Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Sophie Bresch

Oxidkeramische Werkstoffe und Folien für thermoelektrische Multilayergeneratoren

Band 19

UNIVERSITÄT BAYREUTH

Oxidkeramische Werkstoffe und Folien für thermoelektrische Multilayergeneratoren

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften

der Universität Bayreuth

zur Erlangung der Würde einer

Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Marie Sophie Bresch

aus

Burgstädt

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos

Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Robert Vaßen

Tag der mündlichen Prüfung: 25.04.2022

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2022

Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

Band 19

Marie Sophie Bresch

Oxidkeramische Werkstoffe und Folien für thermoelektrische Multilayergeneratoren

Shaker Verlag
Düren 2022

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2022

Copyright Shaker Verlag 2022
Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-8802-1
ISSN 1866-5047

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren
Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort der Herausgeber

In thermoelektrischen Generatoren (TEG) wird der Seebeck-Effekt ausgenutzt, um Temperaturdifferenzen zwischen einer warmen und einer kalten Seite direkt in elektrische Energie umzuwandeln. In einem typischen TEG-Aufbau werden Schenkel mit positivem und mit negativem Seebeck-Koeffizienten elektrisch in Reihe und thermisch parallel verschaltet. Der Leistungsfaktor (PF) und der Gütefaktor (ZT) hängen dabei stark von den verwendeten Materialien ab. Im bei Raumtemperatur eingesetzten π-Typ-TEG wird verschieden dotiertes Bismuttellurid eingesetzt. Die einzelnen Schenkel werden aus dem Vollkörper gefertigt und auf ein metallisiertes Substrat gelötet. Dieser Aufbau ist sehr kostenintensiv, und das bei Raumtemperatur hervorragend geeignete Material Bismuttellurid verliert bei höheren Temperatur seine guten thermoelektrischen Eigenschaften. Es kann sogar aufoxidiert werden, falls der TEG nicht verkapselt ist. Geeignete oxidkeramische Werkstoffe sind weniger toxisch und auch die Rohstoffe sind besser verfügbar, allerdings sind ihre thermoelektrischen Leistungskennwerte schlechter.

Dies war der Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit. Es sollten TEG in einer keramischen Vielschichttechnologie, wie sie großindustriell für Kondensatorbauteile Verwendung findet, hergestellt werden. Dabei sollten keine neuen Werkstoffe erforscht werden, sondern die geeignetsten oxidischen Materialien aus der Literatur verwendet werden, um einen vollständigen TEG aufzubauen. Dabei war vor allem auf Prozesskompatibilität zu achten, denn die thermoelektrischen Materialien mussten zusammen mit den Stützstrukturen sowie den metallischen Anschlüssen und Verbindungen bei einer Temperatur in einem einzigen Cofiring-Schritt gebrannt werden. Die dabei auftretenden Wechselwirkungen galt es zu beachten, denn sie verringern oftmals die thermoelektrischen Leistungskennwerte der oxidkeramischen Materialien.

Finales Ziel der vorliegenden Arbeit war es also nicht, Materialien zu verbessern, sondern diese zu einem Vielschicht-TEG-Bauteil zu prozessieren und dieses auch thermoelektrisch zu charakterisieren und das Erreichte zu bewerten.

Bayreuth im August 2022

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Kurzfassung

Thermoelektrische Effekte beschreiben die direkte Verknüpfung von thermischer Energie und elektrischer Energie in Festkörpern. Durch Thermodiffusionsströme entsteht direkt, ohne bewegliche Teile, ein elektrisches Feld als Folge einer Temperaturdifferenz. Diese Materialeigenschaft wird durch den Seebeckkoeffizienten beschrieben. Je nach Art der Ladungsträger sind die induzierte Spannung und der Seebeckkoeffizient positiv (p-Typ) oder negativ (n-Typ). Thermoelektrische Effekte lassen sich beispielsweise in Thermoelementen zur Temperaturmessung, in Peltierelementen zum Kühlen oder Heizen und in thermoelektrischen Generatoren zur Umwandlung von thermischer Energie in elektrische Energie nutzen.

In thermoelektrischen Generatoren werden Schenkel aus p-Typ- und n-Typ-Materialien elektrisch in Reihe und thermisch parallel verschaltet. Konventionell werden einzelne Schenkel aus Bismuttellurid auf ein metallisiertes Substrat gelötet. Man spricht vom π-Typ-Design. Aufgrund aufwendiger Fertigung und nicht optimaler Flächennutzung stellt dieses Design nicht die bestmögliche Lösung dar. Neben Telluriden gibt es noch andere vielversprechende thermoelektrische Materialsysteme wie die oxidischen Thermoelektrika. Im Temperaturbereich oberhalb von 700 °C können oxidische thermoelektrische Materialien mit nichtoxidischen konkurrieren. Zudem sind sie oxidationsbeständig und können aus weniger toxischen und besser verfügbaren Rohstoffen hergestellt werden. Da es sich um keramische Materialien handelt, können unter Nutzung der Multilayertechnologie (auch Vielschicht- oder Mehrlagentechnik) Generatoren im Multilayerdesign hergestellt werden. Keramische Multilayergeneratoren sind aufgrund der höheren Leistungsdichte, der Möglichkeit der gezielten Texturierung und des hohen möglichen Automatisierungsgrades des Herstellungsprozesses eine vielversprechende Alternative zu konventionellen π-Typ-Generatoren. Alle Lagen werden in einem Schritt co-gesintert. Die beiden zum jetzigen Zeitpunkt wohl vielversprechendsten oxidischen Thermoelektrika sind Calciumcobaltit $Ca_3Co_4O_9$ als p-Typ und Calciummanganat $CaMnO_3$ als n-Typ. Die Sintertemperatur von $Ca_3Co_4O_9$ ist durch eine Phasenumwandlung bei 926 °C beschränkt. Texturiertes, dichtes $Ca_3Co_4O_9$ mit einer hohen Festigkeit kann nur über Heißpressen hergestellt werden. Das Co-Sintern von $Ca_3Co_4O_9$ und $CaMnO_3$ war wegen der Temperaturdifferenz von 350 K zwischen den jeweiligen Sinterintervallen bisher nicht möglich. Ziel dieser Arbeit war deshalb die Entwicklung von kompatiblen oxidkeramischen Werkstoffen und Folien für thermoelektrische Multilayergeneratoren auf der Basis von $Ca_3Co_4O_9$ und $CaMnO_3$.

Daraus resultieren vier wesentliche Arbeitspakete. Zunächst die Materialentwicklungen von $Ca_3Co_4O_9$ (p-Typ) und $CaMnO_3$ (n-Typ) für ein Co-Sintern bei 900 °C mit akzeptablen thermoelektrischen Eigenschaften, dann die Entwicklung der weiteren im Generator benötigten Komponenten wie der Isolationsschicht und abschließend die Fertigung und Bewertung von Demonstratoren im Multilayerdesign.

Foliengießen und druckunterstütztes Sintern ermöglichen die Herstellung von dichtem, texturiertem $Ca_3Co_4O_9$ mit hoher Festigkeit und hohem Leistungsfaktor. Letzterer ist das Produkt der elektrischen Leitfähigkeit und dem Quadrat des Seebeckkoeffizienten. Für die elektrische Leitfähigkeit zeigte sich in dieser Arbeit ein kombinierter Einfluss von Sinterdichte und Textur. Die thermo-

elektrischen Eigenschaften lassen sich somit über die Einstellung der Mikrostruktur gezielt steuern.

Durch die Optimierung der Pulversynthese, die Einführung des Sinteradditives CuO und die Kombination mit dem druckunterstützten Sintern (7,5 MPa) konnte die Sintertemperatur des $CaMnO_3$ bei gleichbleibendem Leistungsfaktor von 1250 °C auf 950 °C gesenkt werden. Druckunterstütztes Sintern von $CaMnO_3$ ist bei 900 °C möglich, führt aber zu einem Werkstoff mit geringerem Leistungsfaktor, geringerer Dichte und ungenügender Festigkeit.

Zur elektrischen Isolation der beiden thermoelektrischen Materialien wurde ein Glas-Keramik-Komposit mit hohem Volumenwiderstand und angepasstem Wärmeausdehnungskoeffizienten entwickelt.

Aus den zu Folien vergossenen thermoelektrischen Materialien, der siebgedruckten Isolationsschicht und der siebgedruckten Metallisierung wurden mittels Multilayertechnologie Demonstratoren hergestellt. Neben dem pn-Generator aus $Ca_3Co_4O_9$ und $CaMnO_3$ wurden auch Unileggeneratoren aus $Ca_3Co_4O_9$ gefertigt. Bei Unileggeneratoren wird die Komplexität des Aufbaus durch die Verwendung von nur einem thermoelektrischen Material verringert. Die Simulation der Demonstratoren zeigte, dass der pn-Generator aus $Ca_3Co_4O_9$ und $CaMnO_3$ keine höheren Leistungsdichten erbringt als der aus nur $Ca_3Co_4O_9$ bestehende Unileggenerator. Aufgrund des geringen Leistungsfaktors und der geringen Festigkeit des bei 900 °C gesinterten $CaMnO_3$ erscheint die Fertigung von pn-Multilayergeneratoren aus $Ca_3Co_4O_9$ und $CaMnO_3$ derzeit nicht sinnvoll. Die Unileggeneratoren aus $Ca_3Co_4O_9$ erreichen mit sehr hoher Reproduzierbarkeit 2 mW/cm^2 bei einer Temperaturdifferenz von 230 K, dies entspricht 80 % der simulierten elektrischen Leistung. Es handelt sich hierbei um den ersten Machbarkeitsnachweis zur Herstellung von Multilayergeneratoren auf Basis von texturiertem $Ca_3Co_4O_9$ mit hohem thermoelektrischem Leistungsfaktor, hoher Dichte und hoher Festigkeit.

Solch thermoelektrische Multilayergeneratoren könnten zukünftig Systeme mit geringen elektrischen Leistungsanforderungen wie Sensoren autark und nachhaltig mit elektrischer Energie versorgen.

Abstract

Thermoelectric effects describe the direct linking of thermal energy and electrical energy in solids. Thermo diffusion creates an electric field as a result of a temperature difference, without any moving parts. This material property is described by the Seebeck coefficient. Depending on the type of charge carriers, the induced voltage and the Seebeck coefficient are positive (p-type) or negative (n-type). There are several applications of thermoelectric effects such as in thermocouples for temperature measurement, in Peltier elements for cooling or heating, and in thermoelectric generators for converting thermal energy into electrical energy.

In thermoelectric generators, legs of p-type and n-type material are connected electrically in series and thermally in parallel. Conventionally, individual legs of bismuth telluride are soldered onto a metallized substrate known as the π-type design. However, this design is not the optimal solution due to the high cost of fabrication and non-optimal area utilization. Besides tellurides, there are other promising thermoelectric material systems such as oxide thermoelectrics. Above 700 °C, oxide thermoelectric materials can compete with non-oxide materials in terms of performance. In addition, they are resistant to oxidation and can be produced from less toxic and more abundant raw materials. Since oxides are ceramic materials, generators can be manufactured as a multilayer design using multilayer technology. Ceramic multilayer generators are a promising alternative to conventional π-type generators due to their higher power density, texturing potential, and high capability of automated production. All layers are co-sintered in one step. At present, promising oxide thermoelectrics are calcium cobaltite $Ca_3Co_4O_9$ as a p-type material and calcium manganate $CaMnO_3$ as a n-type material. The sintering temperature of $Ca_3Co_4O_9$ is limited by a phase transformation at 926 °C. Textured, dense $Ca_3Co_4O_9$ of high strength can only be produced by hot pressing. Co-sintering of $Ca_3Co_4O_9$ and $CaMnO_3$ has not been possible until now due to their differing sintering intervals of 350 K. Thus, the aim of this work is to develop oxide ceramic materials and tapes for thermoelectric multilayer generators based on $Ca_3Co_4O_9$ and $CaMnO_3$.

This work is presented in four sections. First, the material development of $Ca_3Co_4O_9$ (p-type) and $CaMnO_3$ (n-type) for co-sintering at 900 °C with acceptable thermoelectric properties. It is followed by the development of the other layers required in the generator such as insulation and metallization. Finally, the production and evaluation of demonstrators in multilayer design is presented.

Tape casting and pressure-assisted sintering results in the production of dense, textured $Ca_3Co_4O_9$ with high strength and high power factor. The latter is the product of the electrical conductivity and the square of the Seebeck coefficient. The presented work illustrates the combined influence of sintering density and texture for electrical conductivity. Thus, the thermoelectric properties can be controlled by adjusting the microstructure.

The powder synthesis optimization in combination with the sintering additive CuO and pressure-assisted sintering (7.5 MPa), resulted in reducing the sintering temperature of $CaMnO_3$ from 1250 °C to 950 °C while maintaining the power factor. Though, pressure-assisted sintering of

$CaMnO_3$ at 900 °C was achieved, it resulted in a material with lower power factor, lower density and insufficient strength.

For electrical insulation of the two thermoelectric materials, a glass-ceramic with high volume resistance and an adapted coefficient of thermal expansion was developed.

From the tape-cast thermoelectric materials, screen-printed insulation, and screen-printed metallization demonstrators were fabricated using multilayer technology. In addition to the pn-generator made with $Ca_3Co_4O_9$ and $CaMnO_3$, unileg-generators were made with $Ca_3Co_4O_9$. In unileg-generators, the complexity of the structure is reduced by using only one thermoelectric material. Simulation of the demonstrators showed that the pn-generator made with $Ca_3Co_4O_9$ and $CaMnO_3$ does not yield higher power densities than the unileg-generator made with only $Ca_3Co_4O_9$. The fabrication of pn-multilayer-generators made from $Ca_3Co_4O_9$ and $CaMnO_3$ does not seem reasonable, due to the low power factor and low strength of $CaMnO_3$ sintered at 900 °C. The unileg-generators made from $Ca_3Co_4O_9$ achieved a power density of 2 mW/cm^2 with high reproducibility at a temperature difference of 230 K, which corresponds to 80 % of the simulated electrical power output. These results provide the first proof of concept for fabricating multilayer generators based on textured $Ca_3Co_4O_9$ with high power factor, high density and high strength.

In the future, such thermoelectric multilayer generators could autonomously and sustainably supply systems with low power requirements, such as sensors, with electrical energy.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung ... **3**

Abstract ... **7**

Inhaltsverzeichnis ... **ix**

1 Einleitung und Motivation ... **1**

2 Stand der Forschung und Technik ... **3**
2.1 Thermoelektrizität ... 3
2.2 Thermoelektrische Materialien für Hochtemperaturanwendungen ... 8
2.3 Thermoelektrische Generatoren ... 13
2.4 Keramische Technologie für Multilayergeneratoren ... 18

3 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit ... **24**

4 Methoden ... **27**
4.1 Versatzaufbereitung ... 27
4.2 Prüfkörperherstellung ... 28
4.3 Charakterisierung ... 31
4.3.1 Pulvereigenschaften ... 31
4.3.2 Prozessbegleitende Prüfung ... 33
4.3.3 Charakterisierung der Prüfkörper ... 34
4.4 Statistische Auswertung ... 42

5 Calciumcobaltit: vom Pulver zur gesinterten Folie ... **44**
5.1 Einfluss der Pulversynthese ... 44
5.2 Folie und druckunterstütztes Sintern ... 49
5.3 Diskussion ... 58
5.3.1 Einfluss des Energieeintrages während der Pulversynthese beim drucklosen Sintern ... 58
5.3.2 Einfluss der Pulversynthese auf Foliengießen und Drucksintern ... 61
5.3.3 Einfluss von Textur und Sinterdichte auf die thermoelektrischen Eigenschaften ... 62
5.3.4 Einordnung der Leistungsdaten in die Literatur ... 63

6 Calciummanganat: vom Pulver zur gesinterten Folie ... **65**
6.1 Einfluss der Pulversynthese ... 65
6.2 Sinteradditive ... 74
6.2.1 Screening verschiedener Sinteradditive ... 74
6.2.2 CuO als Sinteradditiv für $CaMnO_3$ ... 79

6.3 Folie und druckunterstütztes Sintern 83
6.4 Diskussion 87
6.4.1 Gezielte Beeinflussung der Sintertriebkraft und Sinterkinetik 87
6.4.2 Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften 92
6.4.3 Einordnung der Leistungsdaten in die Literatur 95

7 Isolationsschicht, Opferfolie und Metallisierung 97
7.1 Isolationsschicht 97
7.2 Opferfolie 103
7.3 Metallisierung 107

8 Multilayergeneratoren 111
8.1 Demonstratorfertigung 111
8.2 Berechnung und Simulation der thermoelektrischen Leistungen 115
8.3 Eigenschaften der gesinterten Generatoren 118
8.3.1 Generatoren im pn-Design 118
8.3.2 Unileggeneratoren 122
8.4 Diskussion 123

9 Zusammenfassung und Ausblick 129

Anhang 131

Abkürzungen und Formelzeichen 141

Literaturverzeichnis 147

Abbildungsverzeichnis 157

Tabellenverzeichnis 160

Verzeichnis eigener Publikationen 162

Danksagung 164

Lebenslauf 165

1 Einleitung und Motivation

Das „Internet of Things“ und die immer stärkere Überwachung von technischen Prozessen durch Sensoren führen seit einigen Jahren zu einem stark wachsenden Markt an Systemen mit geringer elektrischer Leistungsanforderung (< 1 mW) [VUL'09] [WOR'15]. Funksensoren, wie bspw. das „Tyndall Wireless Sensor Modul“ benötigen für ihren Betrieb weniger als 100 µW [WAN'11] [VUL'09]. Statt über Kabel oder mittels Batterien können diese Systeme auch autark über „Energy Harvesting“ mit Energie versorgt werden. Unter „Energy Harvesting“ versteht man dabei die Umwandlung von bspw. mechanischer Energie, Wärme oder Licht aus der Umgebung in elektrische Energie. Thermoelektrische Generatoren können durch die Nutzung des Seebeckeffekts Temperaturgradienten und somit einen Wärmestrom direkt in elektrische Energie umwandeln. Sie sind dabei besonders klein und robust. In einem solchen Generator sind Schenkel mit positivem Seebeckkoeffizienten (p-Typ) und Schenkel mit negativem Seebeckkoeffizienten (n-Typ) elektrisch in Reihe und thermisch parallel verschaltet. Bei Raumtemperatur kommen typischerweise Generatoren im π-Typ-Design mit Bi_2Te_3 als thermoelektrischem Material zum Einsatz. Oxidische Materialien sind vor allem im Hochtemperaturbereich eine Alternative, da sie auch oberhalb von 700 °C oxidationsbeständig sind und sie aus im Vergleich weniger toxischen und besser verfügbaren Rohstoffen bestehen. Die Fertigung von konventionellen π-Typ-Generatoren ist aufwendig, beinhaltet mehrere Hochtemperaturschritte und ist nur in beschränktem Maße automatisierbar. Die Multilayertechnologie, welche bspw. für die Fertigung von Piezoaktoren oder Kondensatoren eingesetzt wird, ist hochautomatisierbar und damit bei hoher Stückzahl sehr kosteneffizient. Alle Materialien werden dabei in einem Schritt co-gesintert. Fuji et al. stellten 2010 den ersten auf dieser Technologie basierenden thermoelektrischen Multilayergenerator vor [FUJ'10].

Für die zum jetzigen Zeitpunkt vielversprechendsten oxidischen Materialien $Ca_3Co_4O_9$ als p-Typ und $CaMnO_3$ als n-Typ war eine Herstellung von Multilayergeneratoren auf Grund der unterschiedlichen Sintertemperaturen bis jetzt nicht möglich. Ziel ist es daher, durch die Kombination von Sinteradditiven und druckunterstütztem Sintern einen stabilen Werkstoffverbund zu fertigen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden oxidkeramische Werkstoffe und Folien für thermoelektrische Multilayergeneratoren entwickelt. Die drei Schwerpunkte liegen dabei auf dem Absenken der Sintertemperatur des $CaMnO_3$ durch die Kombination von Sinteradditiven und druckunterstütztem Sintern, auf der gezielten Einstellung der Mikrostruktur insbesondere durch Texturierung für optimierte thermoelektrische Eigenschaften und auf der Demonstratorfertigung in Multilayertechnologie.

