarz = Silber)

Weiterhin wurden erste elektrische Messungen (Bestimmung der Leitfähigkeit und des Seebeckkoeffizienten bzw. der Leerlaufspannung) an den gezeigten TEG-Strukturen durchgeführt. Zunächst sind die Silberschenkel über Siebdruck und die PEDOT:PSS-Schenkel über das Jet-Dispensing-Verfahren realisiert worden. Dabei wiesen die Strukturen vergleichbare

Leitfähigkeitswerte und Seebeckkoeffizienten auf. Zur näheren Betrachtung der Ergebnisse sei auf Projektbericht 1 verwiesen.

Da eine Festlegung auf eine geeignete Materialkombination und Drucktechnologie bzw. Technologiekombination angestrebt wird, wurden im zweiten Bearbeitungsjahr des Projektes weitere Drucktechniken verwendet und miteinander kombiniert und anschließend hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften (Leitfähigkeit, Seebeckkoeffizienten, Leerlaufspannung und Innenwiderstände) untersucht bzw. verglichen worden.

Um auf die ersten zwei Projektjahre aufzubauen, seien hier noch einmal die wichtigsten Resultate gezeigt.



**Abbildung 24:** gedruckte Thermoelektrische Strukturen für ein Thermoschenkelpaar und für a) reinen Siebdruck, b) Kombination aus Siebdruck und Jet-Dispense System, c) Kombination aus Inkjet und Jet-Dispense System und d) reinem Jet-Dispense Prozess

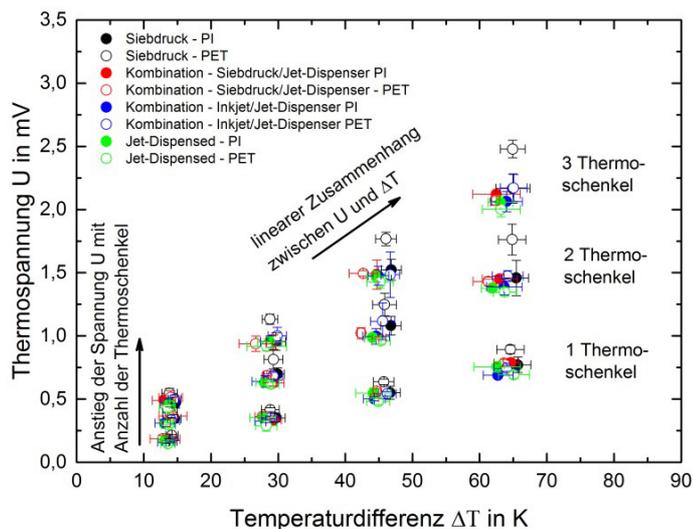
Es sind folgende Druckprozesse verwendet bzw. miteinander kombiniert worden

1. Reiner Siebdruck (siehe Abbildung 24 (a))
2. Kombination aus Siebdruck (Ag (DuPont 5000 - Paste)) und Jet-Dispense Systeme (PEDOT:PSS (SV3 - Paste)) (siehe Abbildung 24 (b))
3. Kombination aus Inkjet (Ag- (ANP – Silbernanotinte)) und Jet-Dispense System (PEDOT:PSS (SV3 – Paste)) (siehe Abbildung 24 (c))
4. Reiner Jet-Dispense Prozess (siehe Abbildung 24(d))

Die Strukturen wurden folgend getrocknet:

- PEDOT:PSS und Ag Paste bei 120 °C für 10 Minuten im Konvektionsofen
- Silbernanotinte bei 80 °C auf einer Heizplatte, die Verdichtung erfolgte bei 250 °C für PI und 160 °C für PET für jeweils eine Stunde im Konvektionsofen

Im Folgenden (Abbildung 25) sei auf die Messung der Thermospannung in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz und den jeweiligen Druckprozessen verwiesen.

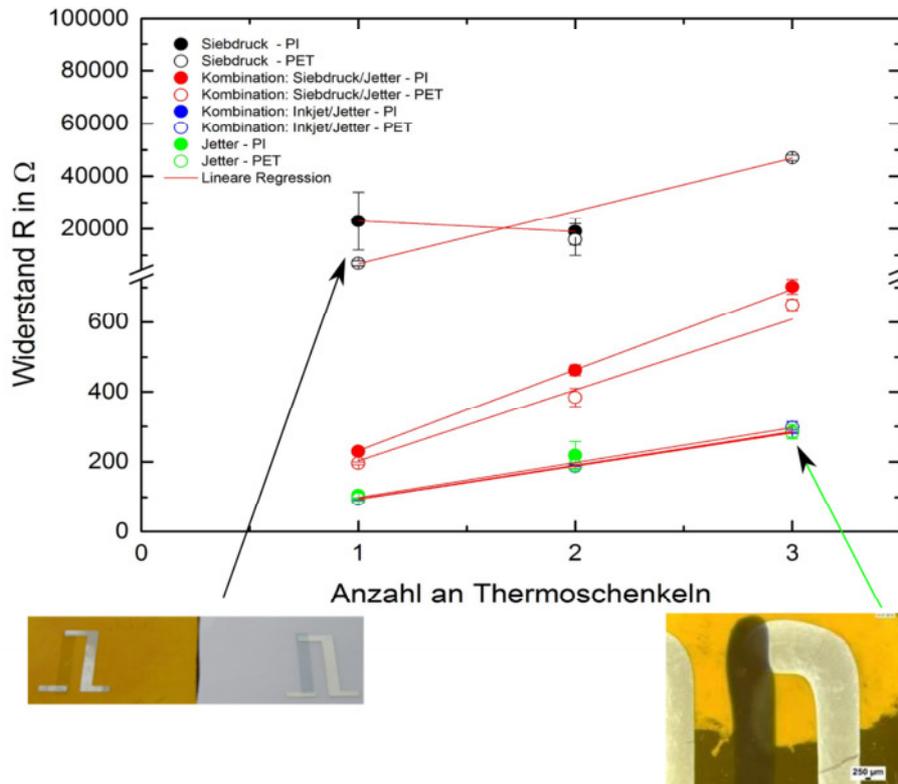


**Abbildung 25:** Seebeck-Spannung  $U$  in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  für alle gedruckten Thermopaare und Substrate (mit Standardabweichungen für die Spannungen und Temperaturdifferenz)

Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Thermospannung und Temperaturdifferenz. Gleichzeitig erhöht sich die Spannung bzw. der Seebeckkoeffizient mit zunehmender Thermoschenkelanzahl  $n$ , da es sich um eine Reihenschaltung handelt. Weiterhin ist die sich ergebende Leerlaufspannung unabhängig von der Schichtdicke und Drucktechnologie, da die Spannungswerte sich nicht signifikant voneinander unterscheiden, obwohl sich im Vergleich von siebgedruckten und Jet-dispensierten Strukturen Schichtdickenunterschiede um dem Faktor 20 zeigten.

Die Schichtdicken der Jet-dispensierten Strukturen liegen bei  $3\ \mu\text{m}$  -  $4\ \mu\text{m}$  (siehe Projektbericht 1 und 2) und wurde mit dem Laserprofilometer (NanoFocusµscan) mit einem konfokalen CF 4 Sensor im AVT Labor (TH Nürnberg) bestimmt (siehe Projektbericht 1 und 2). Die Schichtdickenmessung der siebgedruckten Strukturen erfolgte im dritten Projektjahr in Zusammenarbeit mit der TH Deggendorf via AFM (atomicforcemicroscope), da das Auflösungsvermögen des Laserprofilometers nicht ausreichte. Die Schichtdicken liegen im Bereich von 150 nm-200 nm.

Weiterhin erfolgte aufgrund einer Untersuchung des Widerstandes in Abhängigkeit von der Schenkelanzahl eine Festlegung auf eine Drucktechnologie (siehe Abbildung 26). Für thermoelektrische Generatoren und deren Effizienz bzw. Leistung ist es wichtig, kleine Innenwiderstände zu haben.



**Abbildung 26:** Widerstandswerte R in Abhängigkeit von der Anzahl der Thermoschenkel und Drucktechnologie

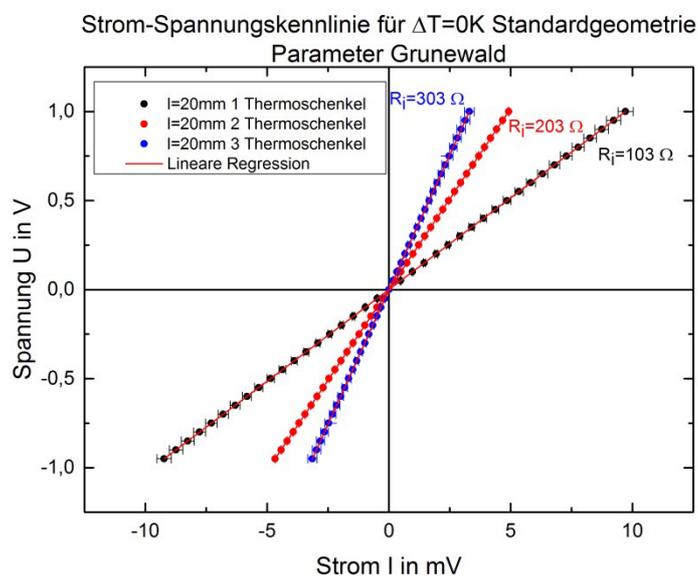
Wird Abbildung 26 betrachtet so weisen die siebgedruckten TEGs die größten Widerstände auf, da es sich hierbei um sehr dünne und transparente Strukturen handelt, welche keine homogene Materialverteilung aufwiesen. Gleichzeitig ist der Siebdruck inflexibel bezüglich der Layoutanpassung, da für jedes Layout und Material einzelne Siebe angeschafft werden müssen und die Herstellungskosten dadurch steigen. Weiterhin wird vermutet, dass durch die geringen Schichtdicken eine Anwendung in einem aufgewickelten TEG nicht gewährleistet ist, da bereits kleinste Beschädigungen zum Ausfall führen können. Dies sind alle Gründe dafür den Siebdruckprozess als Herstellungsverfahren auszuschließen. Alternativ bietet sich also der reine Jet-Dispense Prozess oder eine Kombination aus Inkjetdruck- (Ag) und Jet-Dispense-Verfahren (PEDOT:PSS) an, da sie im Vergleich zur Druckkombination aus Siebdruck (Ag) und Jet-Dispense-Verfahren im Widerstandsbereich von 100 -250 Ω liegen (siehe Abbildung 26). Der reine Jet-Dispense Prozess entfällt auch, da die Silberstrukturen brechen und somit eine Realisierung in einer aufgewickelten TEG Variante (Planung) nicht möglich ist. Somit erfolgte im zweiten Projektjahr eine Empfehlung bzw. Festlegung auf die Kombination aus Inkjetdruck und Jet Dispense Verfahren zur Herstellung von Thermoelektrischen Generatoren.