Multilayergeneratoren aus $Ca_3Co_4O_9$ oder aus $Ca_3Co_4O_9$ und $CaMnO_3$ könnten zukünftig die autarke Energieversorgung von Sensoren gewährleisten. Damit wäre ein kabelloses, kostengünstiges Monitoring von bspw. Temperatur, Gasgehalten oder Drücken bei Hochtemperaturprozessen wie Glasschmelze, Zementproduktion oder auch Metallurgie möglich.

Diese Daten wären dabei die Grundlage für verbesserte, energieeffizientere Prozesse hin zu einer ressourcenschonenden Industrie der Zukunft.

Eine detaillierte Zielsetzung der Arbeit erfolgt in Kapitel 3 nachdem in Kapitel 2 der Stand der Forschung und Technik beschrieben wird.

2 Stand der Forschung und Technik

In diesem Kapitel wird der Stand der Forschung und Technik für die Entwicklung von oxidischen thermoelektrischen Multilayergeneratoren dargestellt. Hierfür werden in Kapitel 2.1 die Grundlagen der Thermoelektrizität (Seebeckkoeffizient, elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit) beschrieben. Kapitel 2.2 gibt einen Überblick über thermoelektrische Materialien für den Hochtemperaturbereich mit Fokus auf Calciummanganat und Calciumcobaltit. Die Grundlagen zu thermoelektrischen Generatoren sowie der Stand der Forschung zu Multilayergeneratoren werden in Kapitel 2.3 beschrieben. Abschließend wird in Kapitel 2.4 der Stand der Technik zur Herstellung von Multilayergeneratoren zusammengefasst.

2.1 Thermoelektrizität

Seebeckkoeffizient *S*

Der Seebeckkoeffizient S beschreibt die durch eine Temperaturdifferenz ΔT im Material induzierte elektrische Potentialdifferenz (Thermospannung) U bei offenem Stromkreis ($I = 0$) [KIN'76, S. 872]:

$$S(T) = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{dU}{dT} \tag{1}$$

Die Ursache der Thermospannung wird für Halbleitermaterialien folgendermaßen erklärt: Wird über einem Halbleiter eine Temperaturdifferenz angelegt, so liegen im Bereich mit höherer Energie zunächst mehr Ladungsträger vor. Die Ladungsträger der Materialseite mit einer höheren Temperatur besitzen eine höhere kinetische Energie und damit eine höhere mittlere Geschwindigkeit als die Ladungsträger der kälteren Seite. Dadurch erreichen mehr Ladungsträger von der heißeren Seite die kältere Seite als umgekehrt. Man spricht vom Thermodiffusionsstrom (siehe Abbildung 2-1). Es kommt zur Ansammlung von Ladungsträgern an der kälteren Seite und so zur Ausbildung eines elektrischen Feldes, das einen Feldstrom entgegengesetzt zum Thermodiffusionsstrom bewirkt. Feldstrom und Thermodiffusionsstrom kompensieren sich im stationären Zustand [IOF'57, S. 15, KIN'76, S. 872f].

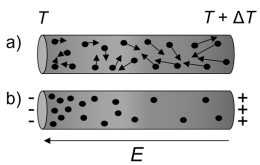

Abbildung 2-1: Schematische Darstellung des Seebeckeffektes für einen n-Halbleiter. a) Unterschiedliche kinetische Energie der Ladungsträger je nach Temperaturniveau (Pfeile stellen die Geschwindigkeitsvektoren dar) und b) Ausbildung eines elektrischen Feldes auf Grund der Thermodiffusion. Die Hauptladungsträger sind dabei durch schwarze Punkte dargestellt.

Je nach Art der Hauptladungsträger ist der Seebeckkoeffizient S positiv (Defektelektronen) oder negativ (Elektronen) [KIN'76, S. 872f]. Für Metalle liegt der Seebeckkoeffizient im Be-

reich einiger µV/K und für Halbleiter kann er im Bereich einiger hundert µV/K liegen. Der Seebeckkoeffizient kann auch als Entropiestrom pro transportierter Ladungseinheit verstanden werden [FEL'15].

Für nichtentartete Halbleiter gilt nach dem halbleiterphysikalischen Ansatz [NOL'01, S. 41] und [KIT'02] Gleichung (2).

$$S = \pm\frac{k_B}{e}\left[\frac{E_F}{k_B T} - \left(s + \frac{5}{2}\right)\right] = \mp\frac{k_B}{e}\left[\ln\frac{N_c}{n} + \left(s + \frac{5}{2}\right)\right] \tag{2}$$

mit der Bolzmannkonstante k_B, der Elementarladung e, der Fermieenergie $E_{f,}$ dem Streuparameter s, der effektiven Zustandsdichte N_c und der Ladungsträgerdichte n. Der Term $\ln\frac{N_c}{n}$ ist somit indirekt proportional zur Ladungsträgerdichte und der Term $\left(s + \frac{5}{2}\right)$ beschreibt die Kinetik der Ladungsträger. Für Oxide wird ein Streuparameter s im Bereich von -1 bis +1 angenommen [RET'08]. Gleichung (2) gilt streng genommen nur für Breitbandhalbleiter und nicht für Polaronenleiter. Für geringe Ladungsträgerkonzentrationen führt Gleichung (2) allerdings auch bei Letzteren zu guten Ergebnissen. Eine ausführliche Herleitung von Gleichung (2) findet sich in [RET'08, S. 6-22].

Der Seebeckkoeffizient hängt vor allem von der Ladungsträgerkonzentration im niederohmigen Volumen der Körner ab und wird damit kaum von der Mikrostruktur beeinflusst [GER'72].

Elektrische Leitfähigkeit σ

Die elektrische Leitfähigkeit σ wird durch die Stromdichte in einem Material bei einer bestimmten angelegten elektrischen Feldstärke definiert. Die elektrische Leitfähigkeit hängt dabei von der Konzentration n_i und der Beweglichkeit μ_i der jeweiligen elektrischen Ladungsträger ab (e beschreibt die Elementarladung) [KIN'76, S. 847ff]:

$$\sigma = \sum n_i \cdot e \cdot \mu_i \tag{3}$$

Mögliche Ladungsträger sind hierbei Elektronen, Defektelektronen, Ionen oder auch Polaronen. Innerhalb eines Materials können verschiedene Ladungsträger zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen. Im dotierten Halbleiter überwiegen je nach Art der Dotierung Defektelektronen oder Elektronen als Ladungsträger. Sowohl Ladungsträgerkonzentration als auch Ladungsträgerbeweglichkeit sind temperaturabhängig. Für einen intrinsischen Halbleiter (undotiert) steigt die Ladungsträgerdichte mit zunehmender Temperatur an, da mehr Ladungsträger vom Valenz- ins Leitungsband gelangen. Die Ladungsträgerbeweglichkeit sinkt hingegen wegen der zunehmenden Gitterschwingungen. Beim intrinsischen Halbleiter überwiegt dabei der Effekt der Steigerung der Ladungsdichte bei zunehmender Temperatur, es gilt $\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}T > 0$ [KIN'76, S. 869]. Für dotierte Halbleiter hingegen wird die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit je nach Temperatur von der Temperaturabhängigkeit der Konzentration oder der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit der Ladungsträger dominiert. Für niedrige Temperaturen und für hohe Temperaturen dominiert die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, es gilt $\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}T > 0$. Für mittlere Tem-

peraturen überwiegt die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit und es gilt $d\sigma/dT < 0$ [IVE'07, S. 115].

Polaronen können in ionischen Kristallgittern auftreten. Rund um einen elektrischen Ladungsträger kommt es dabei zur lokalen Polarisierung des Gitters. Polaronen beschreiben dabei als Quasiteilchen die Polarisierung und den Ladungsträger selbst. Die Beweglichkeit der Polaronen steigt mit steigender Temperatur stark an und erfolgt über sogenanntes „Polaronen-Hopping" [KIN'76, S. 870f].

Je nach elektrischer Leitfähigkeit spricht man von Isolatoren ($\sigma < 10^{-4}$ S/m), Halbleitern (10^{-4} S/m $< \sigma <$ 100 S/m) oder Leitern ($\sigma >$ 100 S/m) [MOO'17]. Thermoelektrische Materialien fallen hierbei in den Bereich der Halbleiter bis Leiter.

Für eine einfache Geometrie berechnet sich die elektrische Leitfähigkeit für $\Delta T = 0$ nach (4) mit der Länge l, der Querschnittsfläche A, dem elektrischen Widerstand R und der Stromstärke I.

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot A} = \frac{I \cdot l}{U \cdot A} \tag{4}$$

Bei Keramiken handelt es sich um polykristalline, meist mehrphasige Werkstoffe. Die elektrische Leitfähigkeit wird im Gegensatz zum Seebeckkoeffizienten direkt durch die Mikrostruktur (Sinterdichte, Korngrenzen, Risse…) beeinflusst. Die nach Gleichung (4) bestimmte Leitfähigkeit unterscheidet sich somit vom Einkristall, man spricht nun von der effektiven elektrischen Leitfähigkeit σ_{eff}. Bei einem zweiphasigen System kann die effektive elektrische Leitfähigkeit nach verschiedenen Mischungsregeln wie beispielsweise nach Eucken [SAL'06], nach Maxwell [KIN'76, S. 636 u 906], nach Nielsen [NIE'74] oder vereinfacht nach dem Modell der parallelen Platten [KIN'76, S. 636] angenähert werden. Für Werkstoffe mit relativ geringer Porosität kann der Zusammenhang zwischen effektiver elektrischer Leitfähigkeit und Porosität als annähernd linear [KIN'76, S. 906] beschrieben werden. Auf Grundlage des Modells der parallelen Platten folgt Gleichung (5), mit σ_f der elektrischen Leitfähigkeit des Feststoffes, σ_p der elektrischen Leitfähigkeit des Gases in den Poren und P dem Volumenanteil der Porosität. Da $\sigma_f >> \sigma_p$, kann der Anteil von σ_p vernachlässigt werden [KIN'76, S. 636, SAL'06, S. 389].

$$\sigma_{eff} \approx \sigma_f \cdot (1\text{-}P) + \sigma_p \cdot P \approx \sigma_f \cdot (1\text{-}P) \tag{5}$$

Neben der Porosität verändern auch Ausscheidungen an den Korngrenzen den Wert der effektiven Leitfähigkeit. Je nach Art der Ausscheidung (besser oder schlechter leitend als das Grundmaterial) steigt oder sinkt die effektive elektrische Leitfähigkeit deutlich stärker als nach Mischungsregeln zu erwarten [KIN'76].

Wärmeleitfähigkeit κ

Die Wärmeleitfähigkeit κ beschreibt nach Gleichung (6) das Verhältnis von Wärmestrom zu Temperaturgradient bei einer bestimmten Geometrie [SAL'06, S. 386f].

$$\kappa = \frac{\dot{Q}}{\Delta T}\,\frac{l}{A} \tag{6}$$

Die Wärme wird dabei zum einen durch Gitterschwingungen der Phononen und zum anderen durch frei bewegliche Elektronen transportiert:

$$\kappa_{\mathrm{ges}} = \kappa_{\mathrm{Gitter}} + \kappa_{\mathrm{el}} \tag{7}$$

Der Elektronenanteil der Wärmeleitfähigkeit κ_{el} ist für Metalle und sehr stark dotierte Halbleiter nach dem Wiedemann-Franz'schen Gesetz [CZY'07] (8) direkt proportional zur elektrischen Leitfähigkeit σ (mit der Lorenzzahl L).

$$\kappa_{\mathrm{el}} = L \cdot T \cdot \sigma \tag{8}$$

Für den Phononenanteil κ_{Gitter} gilt der folgende Zusammenhang (9) mit der spezifischen Wärme c, der Geschwindigkeit der Phononen v_{ph} und deren mittlerer Weglänge l_{ph} [SAL'06, S. 387].

$$\kappa_{\mathrm{Gitter}} = \frac{1}{3} c \cdot v_{\mathrm{ph}} \cdot l_{\mathrm{ph}} \tag{9}$$

Da mit steigender Temperatur die Phononendichte zunimmt, sinken deren freie Weglänge und der Phononenanteil der Wärmeleitfähigkeit κ_{Gitter}. Des Weiteren sinkt die freie Weglänge der Phononen durch Fehlstellen im Kristallgitter oder Grenzflächen. Ein sehr feinkörniges Gefüge führt demzufolge zu einer geringeren Wärmeleitfähigkeit. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass es in der Hochtemperaturanwendung leicht zu einer Vergröberung der Mikrostruktur kommen kann.

Bei mehrphasigen Werkstoffen setzt sich die effektive Wärmeleitfähigkeit κ_{eff} aus den Wärmeleitfähigkeiten der Einzelphasen zusammen. Es gelten hierbei die gleichen Mischungsregeln wie bei der elektrischen Leitfähigkeit [NIE'74]. Bei porösen Werkstoffen vereinfacht sich dieser Zusammenhang zu Gleichung (10), da die Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes κ_{f} wesentlich höher ist, als die des Gases (P beschreibt hierbei die Porosität) [SAL'06, S. 389].

$$\kappa_{\mathrm{eff}} = \kappa_{\mathrm{f}}\,(1 - P) \tag{10}$$

Bei der nach Gleichung (6) bestimmten Wärmeleitfähigkeit, handelt es sich für mehrphasige Werkstoffe immer um die effektive Wärmeleitfähigkeit κ_{eff}.

Bewertung thermoelektrischer Materialien

Thermoelektrische Materialien sollten einen möglichst hohen Seebeckkoeffizienten und eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Dies wird im Leistungsfaktor (engl.: „Power Factor") PF zusammengefasst:

$$PF = \sigma \cdot S^2 \tag{11}$$

Um die Temperaturdifferenz aufrecht zu erhalten, sollte die Wärmeleitfähigkeit zudem möglichst gering sein. Ioffe führte daher den Gütefaktor ZT ein (12) [IOF'57]. Hierbei sind alle Größen temperatur- und bei anisotropen Materialien auch richtungsabhängig.

$$ZT = \frac{\sigma \cdot S^2}{\kappa} T = \frac{PF}{\kappa} T \tag{12}$$

Da alle Eingangsgrößen des Leistungsfaktors und des Gütefaktors in unterschiedlichem Maße abhängig von der Ladungsträgerdichte *n* sind (vgl. (2), (3), (8)), ergibt sich sowohl für den Gütefaktor als auch für den Leistungsfaktor ein Maximum in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte (10^{19}/cm^3 bzw. 10^{20}/cm^3) wie in Abbildung 2-2 dargestellt.

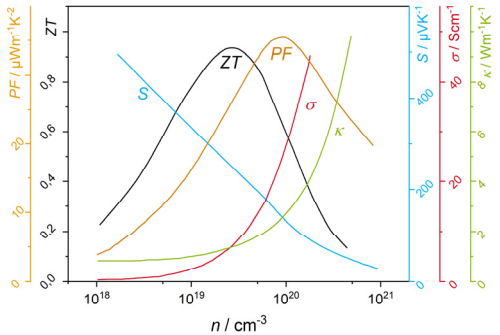

Abbildung 2-2: *S*, *σ*, *κ*, sowie die davon abhängigen Größen *PF* und *ZT* als Funktion der Ladungsträgerdichte *n*, nach [DRE'17].

Abbildung 2-2 zeigt, dass eine Materialoptimierung entweder für einen maximalen Leistungsfaktor oder für einen maximalen Gütefaktor möglich ist. Thermoelektrische Generatoren werden zur Umwandlung eines Wärmestroms in elektrische Energie eingesetzt und damit meist zur Abwärmenutzung eines Prozesses. Je nach Anwendung der Generatoren sollte die Materialoptimierung in Richtung maximaler Gütefaktor oder in Richtung maximaler Leistungsfaktor erfolgen. Eine Optimierung in Richtung maximaler Gütefaktor ist in zwei Anwendungsfällen sinnvoll. Zum einen, wenn der durch den Generator abgeführte Wärmestrom den Prozess beeinträchtigt, wie beispielsweise bei der Wärmerückgewinnung an einer Schmelzwanne, oder wenn die Wärmquelle aus Kostengründen limitiert ist, wie beispielsweise in der Raumfahrt. Eine Optimierung in Richtung maximaler Leistungsfaktor sollte somit immer erfolgen, wenn der Prozess durch den abgeführten Wärmestrom nicht beeinträchtigt wird, wie beispielsweise bei der Abwärmenutzung an Schornsteinen oder im Falle der Nutzung kleinster Energiemengen wie beim „Energy harvesting“ [NAR'11].

Eine weitere Möglichkeit der Bewertung thermoelektrischer Materialien bieten die sogenannten Ioffe-Diagramme [IOF'57], die im nächsten Kapitel näher erläutert werden. Typ I (vgl. Abbildung 2-3, S. 8) dient dabei der elektrischen Optimierung des Materials für eine maximale Leistung. Es wird der Leistungsfaktor über der elektrischen Leitfähigkeit aufgetragen und das Optimum liegt dabei im oberen rechten Quadranten.

2.2 Thermoelektrische Materialien für Hochtemperaturanwendungen

Zusammenfassend lässt sich aus Kapitel 2.1 festhalten, dass thermoelektrische Materialien eine hohe elektrische Leitfähigkeit, einen hohen Leistungsfaktor und einen hohen Gütefaktor haben sollten. Hierbei ist für das „Energy Harvesting" vor allem der Leistungsfaktor wichtig. Je nach Temperaturbereich kommen verschiedene Materialien zum Einsatz. Im Tieftemperaturbereich bis 300 °C werden kommerziell meist Bismuttelluride verwendet. Als thermoelektrische Materialien für den Hochtemperatureinsatz um 700 °C kommen Nichtoxide und Oxide in Frage. Zu den nichtoxidischen Materialien zählen Clathrate (Käfigeinschlussverbindungen wie $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ [NOL'01, S. 191f]), Halb-Heusler-Verbindungen (aus drei äquimolaren Legierungselementen wie TiCoSb [WAN'09a]), Chalkogenide (Verbindungen mit Chalkogeniden als Anion wie PbTe [TAN'16]) und Silizide (intermetallische Verbindungen des Siliziums wie $FeSi_2$ [FUN'15]). Abbildung 2-3 zeigt verschiedene Materialsysteme für die Hochtemperaturanwendung (ab 700 °C) im Ioffe-Diagramm. Es zeigt sich, dass bei hohen Temperaturen oxidische Materialien mit nicht-oxidischen wie Chalkogeniden oder Halb-Heusler-Verbindungen konkurrieren können. Der Gütefaktor fällt allerdings meist geringer aus. Oxidische Materialsysteme haben dabei den großen Vorteil, dass sie oxidationsbeständig sind. Einen guten Überblick über die verschiedenen oxidischen Thermoelektrika bietet Fergus et al. [FER'12].

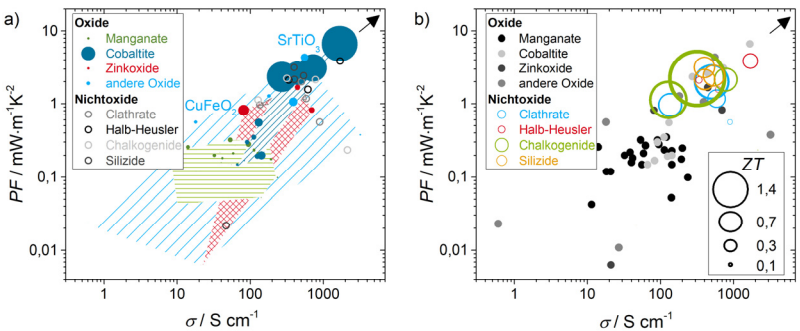

Abbildung 2-3: Ioffe-Diagramme $PF(\sigma)$ für verschiedene Materialsysteme bei 1000 K. Punktgröße als Maß für ZT. a) mit Fokus auf oxidische Materialien (Flächen in gleicher Farbe spannen jeweils den Bereich auf) und b) mit Fokus auf nichtoxidische Materialien, die jeweilig andere Materialklasse dient nur zur Orientierung. Die Pfeile zeigen die Optimierungsrichtung. Daten von [GAU'13].