### 5.3.2 Ergebnisse aus dem dritten Bearbeitungsjahr

#### 5.3.2.1 Optimierung der Prozessparameter

Ausgehend von der material- und prozesstechnischen Festlegung (Kombination aus inkjet-gedrucktem Nanosilber und jetdispensten PEDOT:PSS) wurde im dritten Projektjahr Optimierungen der Prozessparameter sowie Geometrieuntersuchungen und -anpassungen durchgeführt, um die elektrischen Eigenschaften für die Anwendung in einem thermoelektrischen Generator zu verbessern. Außerdem erfolgten Haftfestigkeitsuntersuchungen an Jetdispensten PEDOT:PSS Strukturen.

Um den Innenwiderstand der festgelegten Drucktechnologie an den bisher gezeigten TEG Basisstrukturen zu bestimmen, wurden zunächst Strom-Spannungskennlinien ohne parallel geschalteten Lastwiderstand ermittelt. Dafür sei auf Abbildung 27 verwiesen.



**Abbildung 27:** Strom-Spannungskennlinie ohne Lastwiderstand zur Innenwiderstandsbestimmung bei  $\Delta T=0K$  für einen ein-, zwei- und dreischenkligen TEG

Der Innenwiderstand ergibt sich aus der Steigung der linearen Regressionsgraden und liegt für einen einschenkligen TEG bei ca. 100  $\Omega$ . Es ist zwingend erforderlich, diesen hohen Innenwiderstand zu verringern, um eine Anwendbarkeit des thermoelektrischen Generators gewährleisten zu können.

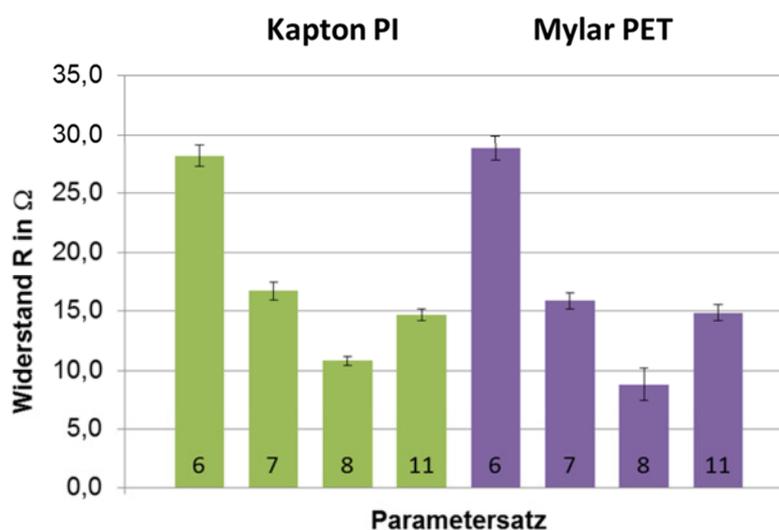
Deshalb wurde im Laufe des dritten Projektjahres eine Optimierung der Druckparameter durchgeführt, um die Schichtdicke der PEDOT:PSS Schenkel zu erhöhen und somit den Innenwiderstand zu reduzieren. Die Messungen der Widerstände bzw. Leitfähigkeiten wurden über die Vier-Punkt-Messmethode (mit einem Adapter der Länge  $l=5$  mm) an den in Kapitel 4.2.3 gezeigten Strukturen ( $l=20$  mm und  $b=2$  mm) ohne Silberkontakte (je 6 Strukturen) durchgeführt. Dabei wurden die Strukturen bei 80 °C für 2 h getrocknet. Zunächst erfolgten Vorversuchen in denen die gedruckten Strukturen nach ihrem Druckbild (Formeinhaltung, Inselbildung innerhalb der Strukturen und Bläschenbildung) für verschiedene Parametersätze untersucht wurden. Anhand der Ergebnisse ist eine Auswahl an möglichen Parametersät-

zen (siehe Tabelle 5) für die Herstellung von PEDOT:PSS Schenkeln getroffen worden und es wurde eine elektrische Charakterisierung an ihnen durchgeführt.

**Tabelle 5: Parameteroptimierung des Jet Dispense Prozesses an PEDOT:PSS Linien mit Schenkellänge 20mm und –breite 2-3mm**

Parame- tersatz	p/MPa	ON-/OFF Zeit/ms	v/mm/s	t/ms	H/mm	Temperatur T/°C
6	0,035	6/6	50	30	1,5	40
7	0,035	6/6	30	30	1,5	40
8	0,035	3/3	30	30	1,5	40
11	0,025	3/3	30	30	1,5	40

In Abbildung 28 sind die gemessenen Widerstände für die zu untersuchenden Parametersätze gezeigt. Hierbei ergab sich für Parametersatz 8 der kleinste Widerstand.



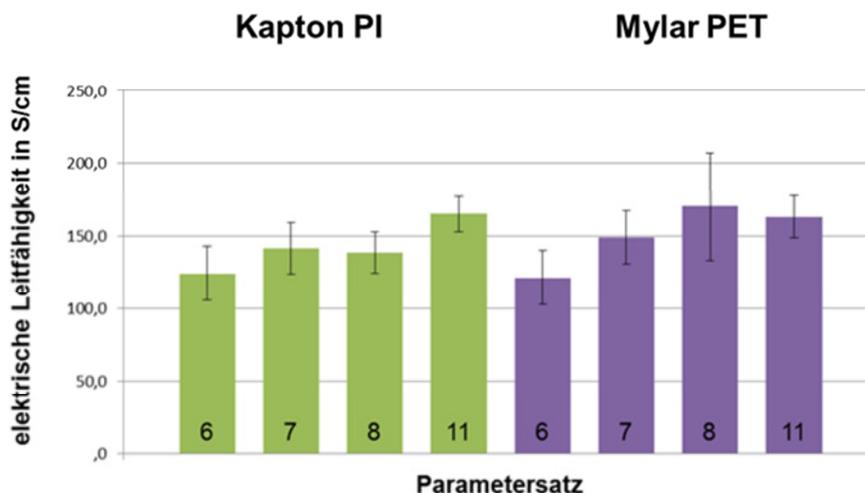
**Abbildung 28:** Widerstand bezogen auf eine Länge  $l$  von 5 mm (Adapter) von PEDOT:PSS Linien ( $l=20$  mm und  $b=2$  mm) für zu untersuchenden Parametersätze

Wichtig für die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit nach Formel (6) und (5) ist die Bestimmung der Querschnittsfläche  $A$ , welche über ein Laserprofilometer direkt bestimmt wurde. In die Querschnittsfläche fließen die Schichtdicke und die Breite der Strukturen ein. Die Werte können Tabelle 6 entnommen werden.

**Tabelle 6: Querschnittsflächen für die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit für zu untersuchende Parametersätze auf PI und PET**

Parametersatz	Querschnittsfläche A/ $\mu\text{m}^2$
6	14284 $\pm$ 1680
7	21163 $\pm$ 1673
8	33272 $\pm$ 2204
11	20662 $\pm$ 843

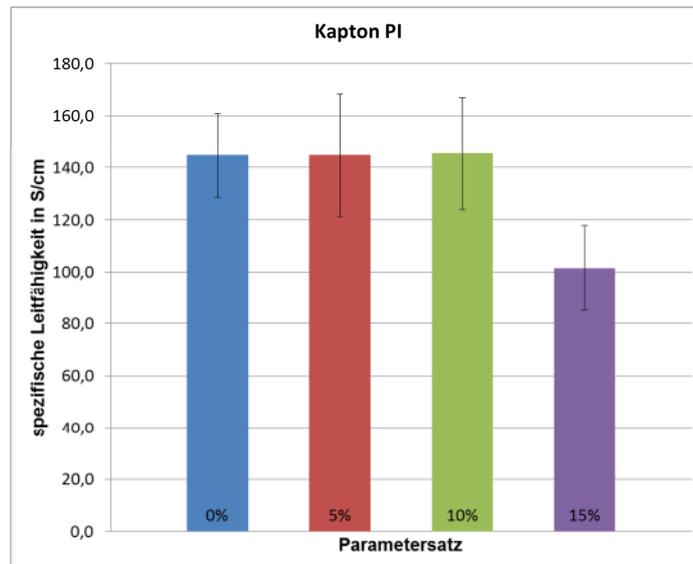
Somit wird klar, dass der niedrige Widerstand für Parametersatz 8 auf eine hohe Querschnittsfläche zurückzuführen ist und sich für diesen auch die höchsten Leitfähigkeitswerte (PI und PET) ergeben haben, was Abbildung 29 entnommen werden kann. Es sei darauf hingewiesen, dass es auch hier zu erheblichen Schwierigkeiten bei der Schichtdickenbestimmung auf den PET Substraten kam (wie schon in Projektbericht 1 und 2 beschrieben). Da die gleichen Prozessparameter verwendet wurden und davon ausgegangen werden kann, dass reproduzierbare Tropfenvolumen vorliegen, sind für die Berechnung der Leitfähigkeit der Linien auf PET die gleichen Querschnittsflächen wie in Tabelle 6 angenommen worden.

**Abbildung 29:** elektrische Leitfähigkeit von PEDOT:PSS Linien für zu untersuchenden Parametersätze

Aufgrund der niedrigen Widerstandswerte und der hohen Leitfähigkeit erfolgt eine Empfehlung auf Parametersatz 8 für die Realisierung von PEDOT:PSS Schenkel in Thermoelektrischen Generatoren. Durch die sich ergebenden Probleme in der Schichtdickenbestimmung der Strukturen auf PET wird in weiteren Verlauf auf eine Betrachtung des PET Substrates verzichtet. Weiterhin ist für eine effiziente Verdichtung der Silbernanopartikel bei der genannten Druckkombination eine Verdichtungstemperatur von 300 °C notwendig, welches für PET nicht gegeben ist, da die Folie nur bis 160 °C thermisch stabil ist. Die Verdichtung ist notwendig, um Lösemittelreste zu verdampfen und gute leitfähige Strukturen zu erhalten.

### 5.3.2.2 Untersuchung weiterer Materialanpassungen

Weiterhin erfolgten Untersuchungen bezüglich einer Optimierung der Leitfähigkeit von PEDOT:PSS durch Zugabe von Dimethylsulfoxid (DMSO). Nach einer Literaturrecherche [52]-[56] zeigte sich, dass die Leitfähigkeiten durch Zugabe von polaren Lösemitteln, wie DMSO verbessert werden können. Hierzu wurden dem PEDOT:PSS in 5 Gew.% Schritten DMSO hinzugefügt und deren Leitfähigkeiten miteinander verglichen. Es zeigten sich keine signifikanten Verbesserungen der Leitfähigkeitswerte durch Zugabe des Lösemittels, was Abbildung 30 entnommen werden kann.

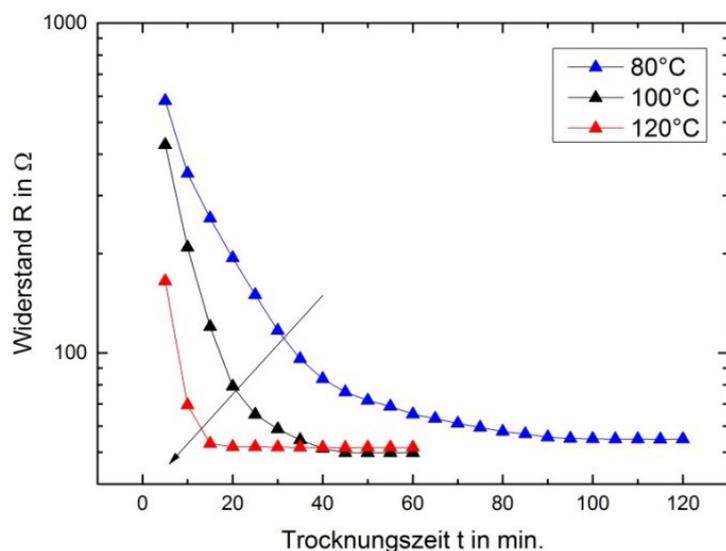


**Abbildung 30:** elektrische Leitfähigkeit von PEDOT:PSS mit Zugabe von DMSO für festgelegten Parametersatz 8

Somit erfolgen weitere Untersuchungen ohne Zugabe von DMSO.

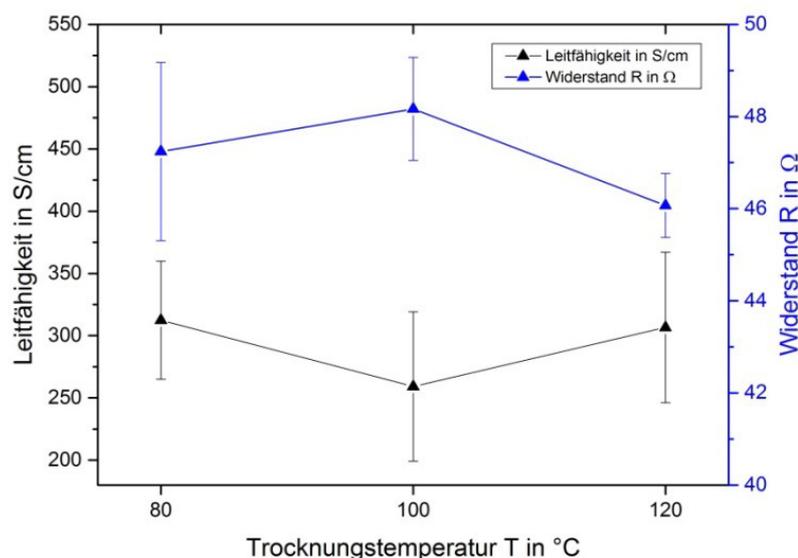
### 5.3.2.3 Trocknungsuntersuchung

Neben den elektrischen Untersuchungen erfolgten auch Trocknungsuntersuchungen an Jet-dispensierten Strukturen. Da die bisherigen Untersuchungen mit unterschiedliche Trocknungstemperaturen und –zeiten durchgeführt wurden, hierbei sei auf Kapitel 5.3.1 und 5.3.2.1 verwiesen. Die Trocknungsuntersuchungen sind an den in Kapitel 4.2.3 gezeigten PEDOT Linien mit Silberkontakten mit einem Messadapter mit der Länge  $l$  von 30 mm durchgeführt worden. Auch diese Untersuchungen sollen einer Optimierung des Widerstandes aber gleichzeitig auch der Produktionszeit und einer Prozessanpassung dienen. Laut Hersteller kann das Material bei Temperaturen von 80-130 °C getrocknet werden. Zunächst wurde eine Temperaturkurve (in situ) für die Trocknungstemperaturen von 80 °C, 100 °C und 120 °C aufgenommen, damit die genauen Trocknungszeiten der Strukturen bestimmt werden können. Die Trocknungskurven können Abbildung 31 entnommen werden.



**Abbildung 31:** Trocknungskurve (in situ) für verschiedene Trocknungstemperaturen

Es zeigte sich, dass sich mit zunehmender Temperatur die Trocknungszeit verkürzen lässt. Die Widerstände sind an jeweils 10 Strukturen mit der Vier Punkt Messung (Adapter 30 mm) gemessen worden.



**Abbildung 32:** Widerstände und Leitfähigkeiten für verschiedene Trocknungstemperaturen

Werden die Widerstände und Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur gebracht (siehe Abbildung 32), dann unterscheiden sich die Werte nur marginal unter Einbeziehung der Standardabweichung voneinander. Es konnte also sichergestellt werden, dass eine Erhöhung der Trocknungstemperatur und somit auch eine Reduzierung der Trock-

nungszeit keinen negativen Einfluss auf die Widerstände der PEDOT:PSS Strukturen hat, weshalb im weiterführenden Verlauf die Trocknungen weiterhin bei 120 °C mit einer Trocknungszeit von 20 Minuten durchgeführt werden.

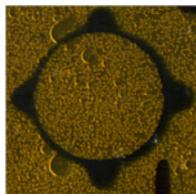
#### 5.3.2.4 Mechanische Charakterisierung

Neben den elektrischen Eigenschaften müssen auch die mechanischen Eigenschaften der Strukturen untersucht werden, um eine Haftung der Materialien zu gewährleisten, welche für eine geplante Aufwicklung des TEG notwendig ist. Für Silber ist durch Untersuchungen, welche außerhalb des Projektes in einer Masterarbeit durchgeführt wurden, gewährleistet und wird hier nicht näher erläutert. Für PEDOT:PSS war es nicht möglich mit Parametersatz 8 die notwendigen Strukturen, welche für die Haftfestigkeitsuntersuchung benötigt werden (siehe Kapitel 4.3) zu erzeugen. Somit erfolgten die mechanischen Untersuchungen an Strukturen (30 Stück) mit anderen Parametersätzen. Die verwendeten Parametersätze sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

**Tabelle 7: Parametersätze für die Herstellung von Kreisstrukturen für Abzugstests**

Parametersatz	p/MPa	ON-/OFF Zeit/ms	v/mm/s	t/ms	H/mm	Temperatur T/°C
1	0,025	6/6	70	10	1,5	40
2	0,025	3/3	70	10	1,5	40
4	0,035	6/6	70	10	1,5	40

Es ergab sich, dass die unterschiedlichen Parametersätze keinen Einfluss auf die Adhäsion zwischen Schicht und Substrat haben, sondern sich lediglich in ihren Schichtdicken unterscheiden. Für PI ergaben sich Haftfestigkeiten von 0,9-1,15 N/mm<sup>2</sup>, diese liegen zwar verglichen mit Nanosilberschichten (1,1 – 4,7 N/mm<sup>2</sup> [57],[58]) etwas niedriger, sollten aber für den Anwendungsbereich ausreichen. Weiterhin wurden die Versagensorte von Struktur und Substrat untersucht. In Abbildung 33 ist dieser für eine Struktur dargestellt.

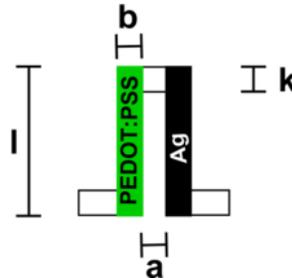


**Abbildung 33:** Versagensort von PEDOT:PSS und Substrat PI

Der Versagensort liegt zwischen Struktur und Substrat. Es wird angenommen, dass die sich die Ergebnisse auf die Linienstrukturen, welche mit Parametersatz 8 hergestellt wurden übertragen lassen.