Vielversprechende oxidische Materialsystem mit positivem Seebeckkoeffizienten (p-Typ) sind Cobaltite (Abbildung 2-3a) und Delafossite ($CuFeO_2$). Bei den Manganaten, Zinkoxiden und Strontiumtitanaten handelt es sich um vielversprechende n-Typ Materialien. Die beiden letzteren werden in reduzierender Atmosphäre gesintert und sie sind insbesondere bei erhöhten Temperaturen nicht oxidationsstabil. So sinkt bei 900 °C mit steigendem Sauerstoffpartialdruck der Leistungsfaktor des $SrTiO_3$ um 4 Größenordnungen [SHA'17].

Calciumcobaltit $Ca_3Co_4O_9$

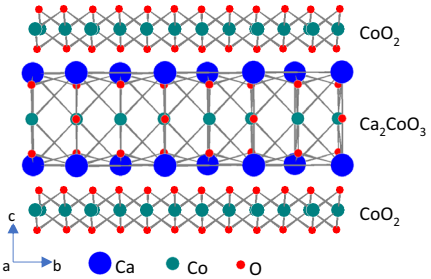

Abbildung 2-4: Kristallstruktur des $Ca_3Co_4O_9$

Calciumcobaltit $Ca_3Co_4O_9$ ist eines der vielversprechendsten oxidischen p-Typ-Materialien (siehe auch Abbildung 2-3). Funahashi et al. [FUN'00] beschrieben 2000 erstmals die thermoelektrischen Eigenschaften von $Ca_3Co_4O_9$. Seitdem wurden die thermoelektrischen Eigenschaften sowie die Herstellung dieses Werkstoffs von vielen unterschiedlichen Forschergruppen untersucht [BOC'19, BOY'16, CON'13, CON'14, HAN'11, HUA'13, HUA'14, KEN'11, KEN'12, MAD'13]. Wie in Abbildung 2-5 dargestellt, besitzt $Ca_3Co_4O_9$ eine geschichtete Kristallstruktur [MAS'00] aus zwei Untergittern: Ca_2CoO_3 vom dreifachen Steinsalztyp und das hexagonale CoO_2. Zwischen den beiden Untergittern kommt es zu Gitterfehlpassungen (misfit). Der Leitungsmechanismus des $Ca_3Co_4O_9$ wird in der Literatur meist auf das Hopping von Defektelektronen von Co^{4+} zu Co^{3+} zurückgeführt, es handelt sich demnach um Hopping kleiner Polarone [LIN'07, SCH'16, SU'11].

$Ca_3Co_4O_9$ zerfällt nach Gleichung (13) bei 926 °C in $Ca_3Co_2O_6$ und CoO [WOE'70].

$$Ca_3Co_4O_9 \rightarrow Ca_3Co_2O_6 + 2\,CoO + 0{,}5\,O_2 \qquad (13)$$

Calciumcobaltit zeigt in Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur eine Nichtstöchiometrie des Sauerstoffs: $Ca_3Co_4O_{9+x}$. Diese beeinflusst die Ladungsträgerkonzentration [SCH'16, SED'12].

Aufgrund der geschichteten Kristallstruktur sind die physikalischen und thermoelektrischen Eigenschaften des Einkristalls stark anisotrop. Die elektrische Leitfähigkeit ist bei $Ca_3Co_4O_9$-Einkristallwhiskern [KOU'13] in ab-Richtung etwa 500 mal bis 1000 mal höher als in c-Richtung. Bei polykristallinen stark texturierten Prüfkörpern (heißgepresst mit 10 MPa [KEN'12]) ist der Seebeckkoeffizient in ab-Richtung 1,06 mal höher als in c-Richtung und die Wärmeleitfähigkeit ist in ab-Richtung 2 mal höher als in c-Richtung. Undotiertes Calciumcobaltit hat, durch das verstärkte Kornwachstum in ab-Richtung, eine plättchen- bis linsenförmige Partikelmorphologie [KOU'13].

Abbildung 2-5 zeigt exemplarisch die thermoelektrischen Eigenschaften von $Ca_3Co_4O_9$ mit unterschiedlicher Mikrostruktur. Dabei lässt sich die Mikrostruktur grob in isotrop-porös, isotrop-dicht, texturiert-porös und texturiert-dicht unterteilen. Je nach vorliegender Mikrostruktur unterscheiden sich die thermoelektrischen Eigenschaften deutlich. In Abbildung 2-5 wurden die Wärmeleitfähigkeit und Gütefaktor bewusst nicht angegeben. Bei dem

Großteil der Literaturdaten handelt es sich um mehr oder weniger stark texturiertes $Ca_3Co_4O_9$. Die Bestimmung von Seebeckkoeffizient und elektrischer Leitfähigkeit erfolgt meist an Stäben in ab-Richtung, wohingegen die Wärmeleitfähigkeit meist in c-Richtung bestimmt wird. Da bei texturierten Proben $\kappa_{ab} > \kappa_c$ gilt, überschätzt der so berechnete Gütefaktor ZT sowohl ZT_c als auch ZT_{ab} deutlich. Soweit der Autorin bekannt, haben nur Kenfaui et al. [KEN'12] κ_{ab} und κ_c an dichten und texturierten Proben bestimmt. Hierbei liegt κ_{ab} zwischen 4,5 W/mK bei Raumtemperatur und 3 W/mK bei 700 °C und κ_c ist deutlich niedriger (2 W/mK bei 25 °C und 1 W/mK bei 700 °C). Es ergeben sich damit ZT_{ab}-Werte für dichte-texturierte Proben im Bereich von 0,15 bei 600 °C. Für isotropes, poröses $Ca_3Co_4O_9$ werden Gütefaktoren von ca. 0,09 bei 600 °C erreicht [KEN'12, SCH'18].

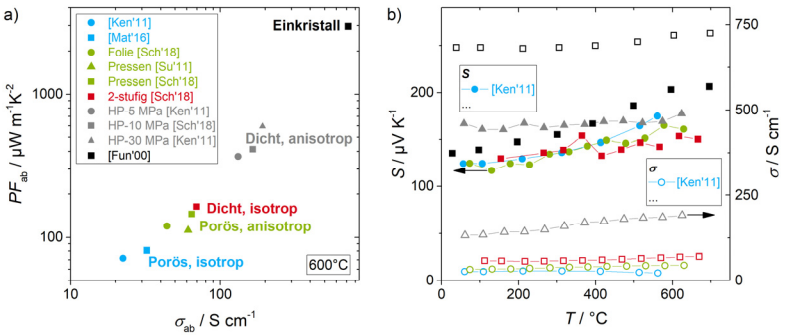

Abbildung 2-5: Übersicht der thermoelektrischen Eigenschaften von $Ca_3Co_4O_9$-Werkstoffen mit unterschiedlicher Mikrostruktur. a) Ioffe-Diagramm bei 600 °C und b) eine Auswahl der Daten als Funktion der Temperatur, linke Ordinate S (ausgefüllte Symbole) und rechte Ordinate σ (offene Symbole).

Da die Sintertemperatur von $Ca_3Co_4O_9$ aufgrund der Phasenumwandlung auf unter 926 °C begrenzt ist (die Rückumwandlung von $Ca_3Co_2O_6$ und CoO bei 900 °C ist sehr zeit- und energieintensiv [SCH'16]), weist konventionell gesintertes $Ca_3Co_4O_9$ eine hohe Porosität auf [KOU'13]. Damit verbunden ist eine sehr geringe 3-Punkt-Biegefestigkeit von 20 MPa [KEN'14].

Um die thermoelektrische Leistung (insbesondere den Leistungsfaktor) von polykristallinem $Ca_3Co_4O_9$ zu erhöhen, ist eine Erhöhung der Sinterdichte und/oder eine Textur wünschenswert. Das texturierte, polykristalline Material sollte später in ab-Richtung eingesetzt werden. Verschiedene Forschergruppen wählten hierfür unterschiedliche Ansätze, die in der Veröffentlichung der Autorin [BRE'19] detaillierter beschrieben werden. Grob zusammengefasst lässt sich eine Textur während der Formgebung durch uniaxiales Pressen mit sehr hohen Drücken bis 1 GPa [BOY'16] oder Foliengießen [SCH'18] oder während des Sinterns durch Heißpressen [KEN'11] realisieren. Abgesehen vom reinen Folienguss erhöhen alle diese Texturierungsmaßnahmen auch die Sinterdichte. Durch die höhere Dichte werden höhere Festigkeiten erreicht, Heißpressen mit einem Druck von 5 MPa führt beispielsweise zu einer Dreipunktbiegefestigkeit von 200 MPa [KEN'14].

$Ca_3Co_4O_9$ wird in der Literatur mit verschiedenen Elementen dotiert, um die thermoelektrischen Eigenschaften zu verbessern [FER'12]. Ein typisches Beispiel ist die Ca-seitige Dotierung mit Bi, welche die Ladungsträgerbeweglichkeit steigert und den Seebeckkoeffizienten und die elektrische Leitfähigkeit erhöht. Da die Dotierstoffe auch die Mikrostruktur beeinflussen, sind Leistungsfaktor und Gütefaktor von undotiertem $Ca_3Co_4O_9$ mit optimierter Mikrostruktur fast immer höher als von dotiertem $Ca_3Co_4O_9$ [BIT'19, FER'12].

Calciummanganat $CaMnO_3$

Die thermoelektrischen Eigenschaften von dotiertem und undotiertem $CaMnO_3$ wurden erstmals von Kobayashi et al. [KOB'91] im Jahre 1991 beschrieben. Undotiertes $CaMnO_3$ ist ein n-Typ-Material mit einem vom Betrag her sehr hohen Seebeckkoeffizienten von |-350 µV/K| bei Raumtemperatur [BHA'12, OHT'95]. Es weist aber im Vergleich zu anderen Thermoelektrika nur eine geringe elektrische Leitfähigkeit von etwa 10 S/m [OHT'95] auf. $CaMnO_3$ ist ein Perowskit, der bei Raumtemperatur eine orthorhombische Kristallstruktur aufweist (siehe Abbildung 2-6), die dann bei 896 °C in eine tetragonale und bei 913 °C in eine kubische Struktur übergeht [TAG'89]. Diese Phasenumwandlungen führen auch zu Änderungen von Eigenschaften wie beispielsweise des Wärmeausdehnungskoeffizienten [LEO'11]. Oberhalb von 600 °C gibt $CaMnO_3$ reversibel Sauerstoff ab [LEO'11]. Diese Sauerstoffabgabe führt zu Sauerstoffvakanzen. Die freiwerdenden Elektronen lokalisieren sich am Mn-Ion.

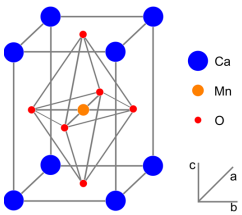

Abbildung 2-6: Kristallstruktur des $CaMnO_3$ bei Raumtemperatur.

Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und des Leistungsfaktors wird $CaMnO_3$ sowohl auf der Ca-Seite als auch auf der Mn-Seite dotiert. Eine Übersicht von verschiedenen Literaturdaten ist in Abbildung 2-7 gezeigt. Ca-seitig werden verschiedene Lanthanoide wie Gd [BHA'12], Yb [KAB'14] oder Sm [OHT'95] sowie Elemente der III. bis V. Hauptgruppe des Periodensystems [OHT'95] [ALF'09] als Dotierung eingesetzt. Dabei führen die Dotierungen zu einer erhöhten Ladungsträgerkonzentration und so zu einer deutlichen Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit bei gleichzeitig moderatem Verlust beim Seebeckkoeffizienten. Da die Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit letzteres überkompensiert, steigt der Leistungsfaktor an [BHA'12, OHT'95, REI'17b]. Zur Erzeugung von Mn^{3+}-Ionen in der Mn^{4+}-Matrix werden fünf- und sechswertige Übergangsmetalle als Mn-seitige Dotierung eingesetzt [SRI'15, THI'13] [POP'11]. Die Bewertung der zahlreichen Veröffentlichungen hinsichtlich der Wirksamkeit der verschiedenen Dotierungen ist aufgrund häufig unvollständiger Datenlage nur eingeschränkt möglich. Zum einen gibt es für die unterschiedlichen Dotierungen jeweils ein optimales Dotierungsniveau für den Leistungsfaktor und eines für

den Gütefaktor. Außerdem beeinflussen Dotierungen nicht nur die Ladungsträgerkonzentration, sondern auch die Mikrostruktur. Gd führt beispielsweise zu einem verzögertem Sinterbeginn [LÖH'17] und damit bei gleicher Sintertemperatur zu einer höheren Porosität. Da die Porosität nun ebenfalls die effektive elektrische Leitfähigkeit beeinflusst, überlagern sich zwei Effekte. Zur genauen Bewertung der einzelnen Datenquellen sind neben dem Dotierungsniveau auch Angaben zur Porosität und Mikrostruktur notwendig. In vielen Quellen sind diese Angaben allerdings unzureichend.

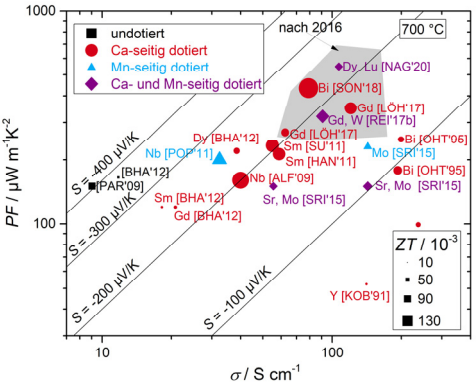

Abbildung 2-7: Ioffe-Diagramm bei 700 °C für unterschiedliche Dotierungen in $CaMnO_3$. Veröffentlichungen nach Beginn dieser Arbeit sind grau hinterlegt.

Der Leitungsmechanismus von dotiertem $CaMnO_3$ wird in der Literatur [BOC'08, OHT'95, REI'17b] meist als Hopping kleiner Polarone beschrieben. Lokalisierte Elektronen bewegen sich dabei durch Platzwechselvorgänge zu benachbarten höherwertigen Mn-Ionen fort.

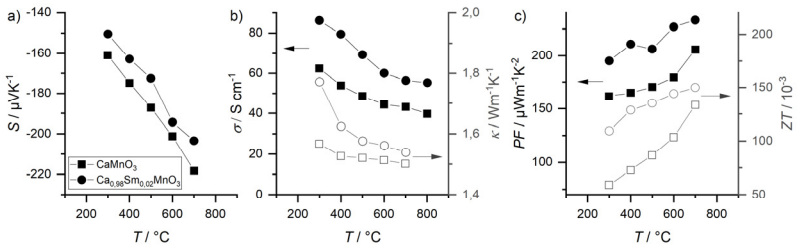

Abbildung 2-8: Exemplarischer Einfluss der Dotierung auf die thermoelektrischen Eigenschaften von $CaMnO_3$ als Funktion der Temperatur am Beispiel von Sm [SU'11] mit a) Seebeckkoeffizient, b) elektrischer Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit und c) Leistungsfaktor und Gütefaktor. Gefüllte Symbole für die linke Ordinate und ungefüllte Symbole für die rechte Ordinate.

Abbildung 2-8 zeigt den Einfluss von Dotierungen am Beispiel von Sm auf die thermoelektrischen Eigenschaften als Funktion der Temperatur im Vergleich mit undotiertem $CaMnO_3$ [SU'11]. Die elektrische Ladung des trivalenten Sm wird durch die Bildung von Mn^{3+}-Ionen in der Mn^{4+}-Matrix ausgeglichen. Durch die Erhöhung der Ladungsträgerdichte im Vergleich zum undotierten $CaMnO_3$ steigt die elektrische Leitfähigkeit und der Betrag des Seebeck-

koeffizienten sinkt. Der Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit ist neben der Art der Dotierung auch von der Porosität abhängig. Je nach Mikrostruktur und Dotierung kann die Wärmeleitfähigkeit des undotierten $CaMnO_3$ höher als die des dotierten $CaMnO_3$ sein oder umgekehrt. Die hier gezeigte Sm-Dotierung erhöht die Wärmeleitfähigkeit. Insgesamt sind aber sowohl der Leistungsfaktor als auch der Gütefaktor für dotiertes $CaMnO_3$ höher als für undotiertes.

2.3 Thermoelektrische Generatoren

Ein thermoelektrischer Generator besteht aus einzelnen thermoelektrischen Schenkeln, die elektrisch in Reihe und thermisch parallel geschaltet sind. Je ein Schenkel aus einem Material mit positivem Seebeckkoeffizient S_p (p-Typ) und ein Schenkel aus einem mit negativen Seebeckkoeffizient S_n (n-Typ) bilden verbunden durch eine Metallisierung zusammen ein thermoelektrisches Paar (siehe Abbildung 2-9). Je nach Anforderung an Leistung und Spannung des Generators werden unterschiedlich viele Paare durch metallische Kontakte elektrisch in Reihe verbunden.

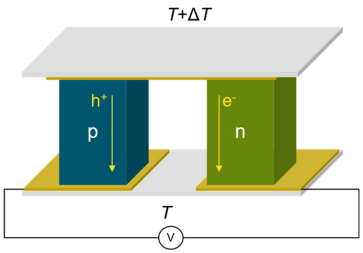

Abbildung 2-9: Schematische Darstellung von einem Schenkelpaar eines thermoelektrischen Generators im klassischen π-Typ Design, h^+ stellen Defektelektronen dar und e^- Elektronen dar.

Kenngrößen

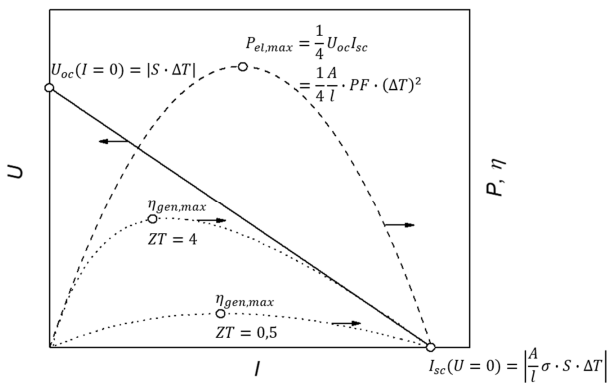

Abbildung 2-10: Schematische Darstellung eines Spannung-Stromstärke-Diagramms mit der zugehörigen elektrischen Leistung und dem Wirkungsgrad (rechte Ordinate) für einen thermoelektrischen Generator mit variabler Last. Die angegebenen Gleichungen beziehen sich jeweils auf einen thermoelektrischen Schenkel [FEL'20].

Eine Temperaturdifferenz über den Schenkeln des Generators (wie in Abbildung 2-9 dargestellt) führt durch die Seebeckkoeffizienten der Einzelschenkel zur Ausbildung einer Spannung, die der Summe der Einzelspannungen in den Schenkeln entspricht. Ändert sich die Last im Stromkreis, ergeben sich die in Abbildung 2-10 dargestellten Kurven. Innerhalb dieser Kurven gibt es drei wichtige Punkte: die Leerlaufspannung U_{oc} bei I = 0 A, die Kurzschlussstromstärke I_{sc} bei U = 0 V und die maximale elektrische Leistung $P_{el,max}$ bei $0{,}5 \cdot I_{sc}$ (und $0{,}5 \cdot U_{oc}$). Für einen einzelnen thermoelektrischen Schenkel gelten hierbei die in Abbildung 2-10 zusammengefassten Gleichungen [FEL'20, NOL'01].

Für den gesamten thermoelektrischen Generator gilt nun wiederum, dass die Leerlaufspannung die Summe der Einzelspannungen der Schenkel ist. Das entspricht dem Produkt aus der Anzahl der thermoelektrischen Paare N mal der Seebeckspannung des Paares:

$$U_{oc} = \sum U = N(S_p - S_n)\Delta T \tag{14}$$

Für die maximale elektrische Leistung $P_{el,max}$ des thermoelektrischen Generators gilt Gleichung (15) mit dem Gesamtwiderstand des Generators R_{TEG}, vereinfacht zu den Einzelwiderständen der Schenkel R_p und R_n, wobei Übergangswiderstände und die Widerstände der Kontaktierung vernachlässigt werden.

$$P_{el,max} = \frac{U_{oc}^2}{4R_{TEG}} = \frac{(N\,(S_p - S_n)\Delta T)^2}{4\,N\,(R_p + R_n)} = \frac{N\,(S_p - S_n)^2\Delta T^2}{4\,(R_p + R_n)} = \frac{N\,(S_p - S_n)^2\Delta T^2}{4\,(\frac{l_p}{A_p\sigma_p} + \frac{l_n}{A_n\sigma_n})} \tag{15}$$

R_p und R_n hängen nach (4), S. 5 von der Dimensionierung der Schenkel (Länge l und Querschnittsfläche A) sowie deren elektrischen Leitfähigkeiten ab. Für $P_{el,max}$ gilt dabei der folgende Zusammenhang für die Optimierung der Geometrie der Schenkel (bei gleicher Schenkellänge l) [DRE'17]:

$$\frac{A_p}{A_n} = \sqrt{\frac{\sigma_n}{\sigma_p}} \tag{16}$$

Neben der elektrischen Leistung werden thermoelektrische Generatoren auch bezüglich ihres Wirkungsgrades (Quotient aus abgeführter elektrischer Energie E^* und zugeführter Wärme Q) bewertet und optimiert. Nach Ioffe ist der Gesamtwirkungsgrad eines thermoelektrischen Generators η das Produkt aus dem Wirkungsgrad des Generators η_{gen} und der Carnoteffizienz η_{carnot} [IOF'57]. Hierbei kann η_{gen} aus den Gütefaktoren der thermoelektrischen Paare $Z_{p,n}T$ berechnet werden:

$$\eta = \frac{E^*}{Q} = \eta_{gen} \cdot \eta_{carnot} = \frac{\sqrt{1 + Z_{p,n}T} - 1}{\sqrt{1 + Z_{p,n}T} + \frac{T}{T + \Delta T}} \cdot \frac{\Delta T}{T + \Delta T} \tag{17}$$

$Z_{p,n}T$ ergibt sich dabei nach Gleichung (18):

$$Z_{p,n}T = \frac{(S_p - S_n)^2}{(\frac{A_p\kappa_p}{l_p} + \frac{A_n\kappa_n}{l_n})(\frac{l_p}{A_p\sigma_p} + \frac{l_n}{A_n\sigma_n})}T \tag{18}$$

η_{gen} kann nach Gleichung (19) maximiert werden [FEL'20].

$$\eta_{\mathrm{gen}} = \frac{\sqrt{1 + Z_{\mathrm{p,n}} T} - 1}{\sqrt{1 + Z_{\mathrm{p,n}} T} + 1} \tag{19}$$

In Abhängigkeit von der Stromstärke und des Gütefaktors ergibt sich nun, wie in Abbildung 2-10 dargestellt, ein Wirkungsgradmaximum $\eta_{\mathrm{gen,max}}$. Das Wirkungsgradmaximum liegt bei niedrigeren Strömen als $P_{\mathrm{el,max}}$. Je höher der Gütefaktor, desto größer ist der Unterschied im Strom. Je nachdem, ob der durch den Generator abgeführte Wärmestrom kritisch ist oder nicht, sollte der Betrieb des thermoelektrischen Generators entweder bei $P_{\mathrm{el,max}}$ (unbegrenzt, „Energy Harvesting“) oder bei $\eta_{\mathrm{gen,max}}$ (begrenzt, Energierückgewinnung) erfolgen. Da die erreichbaren Wirkungsgrade insbesondere für $ZT < 1$ sehr gering sind ($\eta_{\mathrm{gen,max}} < 0{,}05$), ist die Anwendung von thermoelektrischen Generatoren vor allem im Gebiet des „Energy Harvestings“ sinnvoll. Außerdem sind für die Wärmerückgewinnung aus typischen technischen Hochtemperaturprozessen, wie bspw. der Zementherstellung, andere Generatoren, wie z.B. die Dampfturbine (Rankinezyklus), deutlich effizienter [VIN'09].

In Gleichung (12) bis (19) wird stets von temperaturunabhängigen Größen ausgegangen. Dies ist in Realität so nicht der Fall und stellt damit eine starke Vereinfachung des Sachverhaltes dar. Die Finite Elemente Methode ermöglicht die Berechnung der Generatorkenngrößen mit temperaturabhängigen Eingangsgrößen.

Aufbau thermoelektrischer Generatoren

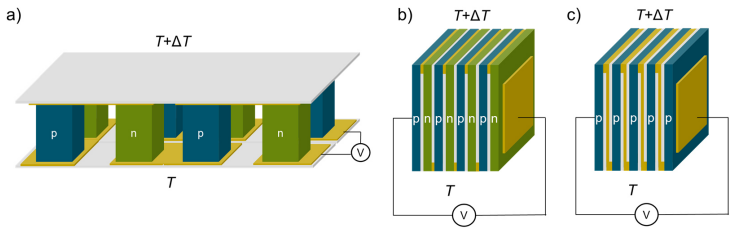

Abbildung 2-11: Schematische Darstellung a) eines thermoelektrischen Generators im klassischen π-Typ-Design, b) eines Generators im Multilayerdesign und c) eines Unileggenerators im Multilayerdesign. Beim Multilayergenerator befindet sich zwischen p- und n-Schenkel (bzw. Metallisierung dargestellt in gelb) eine Isolationslage (dargestellt in hellgrau).

Kommerziell dominiert bei den thermoelektrischen Generatoren das klassische π-Typ-Design, wie in Abbildung 2-11a) dargestellt. Hierbei werden die thermoelektrischen Schenkel auf einem Substrat (meist Al_2O_3) platziert und durch Metallisierungen elektrisch in Reihe verschaltet. Die einzelnen Schenkel sind dabei durch einen Zwischenraum (Luft) elektrisch voneinander isoliert. Kommerziell werden die Schenkel aus schmelzgegossenen Blöcken getrennt oder als Einzelteile gesintert (Pulvertechnologie) und dann nachbearbeitet. Anschließend erfolgt eine Metallisierung der Schenkelenden. Die Schenkel werden dann einzeln auf einem ebenfalls metallisierten Substrat platziert und angelötet. Auf Grund des Aufbaus mit Luftspalten weisen π-Typ-Generatoren nur einen relativ geringen *Füllfaktor* (Fläche des thermoelektrischen Materials $A_{\mathrm{p+n}}$ zu Fläche des Generators A_{TEG}) von 0,25 bis 0,4 auf [HE'18].

$$Füllfaktor = \frac{A_{\mathrm{p+n}}}{A_{\mathrm{TEG}}} \tag{20}$$

Eine Alternative zu den π-Typ-Generatoren stellen Multilayergeneratoren dar (siehe Abbildung 2-11b). Das Konzept basiert auf der keramischen Multilayertechnologie. Hierbei werden die thermoelektrischen Materialien zu keramischen Folien vergossen (einige 100 µm dick) und die Metallisierung, sowie die Isolationslage als Siebdruckschicht aufgebracht. Die bedruckten und gestanzten Folien werden dann gestapelt, laminiert und co-gesintert (dies wird detaillierter in Kapitel 2.4 beschrieben). Diese Technologie wurde erstmals von Fuji Hayashi [FUJ'10] mit den thermoelektrischen Werkstoffen La_2CuO_4 und Nd_2CuO_4 umgesetzt. Die Vorteile der Multilayergeneratoren im Vergleich zu den klassischen π-Typ-Generatoren sind der deutlich höhere *Füllfaktor* durch die kompaktere Bauweise (etwa 0,95 bei einer Schichtdicke der Thermoelektrika von 200 µm und einer Schichtdicke der Isolationslage von 10 µm), die geringere Anzahl an Hochtemperaturschritten und der potenziell hohe Automatisierungsgrad. Die Herausforderung bei der Herstellung dieser Multilayergeneratoren ist die Entwicklung kompatibler Werkstoffe, die sowohl beim Co-Sintern hohe Verdichtungen erreichen als auch durch Anpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten ein spannungsarmes Bauteil gewährleisten. Darüber hinaus müssen auch Reaktionen an den Grenzschichten berücksichtigt und ggf. minimiert werden.

Einen vereinfachten Aufbau stellt der Unileggenerator dar, wie in Abbildung 2-11c) gezeigt. Hierbei wird statt mit einem p- und einem n-Typ-Material nur mit einem thermoelektrischen Schenkel gearbeitet. Der andere Schenkel wird durch eine Metallisierung realisiert. Durch die annähernde Halbierung der Seebeckspannung im Generator sinkt zwar die zu erwartende Spannung, das Konzept hat allerdings den Vorteil, dass weniger unterschiedliche Materialien im Multilayer verwendet werden müssen. Erstmals wurden Unilegmultilayergeneratoren 2011 von Funahashi mit $LaSrTiO_3$ als n-Typ hergestellt [FUN'11]. Die im pn-Generator verwendeten thermoelektrischen Materialien weisen häufig sehr unterschiedliche Leistungsfaktoren und Gütefaktoren auf (vgl. Abbildung 2-3). Dreßler et al. zeigten, dass die elektrische Leistungsdichte eines Unileggenerators für viele Materialkombination höher ist als die des pn-Generators, wenn der Unileggenerator aus dem thermoelektrisch vorteilhafteren Material hergestellt wird [DRE'15].

Eine weitere Variante des Unileggenerators ist der transversale Generator. Hierbei wird der transversale Seebeckeffekt ausgenutzt. Das bedeutet, dass beim transversalen Generator ΔT und ΔU nicht parallel verlaufen, sondern um 90 ° verkippt. Die einzelnen Lagen sind dabei im Vergleich zum Unileggenerator um 30 ° bis 60 ° verkippt und es wird auf Isolationslagen verzichtet. Dieser Aufbau bietet sich insbesondere bei anisotropen Materialien an und er zeichnet sich durch eine geringe Komplexität aus. In den letzten Jahren wurde dieses Konzept zur Herstellung co-gesinterter Generatoren in Mulitlayertechnologie für verschiedene oxidische thermoelektrische Materialien von der Gruppe um Töpfer und Teichert erfolgreich umgesetzt [BOC'19, REI'17a, SCH'18, TEI'15, TÖP'17].

Tabelle 2-1: Vergleich verschiedener co-gesinterter thermoelektrischer Generatoren im Schichtaufbau, sowie zweier herkömmlicher π-Typ-Generatoren aus $Ca_3Co_4O_9$ und $CaMnO_3$. Die Abkürzungen stehen für: UNI - Unileggenator, pn - pn-Generator, trans - transversaler Generator, N - Anzahl der Paare, ΔT - Temperaturdifferenz, T_h - Temperatur der heißen Seite, h - Generatorhöhe, ψ_{max} - Leistungsdichte und $\psi_{max}/\Delta T$ - auf Temperaturdifferenz bezogene Leistungsdichte.

Typ	Material	N	ΔT in K	T_h in °C	h in cm	ψ_{max} in mW/cm²	$\psi_{max}/\Delta T$ in mW/cm²K	Anmerkungen	Quelle
UNI	$Ni_{0,9}Mo_{0,1}$ $La_{0,035}Sr_{0,965}TiO_3$	50	360	400	0,26	450	1,25	Multilayer-technologie	[FUN'11]
pn	$Ca_3Co_4O_9$ $CaMnO_3$-$CaMn_2O_4$	1	160	900	1,2	23	0,14	Sparkplasma-sintern	[KAN'18]
pn	$(La_{1,97}Sr_{0,03})CuO_4$ $(Nd_{1,97}Ce_{0,03})CuO_4$	25	360	380	0,5	40	0,1	Multilayer-technologie	[FUJ'10]
trans	$La_{1,97}Sr_{0,03}CuO_4$ Ag_6Pd	6	225	252	0,99	7,3	0,03	Multilayer-technologie	[TEI'15]
trans	$Ca_{2,7}Bi_{0,3}Co_4O_9$ AgPd		200	230	0,26	4,2	0,02	Multilayer-technologie	[BOC'19]
trans	AgPd $Ca_{0,99}Gd_{0,01}Mn_{0,99}O_3$	10	200	300	0,58	2	0,01	Multilayer-technologie	[REI'17a]
trans	$Ca_3Co_4O_9$ AgPd	10	200	300	0,58	2,4	0,01	Multilayer-technologie	[SCH'18]
UNI	Ni TiO_{2-x}	72	410	450	6	0,3	0,0008	Plasmaspritzen	[LEE'17]
pn	$(La_{1,97}Sr_{0,03})CuO_4$ $(Nd_{1,97}Ce_{0,03})CuO_4$	1	190	300	1	?	?	Multilayer-technologie	[TÖP'17]
pn	$Ca_3Co_4O_9$ ZnO	5	90	120	0,5	?	?	Multilayer-technologie Cold sintering	[FUN'17]
pn	$Ca_{2,75}Gd_{0,25}Co_4O_9$ $Ca_{0,92}La_{0,008}MnO_3$	8	390	500	3	44,1	0,11	π-Typ	[MAT'01]
pn	$Ca_3Co_4O_9$ $CaMnO_3$	12	200	200	0,3	3,3	0,02	π-Typ	[SEE'14]

Tabelle 2-1 vergleicht verschiedene co-gesinterte oxidische thermoelektrische Generatoren. Der Großteil dieser Generatoren wurde in Multilayertechnologie hergestellt. Der Vergleich unterschiedlicher Generatoren ist schwierig. So unterscheiden sich die Generatoren im Typ (pn, Unileg oder transversal), in der Anzahl der thermoelektrischen Paare und in der Geometrie. Daneben ist auch die Vermessung der Generatoren sehr unterschiedlich. Jede Gruppe arbeitet mit einem eigenen Messstand (selbst konstruiert), dementsprechend wird mit unterschiedlichen Temperaturdifferenzen ΔT und in unterschiedlichen Temperaturbereichen (hier gekennzeichnet durch die Temperatur der heißen Seite T_h) gearbeitet. All diese Größen beeinflussen nun $P_{el,max}$ (vgl. Gleichung (15)). Eine große Generatorgrundfläche A_{TEG} sowie sehr große Temperaturdifferenzen ΔT führen so zu hohen elektrischen Maximalleistungen $P_{el,max}$. Insbesondere Temperaturdifferenzen von mehreren hundert K

auf einigen mm dürften im späteren Anwendungsfall kaum auftreten. Durch die Verwendung der Leistungsdichte ψ_{max} statt $P_{el,max}$ wird der Einfluss der Grundfläche des Generators eliminiert:

$$\psi_{max} = \frac{P_{el,max}}{A_{TEG}} \tag{21}$$

Teilt man nun die Leistungsdichte durch die Temperaturdifferenz, bekommt man eine besser vergleichbare Größe $\psi_{max}/\Delta T$, die nur noch durch den Temperaturbereich und die Höhe des Generators beeinflusst wird. Die mit Abstand höchste Leistungsdichte pro Kelvin $\psi_{max}/\Delta T$ erreichen Funahashi et al. für einen Unileggenerator auf $SrTiO_3$-Basis. La-dotiertes $SrTiO_3$ weist sehr hohe Leistungsfaktoren und elektrische Leitfähigkeiten auf (vgl. Abbildung 2-3). $SrTiO_3$ ist allerdings bei erhöhten Temperaturen nicht oxidationsstabil, der Leistungsfaktor sinkt bei einer Messung an synthetischer Luft um drei Größenordnungen im Vergleich zu einer Messung unter reduzierender Atmosphäre [SHA'17]. Ein solcher Generator müsste also im Hochtemperatureinsatz vor O_2 geschützt werden und hat damit keine Vorteile zu Generatoren aus nichtoxidschen Materialien. Kanas et al. [KAN'18] erreichen ebenfalls ein recht hohes $\psi_{max}/\Delta T$ mit der Materialkombination $Ca_3Co_4O_9$ und $CaMnO_3$. Die zum Co-Sintern verwendete Technologie des Sparkplasmasinterns (SPS) ist allerdings für großflächige Module mit vielen Paaren ungeeignet. Fuji Hayashi et al. [FUJ'10] erreichen mit der Kombination zweier Delafossite ebenfalls recht hohe $\psi_{max}/\Delta T$-Werte. Der Multilayergenerator ließ sich allerdings von Töpfer et al. [TÖP'17] nicht reproduzieren. Transversale Multilayergeneratoren erreichen 0,01…0,03 mW/cm^2K. Konventionelle π-Typ Generatoren aus dem Materialsystemen $Ca_3Co_4O_9$ und $CaMnO_3$ erreichen ähnliche $\psi_{max}/\Delta T$-Werte wie die Multilayergeneratoren.

2.4 Keramische Technologie für Multilayergeneratoren

Die keramische Technologie setzt sich klassisch aus den folgenden Prozessschritten zusammen:

Pulversynthese und Pulveraufbereitung → Formgebung → Sintern → Nachbearbeitung.

Die Multilayertechnologie ist dabei ein spezielles Formgebungsverfahren zur Herstellung von Schichtverbünden und ist schematisch in Abbildung 2-12, S. 20 dargestellt. Im folgenden Kapitel werden die Pulversynthese, die Multilayertechnologie und das Sintern detaillierter vorgestellt.

Pulversynthese von thermoelektrischen Oxiden

Mischoxidroute und „Chimie douce“ sind die beiden am häufigsten eingesetzten Technologien zur Pulversynthese thermoelektrischer Oxide. Bei Chimie douce werden die Elemente in einer Präkursorlösung auf atomarer Ebene gemischt. Als Rohstoffe werden hierbei vor allem Metallnitrate eingesetzt. Um die gewünschte oxidische Phase zu erhalten, werden die gewonnen Zwischenprodukte kalziniert. Die so hergestellten Pulver haben eine sehr gute Phasenhomogenität und eine Partikelgröße im Nanometerbereich [SEG'97].

Bei der Mischoxidroute werden die Rohstoffe (Oxide, Carbonate oder Hydrate) stöchiometrisch gemischt (bspw. Mischmahlung mit Planetenkugelmühle) und anschließend kalziniert. Die Kalzinierungstemperaturen liegen über denen der Chimie douce. Die Phasenhomogenität ist vor allem in Bezug auf die Dotierung [LÖH'17] etwas schlechter als bei der Chimie douce und die Primärpartikelgröße liegt eher im Mikrometerbereich. Durch eine anschließende Feinvermahlung können aber auch hier Primärpartikelgrößen im Bereich von < 100 nm erreicht werden.

Im Vergleich zur Chimie douce werden bei der Mischoxidroute wesentlich kostengünstigere Rohstoffe eingesetzt und der Prozess ist durch die Verwendung von Drehrohröfen leicht skalierbar. Insbesondere für die Herstellung größerer Pulvermengen hat die Mischoxidroute damit große Kostenvorteile und wird deshalb großindustriell zur Herstellung von beispielsweise Blei-Zirkonat-Titanaten verwendet [JAF'12, S. 253ff].

In der Literatur variieren die Syntheseparameter (Mahldauer, Kalziniertemperatur, Kalzinierdauer und Kalzinierzyklen) der Mischoxidroute sowohl für $Ca_3Co_4O_9$ als auch für $CaMnO_3$ stark (detaillierte Vergleiche und Bewertungen wurden von der Autorin in [BRE'18a] und in [BRE'18b] veröffentlicht). Obwohl es sich um energieintensive Hochtemperaturprozesse handelt, wurde der Einfluss der Pulversynthese auf die thermoelektrischen Eigenschaften von $Ca_3Co_4O_9$ und $CaMnO_3$, bis zu den Veröffentlichungen [BRE'18b], [BRE'18a] noch nicht systematisch untersucht. In dieser Arbeit werden die Ergebnisse in Kapitel 5.1 und 6.1 dargestellt.

Multilayertechnologie

Die Multilayertechnologie (deutsch Vielschicht- oder Mehrlagentechnik) basiert auf dem Foliengießen, welches in den 40er Jahren des 20. Jahrhunderts zur Herstellung dünner Kondensatorlagen entwickelt wurde. Das Foliengießen ermöglicht die Herstellung von dünnen großflächigen keramischen Produkten. Bei den Grünfolien handelt es sich dabei um ein mit keramischen Partikeln hochgefülltes Polymer. Die Grünfolien können durch Stanzen und Schneiden einfach bearbeitet werden. Siebdruck und das Füllen von gestanzten vertikalen Durchbrüchen (Vias) ermöglichen es, keramische Folien und Laminate mit dreidimensionalen Metallisierungsstrukturen zu realisieren. Da sich mehrere Grünfolien über den Laminiervorgang zu einem Laminat verbinden lassen, sind durch das Stapeln von bedruckten Grünfolien viele verschiedene elektrische Verschaltungen möglich. Das Laminat wird dann co-gesintert. Bei der Verwendung von unterschiedlichen Materialsystemen sind das Sinterverhalten und die Wärmeausdehnungskoeffizienten aufeinander abzustimmen, um ein defektfreies Bauteil zu erhalten. Durch das druckunterstützte Sintern ist das Co-Sintern von Materialien mit unterschiedlichen Schwindungskurven möglich, da die Schwindung in lateraler Richtung unterdrückt wird. Die Multilayertechnologie ist für die Nutzenfertigung prädestiniert und sehr gut automatisierbar. Großtechnisch wird sie zur Herstellung von bspw. Piezoaktoren, Kondensatoren oder hochintegrierten Schaltungsträgern verwendet. Werden bei letzteren als Substratmaterial niedrigsinternde Glaskeramiken eingesetzt, spricht man von „Low Temperature Co-fired Ceramics“ (LTCC). Abbildung 2-12 zeigt eine schematische Darstellung der Multilayertechnologie [ROO'04, S. 401ff].