### 5.3.2.5 Geometrieuntersuchungen und –anpassung durch elektrischen Charakterisierung

Als Erinnerung und zum besseren Verständnis für die folgende Geometrieuntersuchung an den TEG Strukturen ist in Abbildung 34 noch einmal ein einschenkliges TEG schematisch mit seinen optimierbaren Parametern gezeigt.



**Abbildung 34:** schematischer Aufbau eines einschenkliges TEG mit optimierbaren Parametern (l: Schenkellänge; b: Schenkelbreite, k: Kontaktbreite; a: Abstand zwischen den jeweiligen Schenkeln)

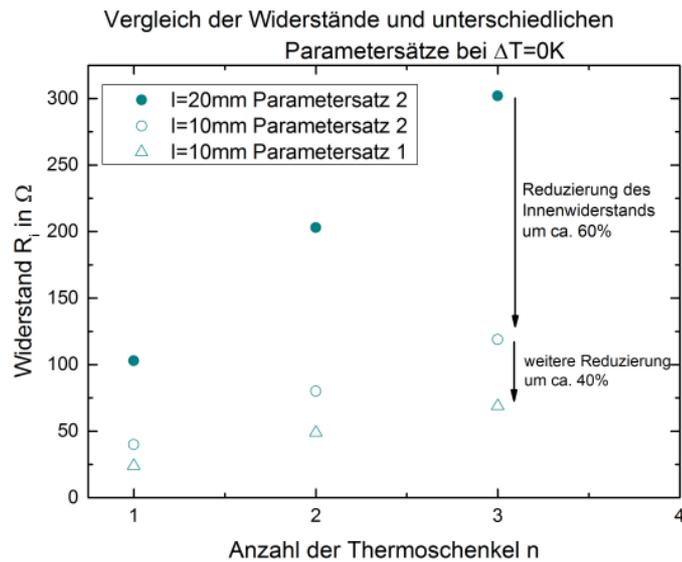
Es erfolgte eine Geometrieuntersuchung und einer daraus resultierenden –anpassung im Hinblick auf eine weitere Widerstandsreduzierung und gleichzeitig der Hoffnung einer Materialeinsparung. Die Strukturen wurden wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben getrocknet.

Der in Kapitel 5.3.2.1 empfohlene Parametersatz (1 - siehe Tabelle 8) wurde mit einem weiteren Parametersatz (2 - siehe Tabelle 8) verglichen, da die Untersuchungen zur Parametersatzoptimierung parallel mit der Untersuchung bzgl. einer Festlegung auf eine Drucktechnologie erfolgte und diese Ergebnisse auf Parametersatz 2 beruhten. Die Parametersätze sind in der folgenden Tabelle gezeigt.

**Tabelle 8: Parametersatzvergleich**

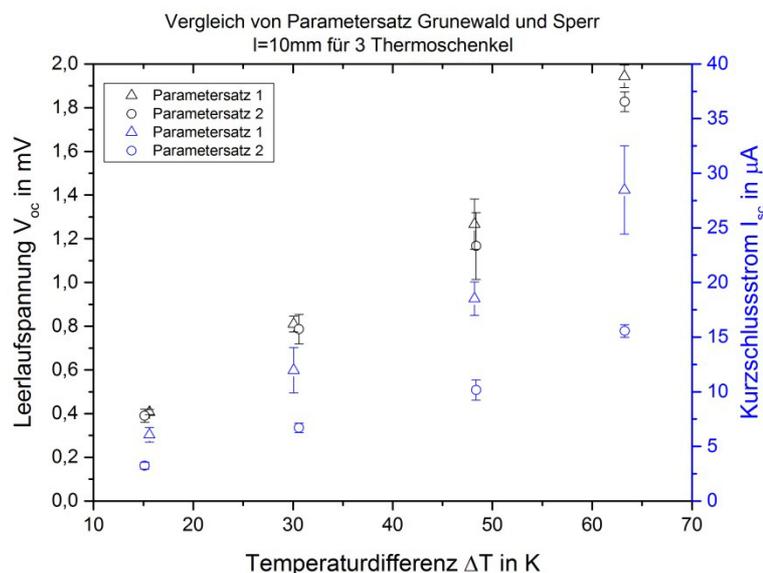
Parametersatz	p/MPa	ON-/OFF Zeit/ms	v/mm/s	t/ms	H/mm	Temperatur T/°C
1	0,035	6/6	30	30	1,5	40
2	0,035	3/3	30	30	1,5	40

Zunächst wurden die Schenkellänge der TEG Strukturen von 20 mm auf 10 mm verkürzt, um eine Reduzierung des Innenwiderstandes zu erzielen und danach der Parametersatz angepasst. Da sich im zweiten Projektjahr, wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben, eine Unabhängigkeit zwischen Schichtdicke und Leerlaufspannung ergeben hat, wird sich auf eine Betrachtung des Innenwiderstandes beschränkt und in Abhängigkeit von der Schenkellanzahl betrachtet.



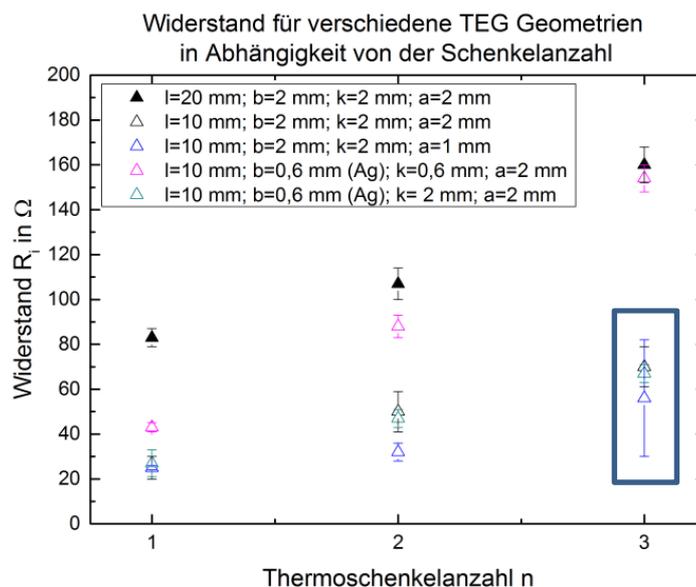
**Abbildung 35:** Innenwiderstände in Abhängigkeit von der Thermoschenkelanzahl und für die Druckparametersätze von Kristina Grunewald (KGD) und Daniel Sperr (DSR)

Es ergab sich eine Reduzierung des Innenwiderstandes um ca. 60 % bei einer Verkleinerung der Schenkellänge  $l$  um 50 %. Gleichzeitig konnte bei Verwendung des Parametersatzes 2 der Widerstand um weitere 40 % verringert werden (siehe Abbildung 34). Dies kann durch eine Schichtdickenerhöhung begründet werden. Die Schichtdicken für den Parametersatz 1 liegen im Bereich von 3-4  $\mu\text{m}$ , während sie für den Parametersatz 2 bei 6-8  $\mu\text{m}$  liegen. Gleichzeitig führt dies zu einer Verdopplung des Kurzschlussstromes (auf dreischenkligen TEG beschränkt). Die Leerlaufspannung bleibt wie erwartet unbeeinflusst. Dies kann der Abbildung 36 entnommen werden.



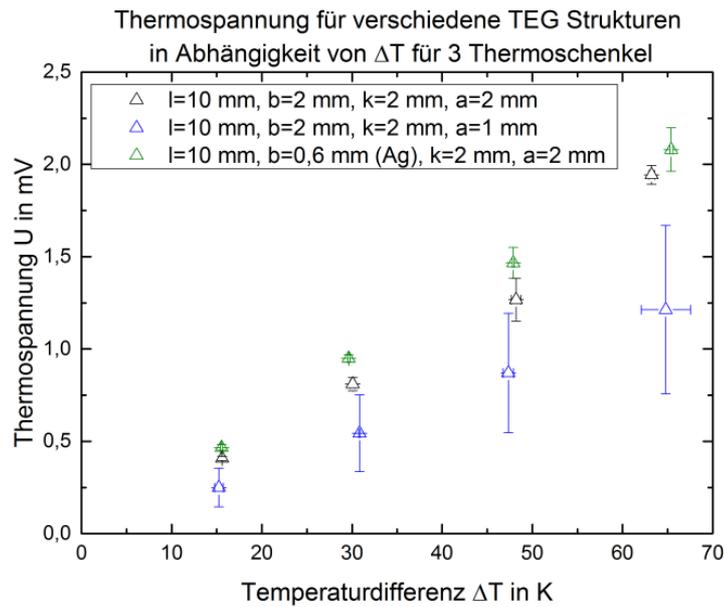
**Abbildung 36:** Leerlaufspannung (schwarz) und Kurzschlussstrom (blau) in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  für verschiedene Parametersätze

Weitere Geometrieuntersuchungen erfolgen folglich mit dem Parametersatz 2. In der Schenkellänge konnte keine Anpassung mehr durchgeführt werden, da diese durch den Abstand zwischen den Peltierelementen (Messplatz) limitiert ist. Es erfolgen Untersuchungen an reduzierten Schenkelbreiten  $b$ , Abständen zwischen den Thermoschenkeln  $a$  und Kontaktbreiten  $k$ . Die Ergebnisse der Widerstände sind wieder in Abhängigkeit von der Schenkelnanzahl für verschiedene Geometrien betrachtet worden und können Abbildung 37 entnommen werden.