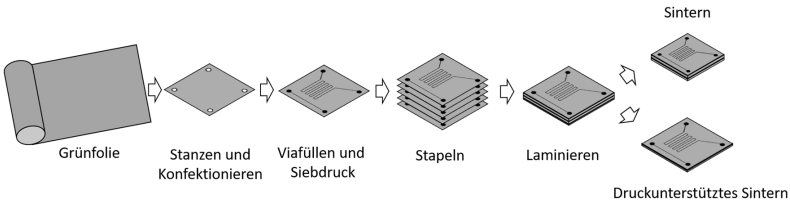

Abbildung 2-12: Schematischer Prozessablauf bei der Multilayertechnologie.

Ein keramischer Folienschlicker besteht zumindest aus dem Pulver, aus einem Binder-Weichmachersystem, einem Dispergator und einem Lösemittel. Der Anteil der jeweiligen Bestandteile hängt dabei vom gewählten System sowie der spezifischen Oberfläche und der Reindichte des Pulvers ab. Zur Homogenisierung wird der Schlicker meist in einem zweistufigen Prozess dispergiert [MIS'00, S. 63ff].

Der Vorgang des Foliengießens über das Doctor-Blade-Verfahren ist in Abbildung 2-13 schematisch dargestellt. Der Folienschlicker wird dabei auf eine unter dem Gießkasten durchlaufende Trägerfolie vergossen. In einem anschließenden Trocknungsprozess wird das Lösemittel verdampft. Die Dicke der Grünfolie wird hauptsächlich durch den Abstand zwischen Trägerfolie und Rakel, der Bandgeschwindigkeit, der Schlickerviskosität und dem Lösemittelgehalt bestimmt. Bei Schlickern mit anisotropen Partikeln kommt es zu einer Orientierung der Partikel [MIS'00].

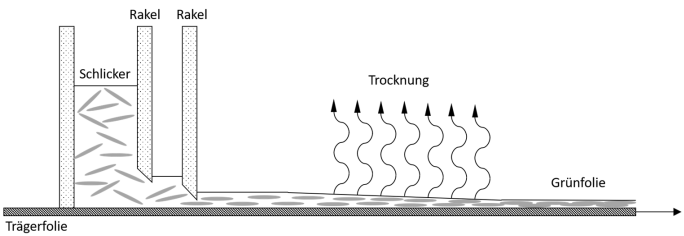

Abbildung 2-13: Schematische Darstellung des Foliengießen für einen Schlicker mit plättchenförmigen Partikeln.

Die Grünfolie wird dann auf die gewünschten Maße zugeschnitten. Meist wird beim Layout mit Mehrfachnutzen gearbeitet, um einen höheren Durchsatz zu erzielen. Öffnungen, sogenannte Vias, werden durch das Stanzen der Grünfolien erzeugt. Durch Befüllen der Vias mit einer Metallisierungspaste ist eine Durchkontaktierung über mehrere Lagen möglich. Die gestanzten Einzelfolien können dann mit Siebdruckpasten (Metallisierung, Widerstände, Isolation) bedruckt werden. Der zweistufige Siebdruckprozess ist in Abbildung 2-14 schematisch dargestellt. Zunächst werden die Sieböffnungen mit der hochviskosen Siebdruckpaste geflutet und anschließend wird die Paste durch das Druckrakel von den Sieböffnungen auf die Grünfolie übertragen. Siebdruckpasten sollten strukturviskoses Verhalten zeigen, um gut aus den Sieböffnungen auf die Folie übertragen zu werden. Ein gewisses Maß an thixotropem Verhalten (Abnahme der Viskosität über der Zeit bei konstanter Belastung)

ist notwendig, um die durch das Siebgewebe entstehenden Lücken im Pastenauftrag nach dem Siebdruck zu schließen [IMA'05, STO'04, S. 15ff].

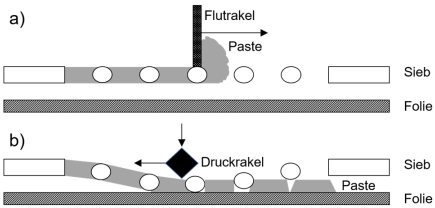

Abbildung 2-14: Schematische Darstellung des zweistufigen Siebdruckverfahrens mit a) Fluten und b) Drucken.

Nach dem Trocknen der Siebdruckschicht erfolgt das Stapeln zum Laminat und das anschließende Laminieren. Dabei wird der Folienstapel unter uniaxialem oder isostatischem Druck bis über die Glasübergangstemperatur des Polymers erhitzt, sodass organische Komponenten der einzelnen Folienlagen im Kontaktbereich miteinander verschlaufen und die anorganischen Partikel sich in der Grenzfläche verzahnen (Thermokompression) [IMA'05].

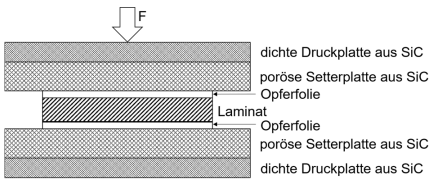

Abbildung 2-15: Schematische Darstellung des druckunterstützten Sinterns.

Das Multilayerlaminat wird dann in einem thermischen Prozessschritt zunächst entbindert (Ausbrand der Organik) und dann co-gesintert. Beim drucklosen Sintern schwindet das Laminat in allen drei Richtungen. Schwindungsfehlpassungen der einzelnen Materialien und lokale Dichteunterschiede verursachen Verzug oder Delamination des Sinterteils. Durch das in Abbildung 2-15 dargestellte druckunterstützte Sintern erhöht sich die Schwindung in Druckrichtung und die Schwindung in lateraler Richtung wird idealerweise vollständig verhindert. Dies ermöglicht das Co-Sintern von Materialien mit unterschiedlichem Sinterverhalten. Um eine Reaktion des Laminates mit der Druckplatte zu vermeiden, werden nichtsinternde Opferfolien auf das Laminat aufgebracht. Die Opferfolie bleibt als nichtsinternde Pulverschicht zurück und wird nach dem Sintern entfernt. Als Opferfolie wird meist Al_2O_3 oder ZrO_2 verwendet [RAB'05].

Sintertriebkraft und Sinterkinetik (Sinteradditive)

Nach Salmang et al. [SAL'06, S. 313] ist „die treibende Kraft für die Sinterung das Bestreben eines Systems, den Zustand geringster freier Enthalpie einzunehmen“. Die Sintertriebkraft setzt sich dabei aus der Minimierung der Oberflächenenergie, der Minimierung der Grenzflächenenergie, dem Ausheilen von Gitterfehlern, der Reduktion von elastischer Spannung und der Minimierung des chemischen Potentials zusammen. Beim Drucksintern wirkt der

angelegte uniaxiale Druck als zusätzliche Sintertriebkraft. Die Sinterkinetik kann durch die Anwesenheit einer Flüssigphase deutlich erhöht werden. Das Sintern lässt sich grob in drei Stadien aufteilen: Anfangsstadium (bis $\rho_{rel} \approx 65\,\%$) mit der Halsbildung und Teilchenumordnung nahezu ohne Schwindung, Hauptstadium (bis $\rho_{rel} \approx 95\,\%$) mit Annäherung der Partikel und damit starker Schwindung und Reduktion der Porosität und Endstadium (ab $\rho_{rel} \approx 95\,\%$) mit Kornwachstum [MIE'18, SAL'06, S. 313ff]. ρ_{rel} bezeichnet die relative Dichte des Sinterkörpers.

Die Sintertriebkraft ist zu einem großen Teil von den Pulvereigenschaften und damit auch von der Pulversynthese abhängig. Durch die Pulversynthese und die Pulveraufbereitung werden Partikelgröße, Phasenzusammensetzung und Gitterfehler bestimmt. Textur und die Gründichte werden im Formgebungsprozess festgelegt. Das Sinterprofil bestimmt durch die Heizrate, durch die Maximaltemperatur und durch die Haltezeit die Minimierung der Sintertriebkräfte. So führt beispielsweise eine zu geringe Heizrate zu einem zu großen Verbrauch an Sintertriebkraft im ersten Sinterstadium, ohne dass dies zu Schwindung führt [SAL'06, S. 313ff].

Durch die Zugabe von Sinteradditiven entsteht während des Sinterns eine Schmelzphase. Man spricht dann von Flüssigphasensintern. Die Flüssigphase erhöht die Sinterkinetik deutlich. Der Materialtransport findet nun nicht mehr hauptsächlich durch die Gasphase und die Festphase statt, sondern durch die Flüssigphase. Das Sinterintervall wird zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Die Eigenschaften der Flüssigphase sowie die Wechselwirkungen zwischen Schmelze und Feststoff beeinflussen dabei die Wirksamkeit des Sinteradditives für das jeweilige Material maßgeblich. Ein Sinteradditiv sollte im Bereich der gewünschten Sintertemperatur eine Schmelze bilden. Diese Schmelze sollte eine geringe Viskosität haben und die Partikel gut benetzen. Außerdem sollte das Ausgangspulver (z.B. $CaMnO_3$) in der Schmelze löslich sein und sich aus dieser wiederausscheiden. Jede diese Eigenschaften ist dabei temperaturabhängig.

Im Anfangsstadium des Flüssigphasensinterns (nach dem Aufschmelzen) bilden sich bei hinreichend guter Benetzung der Partikel durch die Schmelze Menisken und durch die Kapillarkräfte kommt es zur Teilchenumlagerung. Im Hauptstadium geschieht der Materialtransport durch die Schmelze über Lösungs- und Wiederausscheidungsprozesse. Voraussetzung ist dabei eine ausreichend hohe Löslichkeit des Hauptmaterials in der Schmelze. Es kann zur Phasenneubildung unter Verbrauch der Schmelze kommen. Aufgrund der erhöhten Kinetik kommt es zu einem starkem Kornwachstum. Im Endstadium findet die finale Verdichtung statt [SAL'06, S. 351ff].

Im Rahmen der LTCC-Technologie wurde für viele Funktionskeramiken wie bspw. $BaTiO_3$ [VAL'06, WU'10] oder $BaNd_2Ti_4O_{12}$ [DER'01] das Absenken der Sintertemperatur in den Bereich von 900 °C unter weitgehender Beibehaltung der jeweiligen Eigenschaften erforscht.

Sinteradditive lassen sich grob in zwei Kategorien einteilen: zum einen niedrigschmelzende Additive, hierzu zählen Oxide und Gläser, und zum anderen Additive, die mit der Keramik ein niedrigschmelzendes Eutektikum bilden (in der Literatur auch als reaktives Flüssig-

phasensintern bezeichnet) [VAL'06]. Die Wahl des jeweiligen Sinteradditivs ist auf Grund von Benetzung und Löslichkeit materialabhängig. Eine Übersicht wird in Tabelle 0-4 im Anhang gegeben. Häufig verwendete Sinteradditive sind LiF, B_2O_3, Bi_2O_3, $LiCO_3$ und B-Bi-Si-Zn-O-Glas (BBSZ) aus der Gruppe der niedrigschmelzenden Additive, sowie CuO aus der Gruppe der reaktiven Additive. Bei BBSZ-Glas [DER'01] handelt es sich um einen spezielle Glasentwicklung zum Flüssigphasensintern im Bereich von 900 °C mit der folgenden Zusammensetzung: 27 Mol-% B_2O_3, 35 Mol-% Bi_2O_3, 6 Mol-% SiO_2 und 32 Mol-% ZnO. Da die BBSZ-Glasschmelze eine niedrige Viskosität und vor allem eine besonders hohe Löslichkeit für verschiedenste Ionen aufweist, wurde BBSZ-Glas bereits erfolgreich als Sinteradditive für viele unterschiedliche Materialien eingesetzt [BIE'17, DER'01, LÖH'15].

Für das erfolgreiche Co-Sintern von $Ca_3Co_4O_9$ und $CaMnO_3$ muss die Sintertemperatur von $CaMnO_3$ in den Sinterbereich von $Ca_3Co_4O_9$ (900 °C) abgesenkt werden. In der Literatur finden sich nur wenige Quellen zu Sinteradditiven für $CaMnO_3$. Reimann et al. [REI'17a] senken durch die Zugabe von 2 Gew.-% CuO die Sintertemperatur von $CaMnO_3$ (Pulver im Submikronbereich) von 1300 °C auf 1050 °C (ρ_{rel} = 99 %) bzw. 1000 °C (ρ_{rel} = 89 %). Seebeckkoeffizient und Wärmeleitfähigkeit werden durch die Zugabe nicht beeinflusst, die elektrische Leitfähigkeit bei 700 °C sinkt bei ähnlicher Dichte um ca. 15 %. Das Sintern von $CaMnO_3$ mit CuO (1…5 Mol-%) wird bereits 2010 [UCH'10] und 2011 [SAD'11a, SAD'11b] als Beispiel in mehreren Patenten aufgeführt. Durch die Zugabe von 5 Mol-% CuO kann die Sintertemperatur von $CaMnO_3$ (Submikronpulver) von 1300 °C auf 1050 °C (ρ_{rel} = 97 %) gesenkt werden. Die Patente umfassen neben CuO auch NiO und ZnO. Da in den Patenten nicht explizit von Sinteradditiven oder Absenkung der Sintertemperatur die Rede ist, sind diese bei einer Literaturrecherche schwierig zu finden. Ferreira et al. [FER'19] stellen 2019 die Zugabe von 5 Gew.-% K_2CO_3 zum Flüssigphasensintern von $CaMnO_3$ vor. Es konnte bei einer Sintertemperatur von 1300 °C allerdings nur eine Verringerung der Porosität von 5 % beobachtet werden (mikroskaliges Pulver). Es wurden keine Prüfkörper bei geringeren Sintertemperaturen hergestellt. Park et al. [PAR'09] beschreiben ein Flüssigphasensintern bei 1300 °C durch die Zugabe von 0,2 Mol-% bis 2 Mol-% Bi_2O_3. Die zugehörigen REM-Aufnahmen zeigen eine Porositätsabnahme bei gleichzeitigem Kornwachstum mit zunehmendem Bi_2O_3-Gehalt. Genaue Angaben zur Porosität sowie Sinterkurven sind nicht angegeben.

In der Literatur findet sich somit kein allgemeiner Überblick zu Sinteradditiven zur Absenkung der Sintertemperatur von $CaMnO_3$. Soweit der Autorin bekannt, gibt es auch keine Untersuchungen zur Kombination von Sinteradditiven (Erhöhung Sinterkinetik) und Drucksintern (zusätzliche Sintertriebkraft) bei $CaMnO_3$.

3 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Aus dem in Kapitel 2 dargestelltem Stand der Forschung und Technik können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Oxidische thermoelektrische Materialien sind insbesondere im Hochtemperatureinsatz oberhalb von 700 °C konkurrenzfähig mit nichtoxidischen und somit für den Einsatz in thermoelektrischen Generatoren geeignet.
- Aufgrund geringerer Gütefaktoren bei ähnlichen Leistungsfaktoren bieten sich oxidische im Vergleich mit nichtoxidischen Materialien vor allem im Bereich des „Energy Harvestings“ an.
- Calciumcobaltit und mit Sm-dotiertes Calciummanganat waren zu Beginn dieser Arbeit (2016) die beiden vielversprechendsten oxidischen Werkstoffe, die auch bei hoher Temperatur oxidationsbeständig sind.
- Calciumcobaltit hat eine anisotrope Kristallstruktur und anisotrope Eigenschaften. Durch eine gezielte Textur können die thermoelektrischen Eigenschaften deutlich verbessert werden. Außerdem verringert zum Beispiel Heißpressen die Porosität und erhöht dadurch die Festigkeit um den Faktor 10.
- Mittels keramischer Multilayertechnologie gefertigte Multilayergeneratoren sind eine vielversprechende Alternative zu π-Typ-Generatoren, vor allem im Hinblick auf die Automatisierbarkeit. Das Co-Sintern aller Materialsysteme in einem Schritt verringert zudem den Energiebedarf bei der Herstellung.
- Verschiedene Gruppen haben das Konzept des Multilayergenerators bereits mit unterschiedlichen Materialsystemen erfolgreich umgesetzt.
- Für die beiden zu Beginn der Arbeit vielversprechendsten oxidischen Materialien $Ca_3Co_4O_9$ und $CaMnO_3$ konnte noch kein erfolgreiches Co-Sintern durchgeführt werden. Das Problem hierbei sind die unterschiedlichen Sintertemperaturen der beiden Systeme.
- Die Sintertemperatur von $CaMnO_3$ kann durch CuO auf 1050 °C abgesenkt werden, zu anderen Sinteradditiven gibt es nur wenige, lückenhafte Studien.
- Durch die Kombination von Sinteradditiven und druckunterstütztem Sintern könnte die Absenkung der Sintertemperatur des $CaMnO_3$ von 1250 °C auf 900 °C möglich sein.

Das Ziel dieser Arbeit ist deshalb zunächst die Optimierung der thermoelektrischen Werkstoffe $Ca_3Co_4O_9$ und $Ca_{0,98}Sm_{0,02}MnO_3$, sowie die Entwicklung eines kompatiblen Werkstoffes für die Isolationsschicht. Die verschiedenen Materialsysteme werden hinsichtlich ihres Sinterverhaltens, ihrer elektrischen Eigenschaften und ihrer Wärmeausdehnungskoeffizienten aufeinander abgestimmt. Durch druckunterstütztes Co-Sintern dieser Werkstoffe sollen Multilayergeneratoren aufgebaut und hinsichtlich Gefüge und elektrischen Leistungsparametern charakterisiert werden.

Der Technologieablauf zur Herstellung der Multilayergeneratoren ist in Abbildung 3-1 dargestellt. Aus den über die Mischoxidroute hergestellten Pulvern werden Versätze entwickelt

und dann zu Folien vergossen. Isolationsschicht und Metallisierung werden als Dickschicht über Siebdrucken auf die Grünfolien aufgebracht. Die bedruckten Grünfolien werden dann gestapelt und laminiert. Abschließend erfolgen das druckunterstützte Sintern und das Konfektionieren. Diese Arbeit spannt hierbei den Bogen von der Pulversynthese der einzelnen Materialsysteme bis zur Fertigung von Demonstratoren. In Kapitel 5 bis 7 werden die Material- und Prozessentwicklung für die einzelnen Materialsysteme Calciumcobaltit, Calciummanganat, Isolationsmaterial und Metallisierung dargestellt und in Kapitel 8 werden diese Entwicklungen zur Herstellung von Multilayergeneratoren zusammengeführt. Kapitel 5 und 6 haben einen werkstoffwissenschaftlichen Fokus und Kapitel 7 und 8 einen eher werkstofftechnologischen Schwerpunkt.

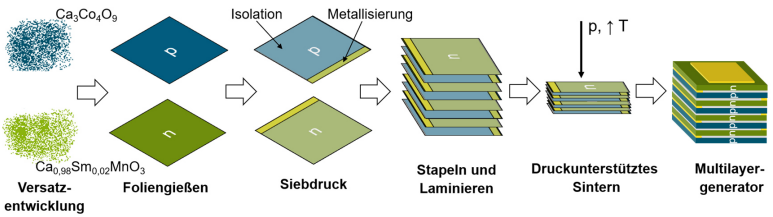

Abbildung 3-1: Multilayertechnologie zur Herstellung von thermoelektrischen Generatoren

In Kapitel 4 werden die verwendeten Methoden zur Versatz- und Prüfkörperherstellung, sowie die Charakterisierung der Pulver und Prüfkörper beschrieben. Den folgenden Kapiteln werden die jeweiligen Prozessschritte zur Herstellung der Prüfkörper nochmals kurz tabellarisch vorangestellt. Es folgt eine vertiefte Beschreibung der Ergebnisse, sowie die Diskussion ausgewählter Aspekte im Diskussionsteil am Ende des Kapitels.

Kapitel 5 untersucht den Einfluss von Pulvereigenschaften, Folienguss und druckunterstütztem Sintern auf die physikalischen und thermoelektrischen Eigenschaften des $Ca_3Co_4O_9$. Da die Datenlage zur Pulversynthese der thermoelektrischen Oxide sehr inkongruent ist, wird zunächst in Kapitel 5.1 der Einfluss der Kalzinierbedingungen auf die thermoelektrischen Eigenschaften des $Ca_3Co_4O_9$ untersucht. Kapitel 5.2 enthält eine Analyse des Einflusses der Pulvermorphologie auf das Foliengießen. In Kapitel 5.2 werden diese Folien dann druckunterstützt gesintert und der Einfluss von Druck und Sintermechanismen auf die entstehende Textur untersucht. Die Ergebnisse werden in Kapitel 5.3 diskutiert und eingeordnet. Insbesondere wird dabei auf den Einfluss des Energieeintrages während der Kalzinierung und auf den kombinierten Einfluss von Textur und Sinterdichte eingegangen.

In Kapitel 6 wird die Entwicklung des niedrigsinternden $Ca_{0,98}Sm_{0,02}MnO_3$ vom Pulver zum gesinterten Folienlaminat vorgestellt. Aufgrund der interessanten Ergebnisse bezüglich des Reaktionssintern beim $Ca_3Co_4O_9$ und der ebenfalls sehr uneinheitlichen Beschreibung in der Literatur wird zunächst in Kapitel 6.1 der Einfluss der Pulversynthese auf die thermoelektrischen Eigenschaften des $CaMnO_3$ untersucht. Mit dem besten Pulver wird dann in Kapitel 6.2.1 ein Screening von verschiedenen Sinteradditiven durchgeführt. Das folgende Kapitel 6.2.2 untersucht den Einfluss des vielversprechendsten Sinteradditivs CuO auf die physikalischen und thermoelektrischen Eigenschaften bei unterschiedlicher Sintertemperatur.

Der entwickelte Versatz wird dann in Kapitel 6.3 zu Folien vergossen und die Möglichkeit der Absenkung der Sintertemperatur durch das druckunterstützte Sintern analysiert. Die Ergebnisse von Kapitel 6.1 bis 6.3 werden in Kapitel 6.4 insbesondere hinsichtlich der Beeinflussung der Sintertriebkräfte und -kinetik, sowie hinsichtlich des Einflusses auf die thermoelektrischen Eigenschaften diskutiert und eingeordnet.

Kapitel 7 beschreibt die Entwicklung der weiteren Lagen zur Herstellung eines Multilayergenerators: Isolationsschicht, Metallisierung und Opferfolie. Dabei wird die Entwicklung eines Glas-Keramik-Komposites als Isolationsmaterial in Kapitel 7.1 beschrieben. In Kapitel 7.2 wird insbesondere auf den Einfluss des Opferfolienmaterials und der Opferfoliendicke auf die Abkühlspannungen im $CaMnO_3$ eingegangen. Kapitel 7.3 beschreibt die Auswahl einer kommerziellen Metallisierungspaste hinsichtlich minimierter Kontaktwiderstände.

Auf Basis der Erkenntnisse der einzelnen Material- und Technologieentwicklungen werden dann in Kapitel 8 Multilayergeneratoren gefertigt. In Kapitel 8.1 werden Demonstratoren für Unileg- und pn-Generatoren entworfen und deren Herstellung beschrieben. Die theoretischen Leistungen werden in Kapitel 8.2 simuliert und in Kapitel 8.3 werden die Eigenschaften der Demonstratoren analysiert. In Kapitel 8.4 folgt dann die Bewertung der Multilayertechnologie zur Fertigung von thermoelektrischen Generatoren, die Einordnung der thermoelektrischen Leistungen und mögliche Designoptimierungen zur Verbesserung der Leistungsdichte.

4 Methoden

Im Folgenden werden die verwendeten Methoden von der Versatzaufbereitung über die Prüfkörperherstellung bis zur Charakterisierung dargestellt. Die detaillierten Parameter für die einzelnen Versätze und Prüfkörper finden sich dabei jeweils am Anfang der Kapitel 5 bis 8. Im Kapitel 4.3 Charakterisierung werden die Methoden vertieft, die im Rahmen der Arbeit entwickelt oder angepasst wurden. Alle anderen Methoden werden nur kurz mit den jeweiligen Spezifikationen beschrieben.

4.1 Versatzaufbereitung

Im Allgemeinen folgte die Aufbereitung folgenden Schritten:

Rohstoffeinwaage → Attritormischmahlung → Kalzinierung → Zerkleinerung mittels Planetenkugelmühle → Attritormahlung

Verwendete Rohstoffe

Die verwendeten Rohstoffe und Halbzeuge sind in Tabelle 0-1 im Anhang zusammengefasst. Alle pulverförmigen Rohstoffe wurden vor ihrer Verwendung bei 110°C 12 h lang getrocknet, um Restfeuchte zu entfernen und anschließend im Exsikkator mit Trocknungsmittel (Silicagel) aufbewahrt.

Attritormahlung

Die Attritormahlung dient zur Feinvermahlung von Pulvern. Es handelt sich dabei um eine Nassaufbereitung. Durch den hohen Energieeintrag können Korngrößen im Submikronbereich bis 100 nm realisiert werden. Durch eine Mischmahlung kann eine besonders gute Homogenisierung der Rohstoffe erreicht werden. In dieser Arbeit wurde ein moliNEx-Attritor der Firma Netzsch verwendet. Für einen Pulveransatz von 120 g wurden 1300 g ZrO_2-Mahlkugeln (d = 2…3 mm) und 140 g Ethanol in einem Miramidbecher verwendet. Alle Mahlungen fanden mit einer Drehzahl von 800 s^{-1} statt. Nach der Mahlung wurden die Mahlkugeln abgetrennt und das Ethanol mit einem Rotationsverdampfer (Rotavapor R-124, Büchi) abgezogen.

Kalzinierung

Zur Herstellung der gewünschten Verbindungen wurde die Kalzinierung über die Mischoxidroute eingesetzt. Hierfür wurden die mischgemahlenen Rohstoffe locker in Al_2O_3-Schalen eingefüllt und dann mit dem jeweiligen Temperaturprofil kalziniert. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug hierfür standardmäßig 5 K/min. Für Temperaturen bis 920 °C wurde ein mit einem Typ-K-Thermoelement ausgerüsteter CeramAix-Ofen (CA-FHT180) verwendet, für Temperaturen von 920 °C bis 1300 °C ein Nabertherm L16/14 Ofen (Typ B Thermoelement).

Zerkleinerung mittels Planetenkugelmühle (PKM)

Die Kalzinate wurden nach der Wärmebehandlung in einer Planetenkugelmühle (Pulverisette, Fritsch) mit Achatmahlkugeln (d = 20 mm) in Achatmahlbechern (500 ml) mit 300 min^{-1} trocken zerkleinert. Danach erfolgte eine erneute Nassmahlung im Attritor.

Taumelmischer

Mischungen von kleinen Pulvermengen erfolgten im Taumelmischer (T2C Turbulamischer, WAB). 5 g Pulver wurden 15 min gemischt, die Gefäße waren dabei zu 1/3 gefüllt.

Weitere Details zur Versatzaufbereitung (Einwaage, Mahldauer, Kalziniertemperatur usw.) sind in den jeweiligen Kapiteln in einer Tabelle zusammengefasst.

4.2 Prüfkörperherstellung

Pressformgebung

Zur Herstellung verschiedener Prüfkörpergeometrien wurde die uniaxiale Pressformgebung verwendet. Hierfür wurde zunächst ein Pressgranulat hergestellt, das sogenannte Splitterkorn. Aus dem jeweiligen Pulver wurde hierfür eine wässrige Suspension hergestellt und dieser Suspension 1 Gew.-% Optapix AC95 und 0,5 Gew.-% Zusoplast 9002 bezogen auf die Masse des Feststoffes in wässriger Lösung zugegeben. Nach einer Homogenisierung mittels Laborrührer (15 min bei 400 min^{-1}) wurde die Suspension im Trockenschrank abgetrocknet und anschließend mittels Achatmörser zu Splitterkorn zerkleinert. Das Splitterkorn wurde mit einer Siebmaschine (analysette 3, SPARTAN, Fritsch) über ein Sieb mit einer Maschenweite von 200 µm abgesiebt.

Das Splitterkorn wurde dann uniaxial je nach verwendetem Werkzeug entweder mit einer Handpresse (PW 10, Weber) oder einer hydraulischen Presse (ES 247.02, Rucks) mit einem Druck von 30 MPa oder 60 MPa verpresst. Dabei wurde der Pressling zunächst mit 30 % des maximalen Pressdruckes belastet, wieder vollständig entlastet („Entlüftung“) und dann unter Maximaldruck gepresst.

Foliengießen

Die Folienschlickerrezepturen wurden in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche (S_V) des Pulvers entwickelt, da laut Mistler [MIS'00] der Anteil an Binder, Weichmacher und Lösungsmittel im Foliengießschlicker von dieser abhängt. Auf Grundlage der an der BAM verwendeten Folienschlickerzusammensetzungen der letzten 10 Jahre für das Binder- Weichmachersystem Polyvinylbutyral / Dibutylphtalat wurden im Rahmen dieser Arbeit empirische Gleichungen zur Bestimmung des jeweiligen Mindestgehaltes an Binder- und Weichmacher (BW) und Lösungsmittel (LM) basierend auf der spezifischen Oberfläche entwickelt:

$$\mathrm{BW/(vol\text{-}\%)} = 13{,}57 \cdot [S_\mathrm{v}/(\mathrm{m^2 cm^{-3}})]^{0{,}262} \quad (22)$$

$$\mathrm{LM/(vol\text{-}\%)} = [62{,}56 \cdot S_\mathrm{v}/(\mathrm{m^2 cm^{-3}})]/[1{,}731 + S_\mathrm{v}/(\mathrm{m^2 cm^{-3}})] \quad (23)$$

Die Rezeptur der Folienschlicker für die verwendeten Pulver wird dann anhand des Mindestanteils berechnet. Je nach Partikelform ist eine Nachdosierung an Binder-Weichmacherlösung und Lösungsmittel notwendig, (vgl. Abbildung 4-1).

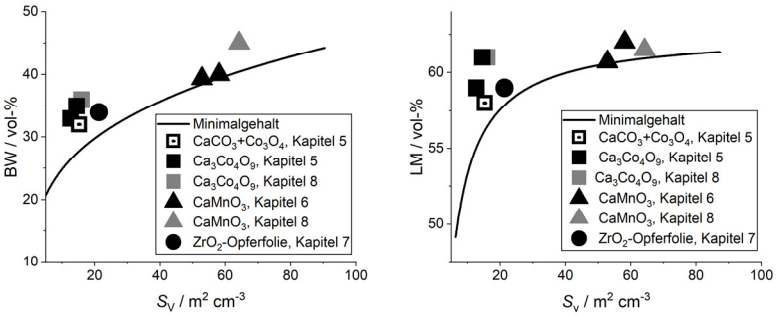

Abbildung 4-1: Grafische Darstellung der verwendeten Folienrezepturen mit Mindestgehaltkurven für Binder-Weichmacher (BW) nach Gleichung (22) und Lösungsmittel (LM) nach Gleichung (23).

Die Herstellung der Foliengießschlicker erfolgte in zwei Dispergierstufen in einer Porzellantrommelmühle (1 l) mit zylinderförmigen ZrO_2-Mahlkörpern auf einer Rollenbank. Hierfür wurde das jeweilige Pulver (ca. 100 g) in einer ersten Dispergierstufe von 3 h im Lösungsmittelgemisch (Ethanol, Methyletylketon und Cyclohexanon) zusammen mit dem Dispergator (Rhodafac RE-610) aufgeschlossen. Danach wurde die Binder- und Weichmacherlösung zugegeben (PVB und DBP) und es folgte die zweite Dispergierstufe von ca. 20 h. Nach der Homogenisierung wurden die Mahlkörper mittels einer Vakuumsiebeinheit abgetrennt und der Schlicker bei 900 mbar im Rotationsverdampfer 30 min lang entgast. Der Folienschlicker wurde dann mit 40 cm/min auf eine PET-Trägerfolie vergossen und über Nacht ohne zusätzliche Heizung oder Belüftung in der Foliengießanlage (Netzsch) getrocknet[1]. Die Angaben zu den Rakelabständen und zur Gießkastenbreite finden sich wiederum in den Einzelkapiteln.

Nach der Trocknung wurden die Folien in 75 mm × 75 mm oder 6" × 6" Einzelfolien mit einer Fotoschere zugeschnitten.

Stanzen

Zum Stanzen der Folien wurde entweder eine Handstanze (25 kN, 72594, Steinel Normalien) oder eine automatische programmierbare Folienstanze (6150N, UHT MP) genutzt. Die eingebrachten Stanzlöcher dienten dabei als Stapelhilfen sowie als Positioniermarkierungen für den Siebdruck.

[1] Das Foliengießen erfolgte in Zusammenarbeit mit Wolfgang Güther oder Patrick Höhne.

Siebdruck

Isolationsschicht und Metallisierung der Generatoren wurden im Siebdruckverfahren aufgebracht. Für die Metallisierung wurden kommerzielle Siebdruckpasten verwendet (siehe Tabelle 0-1 im Anhang), die Siebdruckpasten der Isolationslage wurden selbst hergestellt. Hierfür wurden verschiedene kommerzielle Siebdruckmedien (siehe Tabelle 0-1 im Anhang) im Achatmörser mit dem Isolatorpulver vermischt, die jeweiligen Anteile wurden den Datenblättern entnommen. Nach der Vormischung im Achatmörser (ca. 1 min) wurden die Pasten in der Planetenkugelmühle 1 h lang bei 300 min^{-1} homogenisiert (Pasteneinwaage ca. 30 g, 500 ml Achatbecher, 4 Achatkugeln mit d = 20 mm).

Der Siebdruck erfolgte mit einem programmierbaren Siebdrucker (P – 200A, Keko Equipement) auf die 6" × 6" Einzelfolien[2]. Die Rakelgeschwindigkeit beim Druck betrug 50 mm/s und beim Fluten 75 mm/s, die Rakelkraft 60 N. Die Absprunghöhe wurde je nach verwendeter Paste und Folie variiert. Es wurden 325 mesh Siebe (Edelstahl 0,030 mm Drahtstärke, 22,5 ° Spannwinkel) der Firma KOENEN verwendet. Nach der Trocknung der Siebdruckschichten wurden die 6" × 6" Einzelfolien mit einer Fotoschere zu 70 mm × 70 mm Stapelfolien vereinzelt.

Laminatherstellung

Diese Stapelfolien wurden in einem beheizbaren Laminierwerkzeug bis zur gewünschten Dicke gestapelt und anschließend bei 70 °C mit 20 MPa über einen Zeitraum von 25 min uniaxial laminiert. In einem zweiten Laminiervorgang wurden an Ober- und Unterseite Opferfolie aufgebracht, um eine Reaktion von poröser Setterplatte und Funktionskeramik im späteren Sinterprozess zu verhindern. Es wurden Opferfolien aus Al_2O_3 oder ZrO_2 verwendet. Nach dem Laminieren wurden die Ränder der Laminate mit einer Heißschneideeinrichtung (CM-14MR, Keko Equipment) begradigt.

Sintern

Je nach gewünschtem Temperaturprofil wurde das Sintern in unterschiedlichen Öfen durchgeführt. Die organischen Anteile der Presslinge wurden in einem Muffelofen (M110, Heraeus) ausgebrannt (1 K/min, 550 °C, 1 h Haltezeit). Das Sintern bis 920 °C fand in einem Ceram-Aix-Ofen (CA-FHT180) mit Typ-K Thermoelement statt, das Sintern bis 1350 °C wurde in einem Nabertherm L16/14 Ofen mit Typ-B Thermoelement durchgeführt. Die Heiz- und Kühlraten betrugen standardmäßig 5 K/min. Für $CaMnO_3$ wurde im Bereich zwischen 850 °C und 950 °C mit Heiz- und Kühlraten von 1 K/min gearbeitet, um Risse während der Phasenumwandlung zu minimieren.

Die Folienlaminate wurden in einer Sinterpresse (PHP-630, ATV Technologie GmbH) druckunterstützt gesintert[3]. Die Laminate werden hierfür zwischen zwei offenporösen Setterplatten aus SiC angeordnet (vgl. Abbildung 2-15). Weitere Informationen zur Sinterpresse finden sich in Mieller et al. [MIE'17]. Während des Sinterns kann in situ die Dickenschwin-

[2] Das Siebdrucken wurde zusammen mit Bärbel Schulz durchgeführt.

[3] Björn Mieller führte nach Vorgaben der Autorin das druckunterstützte Sintern durch.

dung aufgenommen werden. Die Heizraten für den p-Typ betrugen 3 K/min bis 500 °C, 1 K/min von 500 °C bis 900 °C. Nach der Haltezeit wurde das Laminat entlastet und mit 5 K/min abgekühlt. Für den n-Typ wurde bis 600 °C mit 3 K/min geheizt, dann bis 850 °C mit 5 K/min und anschließend mit 1 K/min bis zur Maximaltemperatur. Nach der Haltezeit wurde mit 1 K/min bis 850 °C abgekühlt und dann entlastet. Für die restliche Abkühlphase betrug die Abkühlrate 5 K/min.

Konfektionierung

Nach einer 24-stündigen Auslagerung der gesinterten Laminate in Wasser wurde die Opferfolie durch mechanische Behandlung mittels einer Bürste und durch Abspülen mit Wasser entfernt. Eventuelle Reaktionsschichten auf den Laminaten und den Prüfkörpern wurden mit Schleifpapier entfernt (z.B. beim $Ca_3Co_4O_9$).

Aus den gesinterten Proben (hergestellt über Pressformgebung oder Multilayertechnologie) wurden Prüfkörper mit den für die jeweilige Prüfmethode erforderlichen Abmessungen durch Trennen hergestellt (siehe Tabelle 0-2 im Anhang)[4].

Auf Metallisierungen (co-gesintert oder bei 900 °C eingebrannt) aus Ag (DP6145, DuPont), Ag_8Pd_1 (DP6134, DuPont), Ag_8Pd_2 (DP6146, DuPont) oder AuPt (DPLL509, DuPont) wurden Litzen zur Kontaktierung angelötet (L-Sn60PbCu2)[5].

4.3 Charakterisierung

4.3.1 Pulvereigenschaften

Partikelgrößenanalyse mit Laserstreulichtanalyse[6]

Die Partikelgrößenverteilung der Pulver wurde mittels Laserstreulichtverfahren (Mastersizer 2000 und Mastersizer 3000, Malvern Pananalytical) nach ISO 13320 [ISO'20] bestimmt. Die Messung fand hierbei in einer wässrigen Tetranatriumdiphosphat-Lösung (3 mmol/l) statt. Das Pulver wurde vor der Messung mit einer Ultraschallsonotrode (Sonopuls HD 2200, Bandelin) in der Lösung dispergiert. Für jede Messung wurden die Streulichtdaten aus 10 s Messzeit je Messwellenlänge (roter He-Ne-Laser (λ = 633 nm), blaue Diode (λ = 470 nm)) ausgewertet. Zur Auswertung der Streulichtdaten wurde die Fraunhofer-Näherung verwendet, da die für die Mie-Auswertung notwendige komplexe Brechungsindizes der Materialien nicht bekannt sind. Die Partikelgrößen werden als volumenbezogene Summenkurven angegeben, der Durchmesser entspricht dabei dem Kugeläquivalentdurchmesser. Aufgrund von Partikelagglomeration ist eine Bestimmung der Primärpartikelgröße für Pulver im submikron- und nano-Bereich mit diesem Verfahren schwierig. Für feine Pulver wurde deshalb der im Folgenden in Gleichung (25) beschriebene mittlere Kugeläquivalentdurchmesser über die volumenbezogene Oberfläche als Näherung bestimmt.

[4] Das Trennen erfolgte nach den Vorgaben der Autorin in der Feinwerkstatt der BAM.