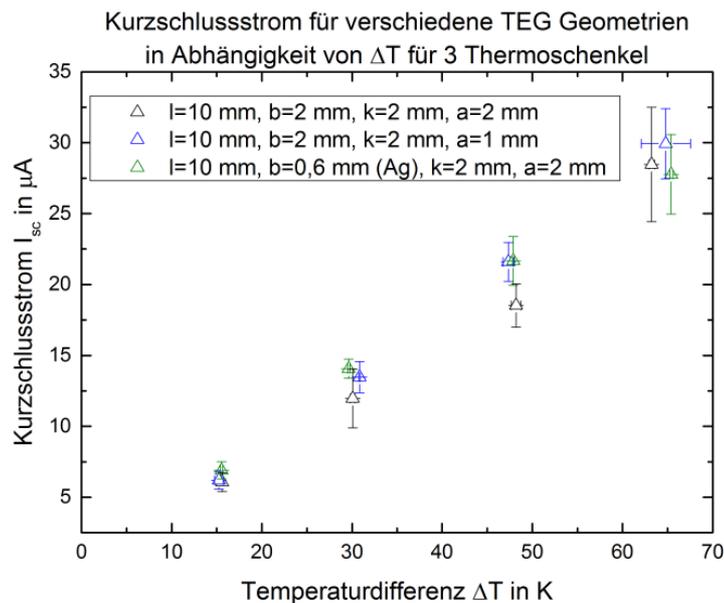


**Abbildung 37:** Innenwiderstand in Abhängigkeit von der Thermoschenkelanzahl und der Probengeometrie (blauer Kasten: geeignete Geometrien)

In Abbildung 37 zeigt sich, dass drei Probengeometrien für eine weitere elektrische Charakterisierung in Frage kommen. Ziel dieser Untersuchung war es, eine am besten geeignete Geometrie für eine Anwendung im TEG (Demonstrator) zu finden. Alle weiteren Untersuchungen erfolgten nur noch an einem dreischenkligen TEG. In Abbildung 38 und Abbildung 39 sind die ausgewählten Probengeometrien hinsichtlich ihrer Leerlaufspannung und Kurzschlussströme in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz gezeigt. Für die Probengeometrie mit reduziertem Abstand ergeben sich die niedrigsten Widerstände. Im Falle des dreischenkligen TEG jedoch auch die größten Streuungen. Dies ist auf den Druckprozess selbst zurückzuführen. Es war sehr schwierig die PEDOT Linien aufzubringen. Bei einigen Proben kam es zu einem Überlapp zwischen PEDOT Schenkel und Silberschenkel, deshalb konnte ein genauer Abstand von 1 mm nicht immer eingehalten werden. Es wird daher im Hinblick auf den Widerstand empfohlen den Abstand zwischen 1,5 mm und 2 mm zu setzen, da eine Abstandreduzierung einen positiven Einfluss auf den Innenwiderstand zu haben scheint und gleichzeitig die genannten Probleme während des Druckprozesses vermieden werden können.



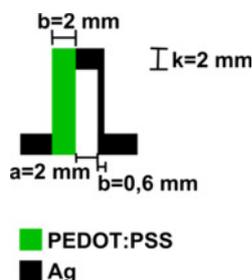
**Abbildung 38:** Thermospannung in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz für dreischenkigen TEG für ausgewählte Probengeometrien



**Abbildung 39:** Kurzschlussstrom in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz für dreischenkigen TEG für ausgewählte Probengeometrien

Wird die Temperaturdifferenz von ca. 65 K betrachtet, ergeben sich starke Abweichungen zwischen den Probengeometrien bei der Leerlaufspannung, während die Kurzschlussströme unbeeinflusst von der Probengeometrie sind. Die Leerlaufspannungen liegen in Abhängigkeit von der Probengeometrie bei 1,02-2,1 mV, während die Kurzschlussströme bei ca. 30  $\mu A$  liegen. Die Anpassung der Probengeometrie scheint somit abhängig von der Leerlaufspannung zu sein, wobei hier der größte Einfluss durch eine Reduzierung der Schenkelbreite und des Abstandes zu beobachten ist. Für weitere elektrische Untersuchungen (U-I und P-I

Kennlinie) wurde sich erstmal für die Geometrie mit einer Schenkellänge von 10 mm, einer -breite von 0,6 mm für den Ag-Schenkel und 2 mm für den PEDOT Schenkel, einer Kontaktflächenbreite sowie Schenkelabstand von 2 mm entschieden.

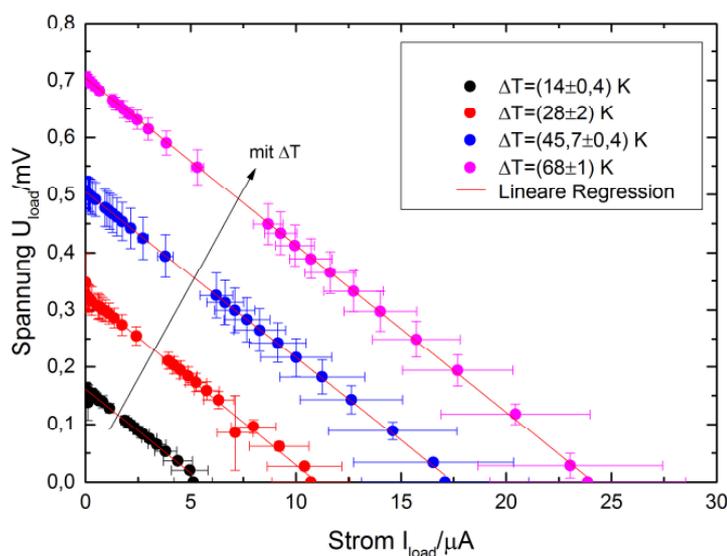


**Abbildung 40:** ausgewählte Probengeometrie für die Anwendung in einem Demonstrator

Dies lässt sich durch die guten Innenwiderstände und den hohen Thermospannungswert begründen. Im Hinblick auf den Generator wird ein Abstand von 1,5 mm angestrebt. Gleichzeitig werden durch einen dünneren Silbernanoschenkel der Materialverbrauch und somit die Kosten reduziert.

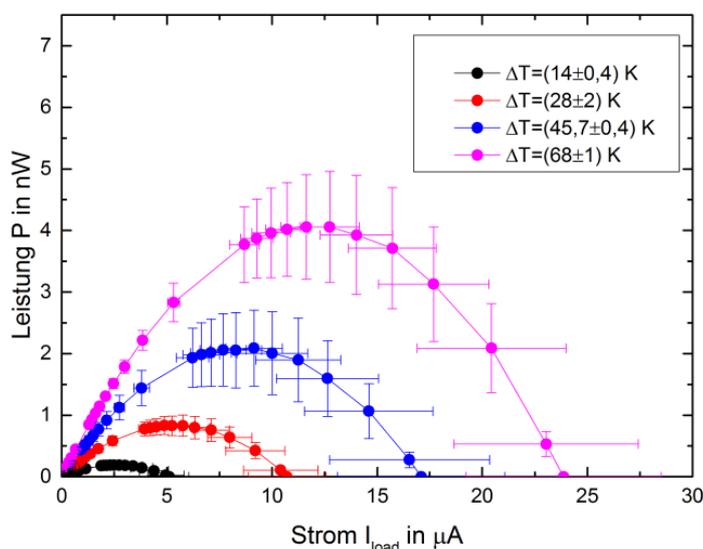
### 5.3.2.6 Strom-Spannungsverhalten an optimierter und geometrisch angepasster TEG Struktur

Für die optimierte Probengeometrie wurde eine umfangreiche elektrische Charakterisierung an einschenkigen TEG Strukturen durchgeführt. Zunächst wurde die Strom-Spannungskennlinie mit Lastwiderstand, wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben, aufgenommen. Die Strom-Spannungskennlinien wurden für verschiedene Temperaturdifferenzen bestimmt und sind in Abbildung 41 dargestellt.



**Abbildung 41:** Strom-Spannungskennlinie mit Lastwiderständen an optimierter Probengeometrie ( $l=10$  mm,  $b=0,6$  mm (Ag) und 2 mm (PEDOT:PSS),  $k=2$  mm und  $a=2$  mm) für verschiedene Temperaturdifferenzen

Es handelt sich hierbei um einen ohmschen Widerstand, da ein linearer Zusammenhang zwischen Strom und Spannung besteht. Gleichzeitig kann eine Verschiebung der Strom-Spannungskennlinie mit der Temperaturdifferenz zu höheren Werten beobachtet werden. Nach Auswertung der Widerstände über die Steigung aus der Regressionsgeraden, konnte keine Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz beobachtet werden. Die Werte für den Innenwiderstand lagen alle bei ca. 29  $\Omega$ . Neben der Strom Spannungskennlinie ist auch die Leistung P der vorliegenden Struktur mit Formel  $P = I^2 \cdot R_L$  berechnet worden und über den Strom aufgetragen. Es zeigt sich, dass sich wie erwartet eine maximale Leistung bei einem definierten Strom ergibt und dieser sich auch mit steigenden Temperaturdifferenzen zu höheren Werten verschiebt.



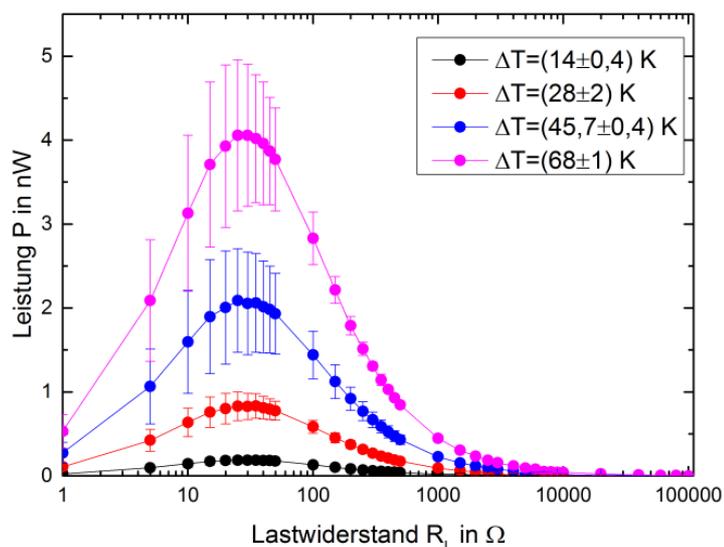
**Abbildung 42:** Leistungskurve in Abhängigkeit vom Strom mit Lastwiderständen für optimierter Probengeometrie ( $l=10$  mm,  $b=0,6$  mm (Ag) und 2 mm (PE-DOT:PSS),  $k=2$  mm und  $a=2$  mm) für verschiedene Temperaturdifferenzen

Es konnten folgende Maximum Power Points bestimmt werden:

**Tabelle 9:** maximale Leistung für optimierte TEG Struktur

	MMP/nW
$\Delta T=14$	0,2
$\Delta T=28$	0,8
$\Delta T=45$	2,1
$\Delta T=68$	4,1

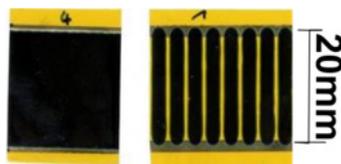
In Abbildung 43 ist außerdem die Leistung in Abhängigkeit von der Leerlaufspannung für verschiedene Temperaturdifferenzen aufgetragen.



**Abbildung 43:** Leistung in Abhängigkeit von Lastwiderstand für optimierter Probengeometrie ( $l=10$  mm,  $b=0,6$  mm (Ag) und 2 mm (PEDOT:PSS),  $k=2$  mm und  $a=2$  mm) für verschiedene Temperaturdifferenzen

Es ist bekannt, dass die maximal abgebbare Leistung erzielt wird, wenn der Innenwiderstand dem Lastwiderstand entspricht (Leistungsanpassung). Auch hier kann keine Verschiebung des Widerstandes mit der Temperaturdifferenz beobachtet werden. Es kann also ausgehend von den eben gezeigten Ergebnissen für ein TEG mit 1000 Schenkeln und einem daraus resultierendem Innenwiderstand von 29 k $\Omega$  bei einer Temperaturdifferenz von  $\Delta T=68$  K eine Leistung von 4,1  $\mu W$  erreicht werden. Dies erscheint im Hinblick auf eine Anwendung in einem mobilen System als auszureichen (1,5  $\mu W$  – 100  $\mu W$ ). Allerdings muss der Innenwiderstand reduziert werden und gleichzeitig auch ein Konzept entwickelt werden mit dessen Hilfe die Schenkelanzahl reduziert werden kann, da 1000 Schenkel in Reihe prozesstechnisch gesehen eine sehr große Herausforderung ist und gleichzeitig einen hohen Materialverbrauch impliziert.

Für die Widerstandsreduzierung und somit auch die Stromerhöhung des TEG ist ein Ansatz über flächige PEDOT:PSS Strukturen entwickelt worden. Dies Untersuchungen erfolgten parallel zur Geometriebetrachtung, weshalb zu diesem Zeitpunkt noch nicht klar war, dass der Widerstand auch durch eine Längenreduzierung der PEDOT:PSS Schenkel reduziert werden kann. Dies ist der Grund, weshalb hier Strukturen (PEDOT:PSS-Linien) von einer Länge von 20 mm betrachtet werden. Es wurden acht PEDOT:PSS Linien auf Silberkontakten aufgebracht und hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften untersucht. Dann erfolgte eine Berechnung des aufgetragenen Materialvolumens, welches anschließend auf eine flächige PEDOT:PSS Struktur übertragen wurde (siehe Abbildung 44).



**Abbildung 44:** Links: Flächenstruktur, rechts: Parallelschaltung aus acht PEDOT:PSS Linien

Damit sollte gewährleistet werden, dass die gleiche Menge an Material appliziert wird und die Strukturen für die weitere elektrische Charakterisierung vergleichbar sind. Die gemessenen Werte sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

**Tabelle 10:** Elektrische Charakterisierung für Flächen und Linien-Parallelschaltung ( $\Delta T = 65$  K)

	Linien	Fläche
Innenwiderstand $R_i/\Omega$	$14,3 \pm 1,8$	$11,0 \pm 0,5$
Leerlaufspannung $V_{oc}/mV$	$0,83 \pm 0,02$	$0,88 \pm 0,02$
Kurzschlussstrom $I_{sc}/\mu A$	$58 \pm 6$	$80 \pm 2$

Es ist ersichtlich, dass über eine Anpassung auf eine Flächenstruktur der Kurzschlussstrom erhöht werden kann. Auch im Vergleich zu den angepassten TEG Geometrien aus dem vorherigen Absatz ( $I_{sc} = 24 \mu A$ ) ergibt sich eine Erhöhung des Kurzschlussstromes um den Faktor 3. Dies lässt sich über eine Erhöhung der Querschnittsfläche erklären. Über eine größere Querschnittsfläche reduziert sich der Widerstand (im Vergleich zu angepassten Geometrien ca. Faktor 3), was gleichzeitig in einer Stromerhöhung resultiert. Werden die Linienstrukturen mit den Flächen verglichen zeigen sich auch hier ein reduzierter Widerstand und ein höherer Kurzschlussstrom. Deshalb ist im weiteren Verlauf angedacht größere Flächen miteinander zu verschalten. Allerdings muss hierbei immer im berücksichtigt werden, dass sowohl die Spannung als auch der Strom optimiert werden muss und im Hinblick auf eine Realisierung eines Demonstrators im Hinterkopf behalten werden sollte.

## 5.4 Aufbau eines Demonstrators

Im letzten Arbeitspaket soll eine prototypische Realisierung eines komplett additiven Demonstrators erfolgen. Dazu muss ein Demonstratorkonzept entwickelt werden und unter optimierten Bedingungen realisiert werden.

### 5.4.1 Demonstratorkonzept

Im vorherigen Kapitel wurden optimierte Druckprozesse und Geometrien entwickelt, welche nun zu einem Konzept bezüglich des Demonstrators zusammengefügt werden müssen. Wei-

terhin zeigte sich für ausgewählte Strukturen, dass die Innenwiderstände für eine Anwendung zu hoch sind und dahingehend ein Ansatz für eine Reduzierung dieser entwickelt wurde. Im vorherigen Kapitel wurde schon darauf hingewiesen, dass sowohl die Spannung als auch der Strom in einem thermoelektrischen Generator erhöht bzw. angepasst werden muss. Es zeigte sich für eine Flächenstruktur, dass der Kurzschlussstrom erhöht werden kann. Im Hinblick auf ein Demonstratorkonzept, ist nun angedacht, diese flächigen PEDOT:PSS Strukturen in Reihe zu schalten. Dadurch wird eine Erhöhung der Spannung gewährleistet. Diese Struktur ist schematisch in Abbildung 45 dargestellt.



**Abbildung 45:** Schematische Darstellung des thermoelektrischen Generators für den Demonstrator

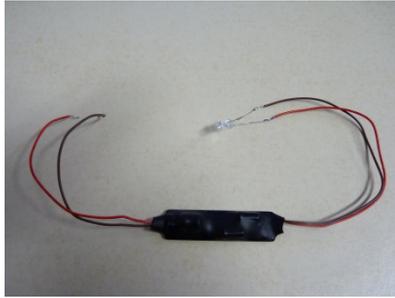
Werden die einzelnen Flächen allerdings in Reihe geschaltet, so hat dies wiederum eine Widerstandserhöhung zur Folge. Die Entwicklung eines Konzeptes für eine geeignete Parallelschaltung und somit eine Reduzierung des Widerstandes befindet sich derzeit noch in Bearbeitung, damit eine Leistungsanpassung bezüglich eines Demonstrators erzielt werden kann. Gleichzeitig muss auch eine geeignete Verschaltungsvariante der einzelnen Schaltungen gefunden werden. Es ist angedacht diese über Leitklebstoff zu realisieren.

Weiterhin ist im Hinblick auf einen Demonstrator ein DC/DC Konverter für EnergyHarvesting Systeme angeschafft worden. Mit Hilfe eines DC/DC Konverters können Spannungen und Ströme hochskaliert werden. Außerdem wird eine Aufwicklung des thermoelektrischen Generators angestrebt. Die Aufwicklung des TEG soll auf einen Adapter erfolgen. Der bisher entwickelte Adapter ist in Abbildung 46 dargestellt.



**Abbildung 46:** Adapter für den thermoelektrischen Generator

Auch hier wird die Temperaturdifferenz über 2 Peltierelemente realisiert. Mit Hilfe des DC/DC Wandlers für Energy Harvesting Systeme soll dann eine LED angesteuert werden (siehe Abbildung 47).



**Abbildung 47:** Adapter für den thermoelektrischen Generator

Dieser skaliert dann die sich aus dem TEG ergebenden Spannungen und Ströme auf und erzeugt die notwendigen Werte für die Ansteuerung der LED.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Teilprojekt 5 wurden Grundstrukturen thermoelektrischer Generatoren mit umweltfreundlichen Nanomaterialien auf flexiblen Substraten drucktechnisch realisiert.