[5] Patrick Marucha und Andreas Kunzmann übernahmen das Löten.

[6] Die Partikelgrößenverteilungen wurden von Franziska Lindemann und Marília de Oliveira Guimaraes nach Anweisung der Autorin bestimmt.

Spezifische Oberfläche S_M [7]

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Pulver wurde das Stickstoffadsorptionsverfahren verwendet. Hierbei wird die Menge des Stickstoffes bestimmt, die erforderlich ist, um die äußere Oberfläche und die zugängliche innere Oberfläche eines Feststoffes mit einer vollständigen Stickstoff-Monoschicht zu bedecken. Mithilfe der von Brunauer, Emmett und Teller (BET) entwickelten Gleichung kann aus dem Verlauf der Adsorptionsisotherme, die dafür notwendige Menge an Stickstoff bestimmt werden. Die Messung erfolgte mit flüssigem Stickstoff unter Anwendung der DIN ISO 9277:2014 [DIN'14] mittels NOVA 2200 der Firma Quantachrome. Vor der Messung wurden die Proben mind. 2 h lang im Stickstoffstrom oder im Vakuum bei 150 °C bis 300 °C ausgeheizt (Flow Degasser, Quantachrome), um anhaftende Feuchtigkeit oder Gase zu entfernen. Das jeweilige Ausheizprofil ist vom Probenmaterial abhängig.

Reindichte ρ_{rein} [8]

Die Reindichte der Pulver und Versätze wurde mittels He-Gaspyknometrie (AccuPyc II 1240, Micrometrics) nach DIN 66137-2:2019 [DIN'19] bestimmt. Hierbei verdrängt nur das Feststoffvolumen der Probe das Messgas und aus den Druckwerten in der Messzelle und der Referenzzelle lässt sich das Feststoffvolumen bestimmen. Vor der Messung wurden die Pulver im Trockenschrank bis zur Massekonstanz getrocknet. Als Messgas wurde Helium 5.0 verwendet.

Aus spezifischer Oberfläche und Reindichte lässt sich die volumenspezifische Oberfläche S_V (auch als VSSA bezeichnet) des Pulvers nach (24) berechnen [WOH'17].

$$S_V = S_M \cdot \rho_{rein} \tag{24}$$

Unter der Annahme, dass das Pulver aus monodispersen Kugeln besteht, ergibt sich aus (25) der mittlere anzahlbezogene Kugeläquivalentdurchmesser d_{VSSA} [WOH'17].

$$d_{VSSA} = {}^{6}/_{S_V} \tag{25}$$

Thermogravimetrie und Thermoanalyse[9]

Die Zersetzung und Reaktion der Rohstoffe, sowie das Ausbrennverhalten der keramischen Folien wurden mittels Thermogravimetrie (TAG24, Setaram) mit gekoppelter Massenspektroskopie (Thermostar, Balzer) untersucht. Die Messungen wurden an Luft mit einer Heizrate von 5 K/min in Aluminiumoxidtiegeln durchgeführt.

[7] Die BET-Messungen wurden nach Anweisung der Autorin von Franziska Lindemann durchgeführt.

[8] Die Reindichten wurden hauptsächlich von Franziska Lindemann bestimmt.

[9] Die Messungen wurden nach Vorgabe der Autorin von Stefan Reinsch durchgeführt.

4.3.2 Prozessbegleitende Prüfung

Grindometer

Die Größe der Restagglomerate in den aufbereiteten Siebdruckpasten wurde mittels Grindometer (Modell 232, Erichsen) bestimmt. Hierfür wurde eine kleine Menge (< 5 g) der Paste aufgetragen und mit dem Haarlineal ausgestrichen.

Weißlichtprofilometer

Mithilfe eines Weißlichtprofilometers (µscan, NanoFocus AG) wurden die Siebdruckschichtdicken bestimmt. Es wurden Flächen- und Linienscans mit einer Messfrequenz von 1000 Hz und einer Auflösung in x-Richtung von 5 µm aufgenommen. Es wurde der chromatische Sensor CLA 2,5 S/L verwendet. Die Schichtdickenbestimmung erfolgte mit der Software µsoft analysis V7 (NanoFocus AG) an den Linienscans. Es wurde eine automatische lineare Formkorrektur vorgenommen und anschließend die Schichtdicke an je 5 Stellen im Stufenverfahren bestimmt.

Ultraschallmikroskop[10]

Die Ultraschallmikroskopie ist ein zerstörungsfreies, bildgebendes Verfahren, das mittels Ultraschallreflexion oder -transmission Bilder von inneren Grenzflächen im Prüfkörper erzeugt. Das Messsignal enthält Informationen zu Laufzeit, Amplitude und Polarität der reflektierten Schallwelle. Die Amplitude des Signales wird in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Die Zeit ist dabei ein Maß für die Eindringtiefe des Signals in den Prüfkörper. Das Verfahren eignet sich besonders zur Darstellung von innenliegenden Delaminationen und Rissen in planaren Prüfkörper. In dieser Arbeit wurde ein Scanning-Ultraschallmikroskop (D9000, Sonoscan) zur Bewertung der gesinterten Laminate eingesetzt. Die Messungen fanden im Reflexionsverfahren mit einem 100 MHz-Transducer statt.

Dilatometrie[11]

Zur Bestimmung des Schwindungsverhaltens über der Temperatur für verschiedene Versätze diente ein Horizontalschubstangendilatometer (DIL802, Bähr GmbH). Die Heizrate betrug 5 K/min und die Probengeometrie 10 mm × 5 mm × 5 mm. Die Schwindung wurde dann als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Schwindungsrate ergab sich aus der nach der Temperatur abgeleiteten Schwindung, die Kurve wurde im Anschluss mit der Software Origin nach der Methode des gleitenden Durchschnittes (150 Punkte) geglättet. Als Schwindungsbeginn wurde die Temperatur am Übergang von positiver zu negativer Schwindungsrate definiert.

Hochtemperaturlaserprofilometrie

Die Hochtemperaturlaserprofilometrie ermöglicht Höhenprofilaufnahmen an planaren Prüfkörpern bis zu Temperaturen von 1000 °C. Dadurch kann beispielsweise die Verwöl-

[10] Die Messungen wurden nach den Vorgaben der Autorin von Andreas Kunzmann durchgeführt.

[11] Die Dilatometermessungen wurden nach Vorgaben der Autorin von Jens Biberstein durchgeführt.

bung eines Laminates während des Sinterns in situ verfolgt werden. Das Verfahren ist detailliert in [MAR'13] beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Hochtemperaturlaserprofilometrie[12] zur Analyse der Verformung von Multilayern während des Abkühlens genutzt. Dabei wurde die Probe in einer Heizkammer auf einem Drehteller positioniert. Der Teller drehte sich mit 0,4 Hz. Die Sensorgeschwindigkeit betrug 0,4 mm/s. Es wurde mit 5K/min bis 1000 °C aufgeheizt und dann mit derselben Rate abgekühlt.

4.3.3 Charakterisierung der Prüfkörper

Gefügeanalyse

Zur Analyse der Gefüge wurden zum einen Querschliffe der Proben angefertigt (stufenweises Schleifen und Polieren mit 1 µm Diamantpaste als feinste Fraktion auf der halbautomatischen Anlage „Tegramin" von Struers) und zum anderen Bruchproben untersucht. Die Anschliffe wurden unter dem Lichtmikroskop (Axiotech 25 H, Zeiss mit 5-facher bis 50-facher Vergrößerung) bewertet. Ein Teil der Anschliffe wurde aus dem Harz ausgebettet und thermisch geätzt (Temperaturprofil in der jeweiligen Bildunterschrift), um die Korngröße und -morphologie des Gefüges zu bewerten. Mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM, Gemini Supra 40, ZEISS) wurden Aufnahmen der Anschliffe, der thermisch geätzten Proben sowie der Bruchproben mit Sekundärelektronen (SE)- oder InLense-Detektor erstellt. Zur Analyse der Elementverteilung wurden energiedispersive Röntgenstrahlungs (EDS)-Verteilungskarten (EDX, NSS 3.1, Thermo) an Anschliffen aufgenommen. Dunkle Bereiche der Verteilungskarten zeigen hohe Gehalte des jeweiligen Elementes an, helle Bereiche zeigen hingegen geringe Gehalte. Die Software ImageJ und PixelFerber dienten der graphischen Auswertung der Aufnahmen anhand von Grauwerten. Es wurde Schichtdicken sowie Korn- und Porengrößenverteilungen teilautomatisch oder manuell bestimmt. Dabei wurden jeweils mindestens 50 Einzelmessungen durchgeführt.

Phasenanalyse und Polfiguren

Für die Phasenanalyse wurde die Röntgenbeugung (XRD) verwendet. Je nach Pulverzusammensetzung (Co-haltig oder nicht) kamen verschiedene Kathoden und Diffraktometer zum Einsatz.

Standardmäßig wurde die Röntgenbeugung an Pulvern (Siebung < 63 µm) durchgeführt. Hierfür wurden gesinterte Prüfkörper mit einer Vibrationskugelmühle aufgemahlen (Pulverisette 0 mit Aluminiumoxideinsatz, Fritsch) und die Messung mit Cu-Kα-Strahlung (1,5418740 Å) am Ultima IV von Rigaku[13] durchgeführt. Bei Co-haltigen Pulver kommt es mit Cu-Kα-Strahlung zur Röntgenfluoreszenz. Diese Fluoreszenz kann durch die Vermessung am Prüfkörper statt am Pulver verringert werden. Daneben kann auch mit einer

[12] Die Hochtemperaturlaserprofilometriemessungen wurden nach den Vorgaben der Autorin von Ulrich Marzok durchgeführt.

[13] Die XRD-Messungen am Ultima IV wurden von Christian Selleng und André Gardei nach den Vorgaben der Autorin durchgeführt.

anderen Strahlungsquelle gearbeitet werden. Deshalb wurden am 3000PTS-Diffraktometer (Seifert) Messungen an Pulvern mit Co-Kα-Strahlung (1,7903 Å) durchgeführt[14]. Daneben wurde die Phasenzusammensetzung der Co-haltigen Proben auch mit Synchrotronstrahlung[15] untersucht, da diese eine sehr hohe Intensität aufweist. Diese Messungen wurden an der Mikrofokus-Beamline µSpot (BESSY II, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie) in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Die XRD-Muster wurden 30 s lang bei einer Wellenlänge von 1,0039 Å mit einem Si(111)-Doppelkristall-Monochromator aufgenommen und mit einem zweidimensionalen MarMosaic CCD-Röntgendetektor aufgezeichnet. Die erhaltenen Streubilder wurden mit einem Algorithmus der Software FIT2D verarbeitet und in Diagramme der Streuintensitäten gegen den Streuvektor q ($q = 4\pi \sin\theta / \lambda$) umgewandelt. Für einen direkten Vergleich mit den Ergebnissen durch XRD mit Cu- oder Co-Strahlung wurden die q-Werte auf den Beugungswinkel 2θ (Cu-Kα oder Co-Kα) umgerechnet. Die Diffraktogramme wurden mit dem Softwarepaket Match!3 ausgewertet, als Referenzdatenbank wurde die Crystallography Open Database (COD) verwendet.

Die quantitativen Phasenanteile der Isolationswerkstoffe wurden mittels Rietveldmethode (Software: DIFFRAC.TOPAS, Bruker) bestimmt[16]. Da das Gefüge auch eine Glasphase enthält, wurde zunächst das Diffraktogramm der Glasphase gemessen (PONCKS-Phase). Für die Rietveldverfeinerung wurde diese PONCKS-Phase dann neben den Referenzphasen (COD) für die Berechnung genutzt.

Die Textur der $Ca_3Co_4O_9$-Prüfkörper wurde mittels Polfiguren der (002)- und (111)-Netzebenen untersucht[17]. Während der XRD-Messungen (Co-Kα-Strahlung, D8 Discover, Bruker) werden die Proben gedreht und verkippt (Drehwinkel Phi ϕ = 0°…360°, Kippwinkel Chi χ = 0°…70°, Inkrement $\Delta\chi$ = 5°) und bei einer Textur ergeben sich so in Abhängigkeit der Winkel unterschiedliche Reflexintensitäten für ausgewählte Reflexe. Diese unterschiedlichen Intensitäten werden dann in der Polfigur in Abhängigkeit vom Winkel dargestellt. Bei einer starken Textur wie bei einem Einkristall besteht die Polfigur aus einem Punkt sowie einer Linie am Rand, je geringer die Textur desto gleichmäßiger die Reflexintensitäten innerhalb der Polfigur. Um eine geeignete Messpunktverteilung der Polfiguren zu erhalten, wurde das Inkrement $\Delta\phi$ durch $\cos(\Delta\phi(\chi)) \approx (\cos(\Delta\chi) - \sin 2\chi)/\sin 2\chi$ definiert. Die Daten der Polfiguren wurden mit der Bruker DIFFRAC Texture Software exportiert. Die Hintergrundkorrektur, das Plotten und die weitere Auswertung erfolgten mit der MTEX Toolbox 5.2.830 für MATLAB (The MathWorks Inc). Für die einzelnen Polfiguren wurde dann auf Grundlage der Kristallstruktur eine Orientierungsdichtefunktion (ODF) berechnet. Aus dieser ODF lässt sich dann die "Multiples of random distribution" (MRD) für die c-Richtung berechnen (mit MTEX Software), die wiederum ein Maß für die Textur ist. MRD kann dabei von 1 für isotrope Materialien bis unendlich für den Einkristall variieren.

[14] Die Messungen mit Co-Kα-Strahlung führte Aletta Böcker nach den Vorgaben der Autorin durch.

[15] Franziska Emmerling leitete die Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung.

[16] Die Rietveldanalyse führte Paul Geyler nach den Vorgaben der Autorin durch.

[17] Die Messung und Auswertung der Polfiguren übernahm Timmy Reimann an der EAH Jena.

Dichten und Schwindung

Die Abmaße (Länge l, Höhe h, Breite b) der Prüfkörper wurden vor (Index 0) und nach (Index 1) dem Sintern mit Mikromessschraube (Abmaße bis 20 mm, Mitutoyo) oder Messschieber (Abmaße von 20 mm bis 100 mm, Mitutoyo) bestimmt. Die Masse der Prüfkörper wurde vor dem Sintern m_0 (nach dem Ausheizen bis 550 °C) mit einer Analysenwaage (AC210S, Sartorius) bestimmt. Die Gründichte berechnet sich aus $m_0/(l_0 \cdot h_0 \cdot b_0)$. Die lineare Längenschwindung ergibt sich nach Gleichung (26) aus der Länge im Grünzustand l_0 und der Länge im Sinterzustand l_1.

$$\Delta l/l_0 \approx 100\ \% \cdot (l_0\text{-}l_1)/l_0 \tag{26}$$

Die Sinterrohdichte[18] ρ wurde nach dem Archimedesverfahren (Immersionsverfahren) in Anlehnung an DIN EN 623-2 [DIN'93] bestimmt: mit der Trockenmasse m_t, der Masse unter Wasser m_w, der Masse des feuchten Probekörpers m_f und der Dichte des Wassers ρ_w.

$$\rho \approx (m_t \cdot \rho_w) \,/\, (m_f - m_w) \tag{27}$$

Die offene Porosität wurde aus $(m_f - m_t)/(m_f - m_w)$ bestimmt.

Die relative Dichte ρ_{rel} ergibt sich aus $(\rho \cdot 100\ \%) \,/\, \rho_{rein}$. Zur Bestimmung der Reindichte wurden die gesinterten Prüfkörper mit einer Vibrationskugelmühle (Pulverisette 0 mit Aluminiumoxideinsatz, Fritsch) aufgemahlen. Das Verfahren ist in Kapitel 4.3.1 beschrieben.

Wärmeausdehnungskoeffizient[19]

Der technische Wärmeausdehnungskoeffizient α wurde mit einem Hochtemperatur-Schubstangendilatometer (DIL402c, Netzsch) an gesinterten Probekörpern mit planparallelen Enden und einer Länge von 25 mm, einer Breite von 5 mm und einer Höhe von 1 mm bis 5 mm durchgeführt. Die Heizrate betrug 5 K/min, die Anpresskraft 0,25 N. Es wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt und der Mittelwert gebildet. Die Messunsicherheit des Verfahrens beträgt $0{,}64 \cdot 10^{-6}\mathrm{K}^{-1}$ für α(20°C; 200 °C) und $0{,}37 \cdot 10^{-6}\mathrm{K}^{-1}$ für α(20°C; 500 °C). Der technische Wärmeausdehnungskoeffizient ergibt sich dabei nach Gleichung (28) aus der Länge bei Raumtemperatur l_r, der temperaturabhängigen Probenlänge $l(T)$, der Raumtemperatur T_R und der Messtemperatur T.

$$\alpha(T_R;T) \approx (l(T)\text{-}l_r) \,/\, [l_r(T\text{-}T_R)] \tag{28}$$

Seebeckkoeffizient und elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur

Zur Bestimmung des Seebeckkoeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur wurde ein Labormessplatz aufgebaut (siehe Abbildung 4-2). Für die Bestimmung des Seebeckkoeffizienten wird der Prüfkörper in den Messplatz eingespannt und die beiden Enden des Prüfkörpers mit Peltierelementen (TES1, True Components mit Spannungsquelle: VLP-2403, Voltcraft) erwärmt bzw. gekühlt um eine Temperaturdifferenz von 2 K

[18] Die Bestimmung der Rohdichte nach dem Archimedesverfahren wurde hauptsächlich von Franziska Lindemann durchgeführt.

[19] Die Messung des Wärmeausdehnungskoeffizienten erfolgte nach den Anweisungen der Autorin durch Christian Meyer.

bis 4 K zwischen den Prüfspitzen aufzubauen. Bei den Prüfspitzen handelt es sich um zwei über Federkraft angepresste Thermoelemente Typ K mit einem Abstand von 0,5 cm bis 5 cm. Der Abstand der beiden Itemprofile mit den Thermoelementen ist hierbei variabel je nach Prüfkörpergröße einstellbar. Die Thermoelemente dienen zum einen zur Bestimmung der beiden Temperaturen T_h und T_k (mit Datenlogger TC-08, PicoLog) und zum anderen zur Messung der Thermospannung U_s über die Chromeldrähte der beiden Thermoelemente (mit Digitalmultimeter 8808A, Fluke). Der Seebeckkoeffizient ergibt sich dabei nach Gleichung (29) mit S_{Draht} = 22,4 µV/K für Chromel [CAM'71].

$$S = S_{Draht} + U_s / (T_h - T_k) \quad (29)$$

Der zweite Teil der Gleichung (29) wird hierbei über den Anstieg der linearen Anpassung von U_s über (T_h – T_k) bestimmt.

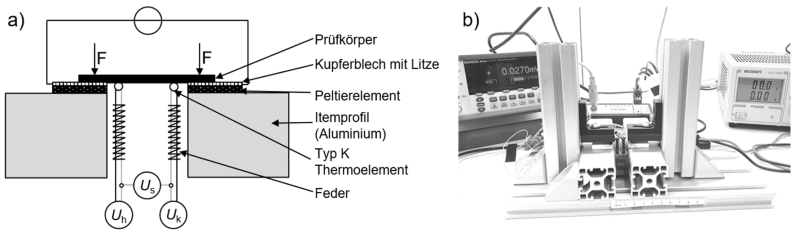

Abbildung 4-2: a) Schematische Darstellung des Labormessplatzes zur Bestimmung des Seebeckkoeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur und b) Fotografie des Messaufbaus.

Mit einer Messsystemanalyse Typ 2 (GR&R-Methode) wurden die Wiederhol- und Vergleichspräzision des Seebeckmessplatzes bestimmt. Hierfür wurden die Seebeckkoeffizienten von fünf verschiedenen Prüfkörpern an je drei verschiedenen Tagen bestimmt. Dabei zeigte sich, dass der Messzeitpunkt keinen signifikanten Einfluss auf das Messergebnis hat und die Messwerte somit gut reproduzierbar sind. Die Auflösung des Messsystems (R&R (gesamt) – 6-fache Standardabweichung) beträgt 3,5 µV/K beziehungsweise 3,4 %. Eine indirekte Validierung des Messsytems wurde an drei Prüfkörpern mit einem zweiten Raumtemperaturmessplatz am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien der Universität Bayreuth durchgeführt[20]. Hierbei ergab sich ein systematischer Unterschied von +10 µV/K.