Im ersten Projektjahr erfolgte eine Materialrecherche und Marktanalyse zu geeigneten, verdruckbaren Nanomaterialien für die verfügbaren Drucktechniken. Dabei ergab sich, dass organische Halbleiter für den Anwendungsbereich von Raumtemperatur bis zu max. 70 K Temperaturdifferenz als besonders geeignet erscheinen. Dies bezieht sich im Speziellen auf 3,4-Polyethyldioxythiophen / Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS). Dabei handelt es sich um ein intrinsisch leitfähiges Nanomaterial, welches umweltfreundlich ist und niedrige Wärmeleitfähigkeiten aufweist. Dies sind Voraussetzungen, die für ein thermoelektrisches Material erfüllt sein müssen. Das Material war sowohl als Tinte als auch als Paste kommerziell erhältlich. Weiterhin lagen Silizium- und Silizium-Germanium Nanopartikelintinten (hergestellt durch WSI TUM) für die Anwendung im Inkjet Druckprozess vor. Es zeigte sich im Rahmen erster Untersuchungen, dass die niederviskosen Materialien (Tinten – PEDOT:PSS als auch Si und SiGe) nicht für die Anwendung in thermoelektrischen Generatoren geeignet sind. Dies lässt sich durch ein schlechtes Benetzungsverhalten auf den Basissubstraten (Polyethylenterephthalat - PET und Polyimid - PI) erklären. Weiterhin wiesen die Silizium- und Silizium-Germanium Tinten Agglomerationsprobleme auf, welche auch nach unterschiedlichen Prozessoptimierungen nicht behoben werden konnten. Für die Silizium- und Silizium-Germanium Tinte ist eine weitere Optimierung der Dispersion notwendig, um diese zu stabilisieren und das Agglomerationsverhalten der Partikel positiv zu beeinflussen und das Sedimentieren zu verhindern. Ein Ansatz wäre dabei, Additive oder Stabilisatoren mit einzubringen. Die Entwicklung von Tintenformulierungen ist allerdings nicht trivial und bedarf spezifischen Fachwissens. Dies kann nur über einen Tintenhersteller oder entsprechenden Kompetenzträger geleistet werden, welcher als Projektpartner im Verbundprojekt allerdings nicht zur Verfügung stand. Deshalb erfolgte weitergehend eine Konzentration auf das höherviskosere Material bzw. die PEDOT:PSS Paste.

Folglich wurden erste Grundstrukturen thermoelektrischer Generatoren mit einer Silber- und PEDOT:PSS Paarung unter Nutzung unterschiedlicher Druckprozesskombinationen realisiert und hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften (Thermospannung und Widerstand) untersucht. Anhand der Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass die Thermospannung von den Schichtdicken und von dem Druckprozess unabhängig ist. Es wurde für alle vorliegenden Kombinationen bei einer Temperaturdifferenz von 65 K eine Thermospannung von 2 mV (dreischenkliges TEG) erzielt.

Aufgrund der sich ergebenden Widerstände erfolgte eine Festlegung einer bevorzugten Material- und Druckkombination für weitere Optimierungen. Die Herstellung der thermoelektrischen Generatoren wurde über reindigitale, werkzeuglose Druckverfahren realisiert. Die Silbernanostrukturen wurden über das Inkjet Druckverfahren und die PEDOT:PSS Strukturen über ein Jet-Dispense Verfahren hergestellt. Für die weitere Anwendung wiesen dreischenkliges TEG Strukturen noch zu hohe Widerstandswerte (ca. 250  $\Omega$ ) auf, weshalb eine Prozessparameteroptimierung und Geometrieanpassung erfolgte. Die Untersuchungen der Geometrieanpassungen und somit die Festlegung eines Zielsubstrates beschränkten sich auf PI

als Substratmaterial. Dies lässt sich dadurch erklären, dass für die Verdichtung von Silbernanopartikelinten Temperaturen von bis zu 300 °C notwendig sind und die thermische Stabilität von PI bei diesen Temperaturen gewährleistet ist. Weiterhin wurden Trocknungsuntersuchungen an PEDOT:PSS Strukturen durchgeführt, um geeignete Trocknungsbedingungen festlegen zu können. Es zeigte sich, dass keine essentielle Abhängigkeit zwischen der Leitfähigkeit und der Trocknungstemperatur besteht, wodurch bei einer höheren Trocknungstemperatur die -zeit reduziert werden kann. Alle Proben wurden im weiteren Verlauf des Projektes mit optimierten Bedingungen (120 °C für 20 Min.) getrocknet. Anschließend erfolgten erste vollständige elektrische Charakterisierungen - hinsichtlich des Innenwiderstand, des Strom Spannungs-Verhaltens und der Leistung - an prozess- und geometrieoptimierten einschlenkligen thermoelektrischen Generatoren. Es ergab sich eine Abhängigkeit der Strom-Spannungskennlinie von der Temperaturdifferenz sowie eine maximale Leistung von 4,1 nW bei einem Innenwiderstand von 29 Ω. Bei einer Reihenschaltung aus 1000 Schenkeln ergibt sich also eine maximale Leistung von 4,1 μW mit einem Innenwiderstand von 29 kΩ. Die Leistung würde für eine Anwendung in mobilen Systemen ausreichen (1,5 μW-100 μW), allerdings müssen dazu die Innenwiderstände reduziert werden, damit eine Leistungsanpassung gewährleistet werden kann. Weiterhin ist die drucktechnische Realisierung von 1000 Thermoschenkeln in Reihe zwar möglich, aber prozesstechnisch im Labor schwer umsetzbar. Deshalb wurde ein Konzept zur Widerstandsreduzierung über flächige PEDOT:PSS Strukturen entwickelt. Diese führen durch ihre große Querschnittsfläche zu niedrigen Widerständen und gleichzeitig zu einer Erhöhung des Stroms. Allerdings werden für die praxisnahe Anwendung in thermoelektrischen Generatoren sowohl höhere Spannungs- als auch höhere Stromwerte benötigt. Die Spannung soll über eine Reihenschaltung der Flächenstrukturen erhöht werden, was gleichzeitig wieder zu einem ansteigenden Innenwiderstand führen wird. Dem kann durch eine Parallelschaltung entgegengewirkt werden. Für einen Demonstrator kann eine LED mit Hilfe eines DC/DC Wandlers betrieben werden, welcher die durch Energy-Harvesting mittels gedrucktem TEG erhaltenen Ströme und Spannungen in nutzbare Größen umwandelt.

## 7 Veröffentlichungen

In diesem Kapitel sind die im Rahmen des Teilprojektes 5 erfolgten Veröffentlichungen zusammengefasst:

- Sperr, D.; Grunewald, K.; Reichenberger, M. (2016): Printed thermoelectric structures of PEDOT:PSS, In: *Applied Research Conference ARC 2016*, S. 388 – 393, Augsburg, Germany
- Grunewald, K.; Bahr, J.; Hofmann, F.; Kravchuk, O.; Reichenberger, M. (2015): Characterization of polymer and silver printed thermoelectric generators, In: *Proceeding Paper, Digital Fabrication and Digital Printing NIP31*, S. 481 – 485, Portland, USA
- Grunewald, K. (2015): Characterization of polymer and silver printed thermoelectric generators, Oral Presentation, *Digital Fabrication and Digital Printing NIP 31*, Portland, USA
- Grunewald, K.; Bahr, J.; Hofmann, F.; Kravchuk, O.; Reichenberger, M.: Thermoelectric characterization of polymer based printed thermoelectric structures on flexible substrates. In: *Poster Session, 8th International Exhibition and Conference for the Printed Electronic Industries (2015)*, Munich, Germany

## Literaturverzeichnis

- [1] Snyder, G.J.; Toberer E.S. (2008): Complex thermoelectric materials. *Nat. Mater.* 7, S. 105-114, doi: 10.1038/nmat2090
- [2] Goldsmid, H.J. (2010): *Introduction to Thermoelectricity*. Springer Series in Material Science 121, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 242 Seiten, e-ISBN 978-3-642-00716-3
- [3] Elsheikh, M. H et al. (2014); A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance, *Renew. Sustain. Energ. Rev.* 30, S.337-355, doi: 10.1016/j.rser.2013.10.027
- [4] Du, Y.; Shen, S.Z.; Cai, K.; Casey P.S. (2012): Research progress on polymer-inorganic thermoelectric nanocomposite materials, *Prog. Polym. Sci.* 37, S. 820-841, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2011.11.003
- [5] Sommerlatte, J.; Nielsch, K., Böttner H. (2007): Thermoelektrische Multitalente - Nanostrukturierte Materialien versprechen effiziente thermoelektrische Konverter, *Physik Journal* 6, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA, S. 35-41
- [6] M. Mäntysalo et al., *Electronic Components and Technology Conference*, pp. 1130, 2009
- [7] Vaqueiro, P; Powell A. V. (2010): Recent developments in nanostructured materials for high-performance thermoelectrics, *J. Mater. Chem.* 20, S. 9577-9584, doi: 10.1039/c0jm01193b
- [8] Kamarudin M. A. et al. (2013): A Review on the Fabrication of Polymer-Based Thermoelectric Materials and Fabrication Methods, *Hindawi Publishing Corporation Vol. 2013*, Article ID 713640, 17 Seiten, doi: 10.1155/2013/713640
- [9] Büttig, W.; Rieß, W. (2008): Grundlagen organischer Halbleiter- Polymere und molekulare Strukturen haben vielversprechende physikalische Eigenschaften, *Physik Journal* 7, S.33 – 38
- [10] Rowe, D.M.; Min, G. (1998): Evaluation of thermoelectric modules for power generation, *J. Power Sources* 73, S. 193-198, doi: 10.1016/S0378-7753(97)02801-2
- [11] Hewitt, C. A. et al. (2012): Multilayered Carbon Nanotube/Polymer Composite Based Thermoelectric Fabrics, *Nano Lett.* 12, S.1307-1310, doi: 10.1021/nl203806q
- [12] Yazawa, K.; Shakouri, A. (2011): Cost-Efficiency Trade-off an the Design of Thermoelectric Power Generators, *Environ. Sci. Technol.* 45, S. 7548-7553, doi: 10.1021/es2005418
- [13] Hofmann, J. (2011): *Erforschung der Integrationsmöglichkeiten von Carbon Nanotubes in die Inkjet-Leiterplatten-Drucktechnik*, Georg-Simon-Ohm-Hochschule-Nürnberg, Diplomarbeit

- [14] <http://www.elektroniknet.de/typo3temp/pics/c6f6f88137.jpg> vom 27.07.2015
- [15] Chen et al. (2011): Superlow Thermal Conductivity 3D Carbon Nanotube Network for Thermoelectric Applications, ACS Appl. Mater. Interfaces, 4 (1), S.81
- [16] Yu, C.; Y. S. Kim; Y.S., Kim; D.; Grunlan; J.C. (2008): Thermoelectric behavior of segregated-network polymer nanocomposites, Nano Lett. 8 (12), S. 4428-4432
- [17] Kunadiana, I.; Andrews, R.; Mengüç, M. P.; Qiana, D. (2009): Thermoelectric power generation using doped MWCNTs, Carbon 47, S. 589 – 601
- [18] Suemori et al. (2013): Flexible and lightweight thermoelectric generators composed of carbonnanotube–polystyrene composites printed on film substrate, Applied Physics Letters 103, 15902
- [19] Willfahrt et al. (2011): Screen printed thermoelectric generator in a five layers vertical setup, Proceedings of Large Area, Organic and Polymer Electronics Convention 2011 (LOPE-C 11), S.196–200
- [20] Roch et al. (2013): Energy Turnaround: Printing of Thermoelectric, Generators Proceeding paper, IFIP TC 5 International Conference 2013, S.181-184
- [21] Weber, J.; Potje-Kamloth, K.; Haase, F.; Detemple P.; Völklein, F.; Doll, T. (2006): Coin-size coiled-up polymer foil thermoelectric power generator for wearable electronics; Sensors Actuators A. 132, S.325–330
- [22] Wüsten, J.; Potje-Kamloth, K. (2008): Organic thermogenerators for energy autarkic systems on flexible substrates, J. Phys. D: Appl. Phys. 41, 135113
- [23] Besganz, A.; Zöllmer, V.; Kun, R.; Pál, E.; Walder, L.; Busse, M. (2014): Inkjet printing as a flexible technology for the deposition of thermoelectric composite structures; Procedia Technology 15, S.99-106
- [24] Jiao, F.; Di, C.-a.; Sun, Y.; Sheng, P.; Xu, W.; Zhu D. (2014): Inkjet-printed flexible organic thin-film thermoelectric devices based on p- and n-type poly(metal 1,1,2,2-ethenetetrathiolate)s/polymer composites through ball-milling; Phil. Trans. R. Soc. A 372, 20130008
- [25] Dragoman, D.; Dragoman, M. (2007): Giant thermoelectric effect in graphene, Applied Physics Letters, 91 (20), 203116
- [26] Jia, C.; Berakdar, J. (2011): Thermoelectric effect of multiferroic oxide interfaces, Applied Physics Letters, 98 (4), 42110.
- [27] Portehault et al. (2011): Facile General Route toward Tunable Magneli Nanostructures and Their Use As Thermoelectric Metal Oxide/Carbon Nanocomposites, ACS Nano, 5 (11), S.9052-9061

- [28] Kwok, H.L. (2012): Charge mobility and ZT in conducting organic thermoelectric, J. Mater. Sci.: Mater Electron 23 (12), S. 2272-2275
- [29] Reichenberger, M.; Hörber, J.; Franke, J. (2012): Functionalization of Thermoplastics using Inkjet- and Aerosoljet-Printing Technologies, 10. Internationaler Kongress MID 2012, Fürth, Germany 2012
- [30] Reichenberger, M.; Kravchuk, O.; Mühlbauer, A. (2012): Low-cost Ink-Jet printing for Electrical Functionalization of Rigid Substrate Materials, 28th International Conference on Digital Printing Technologies, Digital Fabrication 2012, Quebec, Kanada 2012.
- [31] Potje-Kamloth, K. (2011): Low-Cost-Thermogeneratoren auf Folienbasis, Galvanotechnik 6/2011, Eugen G. Leuze Verlag, S. 1388-1394
- [32] Suganuma, K. (2014): Introduction to Printed Electronics. Springer Science+Business Media, New York, S. 32, e-ISBN 978-1-4614-9625-0
- [33] Internet: <http://www.all-electronics.de/texte/anzeigen/52279/Die-Kombi-machts> vom 24.07.2015
- [34] <http://bucarotechelp.com/computers/images/piezo.gif> vom 24.07.2015
- [35] Strasser, M. (2004): Entwicklung und Charakterisierung mikrostrukturierter thermoelektrischer Generatoren in Silizium-Halbleitertechnologie, Dissertation
- [36] Montecucco, A.; Siviter J.; Knox, A.R. (2014): The effect of temperature mismatch on thermoelectric generators electrically connected in series and parallel, Applied Energy 123, S. 47-54, doi: 10.1016/j.apenergy.2014.02.030
- [37] Li, J.-F.; Liu W.-S.; Zhao L.-D.; Zhou, M. (2010): High-performance nanostructured thermoelectric materials, NPG Asia Mater. 2(4), S. 152-158, doi: 10.1038/asiamat.2010.138
- [38] Ohtaki, M. (2011): Recent aspect of oxide thermoelectric materials for power generation from mid-to-high temperature heat source, JCS Japan 119, S. 770 – 775
- [39] Dresselhaus et al. (2007): New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials, Adv. Mater. 2007, 19, S. 1043-1053, doi: 10.1002/adma.200600527
- [40] Vineis, C.J.; Shakouri Al., Majumdar, A.; Kanatzidis, M. G. (2010): Nanostructured Thermoelectrics: Big Efficiency Gains from Small Features, Adv. Mater. 22, S. 3970-3980
- [41] Sun, Y. et al. (2012): Organic Thermoelectric Materials and Devices Based on p- and n-Type Poly(metal 1,1,2,2-ethenetetrathiolate)s, Adv. Mater. 24, S. 932 – 937, doi: 10.1002/adma.201104305

- [42] Kim, J.Y.; Jung, J.H., Lee, D.E., Joo, J. (2002): Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrolsulfonat) by a change of solvents, *Synthetic Metals* 126, S.311-316
- [43] Ashizawa et al. (2005): Effect of solvent on carrier transport in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrolsulfonat), *Synthetic Metals* 153, S. 5 – 8
- [44] Stanford, M. et al. (2012): High Seebeck effects from conducting polymer: Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) based thin-film device with hybrid metal/polymer/metal architecture, *Applied Physics Letters*, 101, 173304, doi: 10.1063/1.4761954
- [45] Angelo, P.D. et al. (2012): Conductivity of inkjet-printed PEDOT:PSS-SWCNTs on uncoated papers, *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 27, S. 486 – 495
- [46] D.L. Carroll et al. (2005): Polymer–nanotube composites for transparent, conducting thin films, *Synthetic Metals* 155 (2005), S. 694–697, doi: 10.1016/j.synthmet.2005.08.031
- [47] Xiang, J.; Drzal, L.T. (2012): Templated growth of polyaniline on exfoliated graphene nanoplatelets (GNP) and its thermoelectric properties, *Polymer* 53 (2012), S. 4202–4210
- [48] Kim, D. et al. (2010): Improved Thermoelectric Behavior of Nanotube-Filled Polymer Composites with Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Poly(styrenesulfonate), *ACS Nano* 4, S. 513-523
- [49] Du, Y. et al. (2012): Simultaneous increase in conductivity and Seebeck coefficient in apolyaniline/graphene nanosheets thermoelectric nanocomposite, *Synthetic Metals* 161, S.2688– 2692, doi: 10.1016/J.synthmet2011.09.044
- [50] Kong, F.-F. (2011): Simultaneous Enhancement of Electrical Conductivity and Seebeck Coefficient of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) Films Treated with Urea, *Chin. Phys. Lett.* 28, 037201, doi: 10.1088/0256-307X/28/3/037201
- [51] Tsai et al. (2011): Widely variable Seebeck coefficient and enhanced thermoelectric power of PEDOT:PSS films by blending thermal decomposable ammonium formate, *Organic Electronics* 12, S. 2159-2164
- [52] Wei, Q., Mukaida, M., Kirihaara, K., Naitoh, Y., Ishida, T. (2014). Polymer thermoelectric modules screen-printed on paper. *RSC Adv.* 4/54, 28802.
- [53] Hokazono, M., Anno, H., Toshima, N. (2014). Thermoelectric Properties and Thermal Stability of PEDOT:PSS Films on a Polyimide Substrate and Application in Flexible Energy Conversion Devices. *Journal of Elec Materi* 43/6, 2196–2201.

- [54] Luo, J., Billep, D., Blaudeck, T., Sheremet, E., Rodriguez, R. D., Zahn, Dietrich R. T., Toader, M., Hietschold, M., Otto, T., Gessner, T. (2014). Chemical post-treatment and thermoelectric properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) thin films. *J. Appl. Phys.* 115/5, 54908.
- [55] Kuryak, C. A. (2013). Nanostructured Thin Film Thermoelectric Composite Materials Using Conductive Polymer PEDOT:PSS. Master Thesis. Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts.
- [56] Takano, T., Masunaga, H., Fujiwara, A., Okuzaki, H., Sasaki, T. (2012). PEDOT Nanocrystal in Highly Conductive PEDOT:PSS Polymer Films. *Macromolecules* 45, 3859.
- [57] Caglar, U. (2010). Studies of Inkjet Printing Technology with Focus on Electronic Materials. Dissertation. Tampere University of Technology, Tampere.
- [58] Chou, K.-S., Chen, X.-Y., Lai, I.-H. (2015). Surface Roughness on Adhesion of Silver Colloids to a Polyimide Substrate. *The Journal of Adhesion* 92/6, 429–439.