Das Messsytem wurde damit für vergleichende Untersuchungen als hinreichend genau eingestuft. Ähnliche Messaufbauten erreichen ähnliche Messunsicherheiten [LEN'13]. Bei dem Vergleich mit Literaturdaten sollte vor allem der systematischen Fehler beachtet werden, sowohl des hier vorgestellten Messsystems als auch der Messsysteme in der Literatur, wobei diese Angabe meist fehlt.

Der in Abbildung 4-2 dargestellte Messplatz wurde auch zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von dünnen Prüfkörpern (bis 1 mm) verwendet. Die Bestimmung erfolgte dabei über die 4-Leitermethode in Anlehnung an DIN 51911 [DIN'20], wobei die Kupferbleche zur Einleitung des Messtroms dienten und die Thermoelemente als Messpitze. Die Span-

[20] Die Validierungsmessung wurde von Herrn Stöcker von der Universität Bayreuth durchgeführt.

nung wurde dann über die Chromeldrähte des Thermoelementes abgegriffen. Es wurden jeweils 50 Messwerte mit einer Frequenz von 1 s^{-1} erfasst. Die Messdaten wurden anschließend auf Normalverteilung (Shapiro-Wilk-Test), Ausreißer (Grubbs-Test) und Schiefheit getestet. Waren die Daten schief oder nicht normalverteilt, wurde die Messung wiederholt. Während der Datenübertragung vom Multimeter zum Rechner entstehen immer wieder Ausreißer (Datenwert 0), deshalb wurden die mittels Grubbs-Tests detektierten Ausreißer gestrichen. Für die weitere Berechnung wurde der Mittelwert der 50 *R*-Werte verwendet. Die Messung wurde für jeden Prüfkörper insgesamt viermal mit wechselnder Stromrichtung wiederholt. Die elektrische Leitfähigkeit ergibt sich nach Gleichung (30) aus dem Mittelwert der Widerstände *R*, dem Abstand zwischen den Messspitzen l_s, der Prüfkörperhöhe *h* und -breite *b*.

$$\sigma = l_s / (R \cdot h \cdot b) \tag{30}$$

Die geometrische Vermessung erfolgte am Messmikroskop (Axiotech 25 H, Zeiss mit Sensor Control Display, Märzhäuser + Dr. Kassen).

Für Prüfkörper mit einer Höhe > 1 mm wurde ein anderer Messplatz verwendet. Im Gegensatz zu dem in Abbildung 4-2 dargestellten Messplatzes erfolgt bei diesem die Messstromeinleitung an den Stirnflächen der Prüfkörper anstatt an der Prüfkörperunterseite. Dadurch wird auch bei dickeren Prüfkörpern eine homogene Stromverteilung gewährleistet. Es wurde ebenfalls die 4-Leitermethode mit einem Digitalmultimeter (3458A, Hewlett Packard) genutzt.

Die Messunsicherheiten der elektrischen Leitfähigkeit bei Messgeräten mit ähnlichem Aufbau werden in der Literatur mit 5…10 % des Messwertes beziffert [LEN'13]. Konservativ kann also von einer Messunsicherheit von 10 % ausgegangen werden.

Da es sich bei allen Prüfköpern um polykristalline, mehrphasige (poröse) Keramiken handelt, bestimmen alle beschriebenen Messverfahren die effektive elektrische Leitfähigkeit σ_{eff}.

Seebeckkoeffizient und elektrische Leitfähigkeit bei erhöhten Temperaturen[21]

Der Seebeckkoeffizient und die elektrische Leitfähigkeit bei erhöhten Temperaturen wurden mit einem weiteren Labormessplatz bestimmt. Die Messungen fanden dabei in einem Rohrofen in Temperaturschritten von 100 K bis 900 °C statt. An der polierten Probenseite wurden je zwei Platindrähte als äußere Elektrode und zwei Platin-Goldthermoelemente als innere Elektrode mit Platinpaste (LPA88 – 11S, Heraeus) bei 950 °C 20 min lang kontaktiert. Thermospannung und Widerstand wurde über die inneren Elektroden mittels Digitalmultimeter (2700, Keithley) gemessen. Für die Widerstandsmessung wurde die Vierleitermethode genutzt. Die Leitfähigkeiten ergeben sich wiederum aus Gleichung (30). Ein Heizer mit einer sinuswelligen Leistungsfunktion (Funktionsgenerator HMF 2525 von Rhode & Schwarz) an einer Stirnseite der Probe sorgte für einen wechselnden Temperaturgradien-

[21] Die Messungen erfolgten an der Universität Bayreuth durch Herrn Stöcker, Herrn Bektas oder Frau Schönauer-Kamin.

ten über der Probe. Die Auswertung der Thermospannungen je Temperaturschritt erfolgte wie bereits für die Raumtemperatur beschrieben. Weitergehende Informationen finden sich in [STÖ'16]. Eine indirekte Validierung des Messsystems erfolgte durch Kreuzmessungen mit einem validierten Messsystem [WER'20].

Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit[22] in c-Richtung κ_c wurde nach Gleichung (31) mit der Temperaturleitfähigkeit a, der spezifischen Wärmekapazität c_p und der Sinterrohdichte ρ berechnet.

$$\kappa_c = a \cdot c_p \cdot \rho \tag{31}$$

Die Temperaturleitfähigkeit a wurde mit einem Laserflashgerät (LFA 457, Netzsch) an Luft in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Die Messungen wurden für jeden Prüfkörper dreimal wiederholt. Die spezifische Wärmekapazität c_p der zu Pulver aufgemahlenen Prüfkörper als Funktion der Temperatur wurde in einem dynamischen Differenzkalorimeter (STA 449 F3 Juptier, Netzsch) mit einer Heizrate von 20 K/min in Platintiegeln und in Stickstoffatmosphäre bestimmt.

Mit der Hotdiskmethode (Hot Disk TPS 2500S mit SLAB-Modul, C3 Prozess und Analysentechnik GmbH) wurde die Wärmeleitfähigkeit κ_{ab} der anisotropen Prüfkörper in ab-Richtung bei Raumtemperatur bestimmt[23]. Der Sensor wurde hierbei zwischen zwei identische Prüfkörper und thermisches Isolationsmaterial eingeklemmt. Es wurden Temperaturleitfähigkeit a und spezifische Wärmekapazität c_p bestimmt. Die Wärmeleitfähigkeit ergibt sich wiederum aus Gleichung (31).

Da es sich bei allen Prüfköpern um polykristalline, mehrphasige (poröse) Keramiken handelt, bestimmen alle beschriebenen Messverfahren die effektive Wärmeleitfähigkeit κ_{eff}.

Volumenwiderstand des Isolators[24]

Die Bestimmung des Volumenwiderstandes erfolgte in Anlehnung an die ASTM D 257 [AST'14] an 50 mm planparallel geschliffenen Tabletten. Der Volumenwiderstand R_v ergibt sich nach Gleichung (32) aus dem Widerstand R, der Elektrodenfläche A und der Probendicke h.

$$R_V = (R \cdot A) \,/\, h \tag{32}$$

Die Messwerterfassung von R erfolgte bis zur Messwertkonstanz (maximal jedoch 100 min). Je nach Widerstand wurden Messspannungen zwischen 1 V und 1000 V verwendet. Jede Probe wurde dreimal vermessen, wobei der Zeitabstand zwischen den Messungen mindestens 24 h betrug, um eine Depolarisation zu ermöglichen.

Bei Raumtemperatur wurden als Prüfmittel ein Hochohmmeter (4339B, Agilent) und zur Messwerterfassung eine Widerstandzelle (16008B, Agilent) verwendet. Für Messungen bei

[22] Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mittels Laserflash wurde an der Université de Tours in Blois Cedex in Frankreich durch Fabian Delorme und Fabien Giovannelli durchgeführt.

[23] Die Messungen wurden nach den Vorgaben der Autorin von Herrn Taubmann von der C3 Prozess- und Analysentechnik GmbH durchgeführt.

[24] Die Messungen wurden von Jens Biberstein und Björn Mieller durchgeführt.

erhöhten Temperaturen wurden die Pt-Elektroden als Paste (6926, Heraeus) bei 900 °C eingebrannt. Die Messung erfolgte dann in einem Rohrofen mit einer Messerfassung über die ProboStat Messzelle (ProboStat, Norecs) in Temperaturstufen von 100 K jeweils im thermischen Gleichgewicht.

Übergangswiderstand der Metallisierung[25]

Für die Ermittlung der Übergangswiderstände zwischen Metallisierung und thermoelektrischem Oxid wurden auf Prüfstäben (35 mm × 4 mm × 4 mm) aus $Ca_3Co_4O_9$ und $CaMnO_3$ je sechs Metallisierungsstreifen der gleichen Metallisierungspaste aufgebracht und bei 900 °C für 2 h eingebrannt. An diese Streifen wurden dann Litzen zum Vermessen der unterschiedlichen Widerstände angelötet.

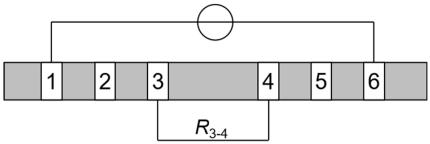

Abbildung 4-3: Schematische Darstellung der Metallisierungsstreifen auf den gesinterten Prüfkörpern

Der Übergangswiderstand $R_{ü}$ setzt sich nach Gleichung (33) aus dem Widerstand der Metallisierung $R_{metal,}$ dem Übergangswiderstand zwischen Metallisierung und Lötstelle $R_{ü,Löt}$ und dem Übergangswiderstand zwischen Metallisierung und thermoelektrischem Oxid $R_{ü,TEO}$ zusammen.

Der Übergangswiderstand kann nun nach Gleichung (34) bestimmt werden: Zwischen beispielsweise den Metallisierung 3-4 wird über die 2-Leitermethode der Gesamtwiderstand gemessen $R_{ges,2}$ bzw. im speziellen Fall $R_{3\text{-}4,2}$. Von diesem Gesamtwiderstand wird nun zum einen der Widerstand der Messleitungen $R_{leit,4}$ (bestimmt über 4-Leitermethode) und zum anderen der Widerstand der Probe $R_{probe,4}$ abgezogen. Letzterer wird über die Vierleitermethode gemessen, wobei die Metallisierungen 1-6 der Messstromeinleitung dienen. Im speziellen Fall ergibt dies nun $R_{3\text{-}4,4}$. Der so bestimmte Übergangswiderstand mittelt die Übergangswiderstände von Metallisierung 3 und 4. Nach dem gleichen Prinzip wurden auch die Übergangswiderstände zwischen 2 und 5 und zwischen 2 und 4 ermittelt.

$$R_{ü} = R_{metal} + R_{ü,Löt} + R_{ü,TEO} \tag{33}$$

$$R_{ü} = 0{,}5 \cdot (R_{ges,2} - R_{leit,4} - R_{probe,4}) = 0{,}5 \cdot (R_{3\text{-}4,2} - R_{leit,4} - R_{3\text{-}4,4}) \tag{34}$$

Die Messwerterfassung erfolgte über ein Digitalmultimeter (8808A, Fluke). Je Stab wurden drei Übergangswiderstände bestimmt, je Paste mindestens drei verschiedene Stäbe getestet.

[25] Der Messaufbau und die Durchführung der Messungen erfolgten unter Anleitung der Autorin durch Patryk Marucha im Rahmen seiner Praktikumsarbeit.

Generatorvermessung[26]

Der Innenwiderstand R_{TEG} der Generatoren bei Raumtemperatur wurde mit einem Digitalmultimeter (8808A, Fluke) bestimmt.

Die Generatorvermessung erfolgte an einem Labormessstand mit einem aktiv gekühlten Unterteil (10 °C) und einem keramischen Heizelement (Maximaltemperatur 500 °C) über einem Inconelblock zur Temperaturhomogenisierung. Die Generatoren wurden zwischen diese beiden Blöcke geklemmt. Zur besseren Wärmeübertragung wurde an der Ober- und Unterseite Wärmeleitpaste verwendet. An den jeweiligen Stirnseiten der Generatoren befanden sich aufliegende Thermoelemente, um den Temperaturverlauf an der heißen und der kalten Seite aufzuzeichnen (2700, Keithley). Durch eine langsame Erhöhung der Heizleistung etablierte sich über dem Generator eine Temperaturdifferenz von ungefähr 300 K. Über der Zeit und damit über der Temperatur wurde die *I*-*U*-Kennlinie mit einem elektronischen Multifunktionsgerät (Source Measure Unit, 2400, Keithley) aufgenommen. Durch eine lineare Anpassung an die *I*-*U*-Kennlinie lassen sich die Leerlaufspannung U_{oc} (I = 0 A) und der Kurzschlussstrom I_{sc} (U = 0 V) für die jeweiligen Temperaturdifferenzen bestimmen. Die maximale Generatorleistung berechnet sich nach Gleichung (35) und der Innenwiderstand des Generators R_{TEG} nach Gleichung (36).

$$P_{el,max} = 0{,}25 \cdot (U_{oc} \cdot I_{sc}) \tag{35}$$

$$R_{TEG} = U_{oc} / I_{sc} \tag{36}$$

Biaxiale Festigkeitsprüfung[27]

Die Festigkeit der Materialien wurde über den Ball-on-Three-Ball-Test (B3B) bestimmt. Dieses Verfahren wird beispielsweise in [HAR'07] und [DAN'07] beschrieben. Beim Ball-on-Three-Ball-Test wird eine scheibenförmige Probe auf einer Kugel gelagert und dann von oben senkrecht zur Flächennormalen durch drei Kugeln im gleichen Abstand zum Mittelpunkt belastet. Es entsteht ein biaxiales Spannungsfeld mit einer maximalen Zugsspannung σ_{max} in der Mitte der Probenoberfläche. Diese berechnet sich nach Gleichung (37) aus der Kraft beim Bruch F_{Bruch}, der Probendicke h und dem Formfaktor φ.

$$\sigma_{max} = (\varphi \cdot F_{Bruch}) / h^2 \tag{37}$$

Der Formfaktor wird über eine FEM-Rechnung[28] bestimmt und ist von der Probengeometrie, dem Radius der Stützkugel, dem Prüfaufbau und der Poissonzahl abhängig.

Es wurden je 21 zylindrische Prüfkörper mit einem Durchmesser von 10,1 mm in einem Ball-on-Three-Balls-Aufbau mit Kugeldurchmessern von 7 mm geprüft. Die Kraft beim Bruch wurde mit einer Universalprüfmaschine (Z5, Zwick/Roell) bestimmt. Der Formfaktor für die Proben aus $Ca_3Co_4O_9$ betrug 3,4 und der Formfaktor für die Proben aus $CaMnO_3$ 1,3.

[26] Die Generatorvermessung wurden von Arne Bochmann an der Ernst-Abbe-Hochschule Jena (Abteilung SciTec – Gruppe von Prof. Teichert) durchgeführt.

[27] Die biaxialen Festigkeiten wurden durch Herrn Stargardt nach Anweisung der Autorin im Rahmen seiner Masterarbeit bestimmt.

[28] Die FEM-Rechnung erfolgte durch die Universität Leoben.

4.4 Statistische Auswertung

Eine Probengruppe umfasste bei Raumtemperatur mindestens fünf Prüfkörper, bei erhöhten Temperaturen fanden mindestens drei Wiederholungsmessungen, meist am selben Prüfkörper statt. Da die meisten Zufallsvariablen in Wissenschaft und Technik normalverteilt sind, wurde auch bei den vorliegenden Daten eine Normalverteilung angenommen. Die Normalverteilung kann durch den Mittelwert und die Standardabweichung beschrieben werden. Die Standardabweichung gibt hierbei den Abstand zwischen Mittelwert und den Wendepunkten der Verteilungskurve an. Die Messwertangabe folgt dabei in den folgenden Kapiteln folgender Nomenklatur: „Mittelwert ± Fehler". Bei unabhängigen Messgrößen wird die Standardabweichung als Fehler angegeben, bei abhängigen Messgrößen (wie beispielsweise *PF* oder *ZT*) der aus der Gaußschen Fehlerfortpflanzung berechnete Fehler s_f [PAP'17, S. 294-296].

$$s_f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \cdot s_x\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \cdot s_y\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \cdot s_z\right)^2 + \cdots} \tag{38}$$

Statistische Tests

Die vorliegenden Daten wurden dann mit statistischen Tests untersucht. Die verwendeten Tests beruhen dabei auf dem Hypothesentest zweier gegensätzlicher Hypothesen: die Nullhypothese H_0 (die Nullhypothese entspricht der Annahme) und die Alternativhypothese H_A (entspricht dem Gegenteil der Annahme). Basierend auf den Daten entscheidet der statistische Test, ob H_0 angenommen oder zurückgewiesen wird. Die Ausgabegröße ist dabei der p-Wert, welcher beschreibt, wie hoch die Wahrscheinlichkeit ist eine Differenz festzustellen, obwohl es in der Realität keine gibt. Der p-Wert wird dann mit dem Signifikanzniveau verglichen (für die Daten dieser Arbeit wird dieses auf 5 % gesetzt). Bei $p \geq 0{,}05$ wird die Nullhypothese akzeptiert, ansonsten die Alternativhypothese. Es werden die folgenden Tests eingesetzt [WAP'16, S. 183ff, 201]:

1) Bei ausreichend großer Datenmenge (>20 Messwerte) werden die Daten auf Normalverteilung getestet: Shapiro-Wilk-Test, $p > 0{,}05$ Normalverteilung kann angenommen werden. Die meisten Tests verlangen normalverteilte Daten.
2) Bei ausreichend großer Datenmenge werden die Daten mit dem Grubbstest auf Ausreißer untersucht. Sind die Ursachen dieser Ausreißer bekannt, werden diese im Folgenden aus der Datenmenge gestrichen.
3) Anschließend werden verschiedene Datensätze miteinander verglichen. Bei zwei Datensätzen werden zunächst die Streuungen mittels F-Test verglichen und anschließend die Mittelwerte mittels Zweistichproben-t-Test (zweiseitig). Bei mehr als zwei Datensätzen werden zunächst mit Barlett-Test die Varianzen verglichen und anschließend mittels Streuungszerlegung (ANOVA) die Mittelwerte.

Der jeweilige für die Datensätze genutzte statistische Test wird in den folgenden Kapiteln in Klammern angegeben.

Weibullverteilung

Festigkeitsdaten sind nicht normal-, sondern weibullverteilt. Zur Beschreibung der Verteilung wird am häufigsten die zweiparametrische Weibullverteilung genutzt:

$$F(\hat{\sigma}) = 1 - e^{-(\frac{\hat{\sigma}}{\hat{\sigma}_0})^m} \tag{39}$$

mit Verteilungsfunktion $F(\hat{\sigma})$, Festigkeit[29] $\hat{\sigma}$, und charakteristische Festigkeit $\hat{\sigma}_0$. Das Weibull-Modul m gibt die Dichte der Verteilung an. Je höher das Weibull-Modul ist, desto geringer ist die Streuung der Festigkeitswerte. Die charakteristische Festigkeit ist bei $\ln(\ln(1/(1-F))) = 0$ gegeben [SAL'06, S. 396f].

Regressionsanalyse

Bei der Regressionsanalyse erfolgt eine mathematische Beschreibung einer abhängigen Variablen durch ein oder mehrere unabhängige Variablen. Ein Regressionsmodell sollte dabei nie für Extrapolationen angewendet werden. Die Koeffizienten des Modells werden dabei bspw. nach der Methode der kleinsten Fehler an die Daten angepasst. Die Güte der Anpassung zwischen Modell und Daten wird dabei durch das Bestimmtheitsmaß R^2 angegeben. R^2 berechnet sich dabei aus der Abweichung zwischen den Daten und der angepassten Kurve. Je höher R^2 desto besser werden die Daten durch das Modell beschrieben, bei 1 beziehungsweise 100 % liegt eine komplette Beschreibung der Daten vor. Das angepasste Bestimmtheitsmaß R^2(korr) bezieht auch die Freiheitsgrade (Anzahl der Daten zu Anzahl der Parameter) in die Beschreibung ein und ist damit besser zum Vergleich unterschiedlicher mathematischer Modelle geeignet [WAP'16, S. 201ff].

Statistische Versuchsplanung

Die statistische Versuchsplanung ermöglicht es, aus einem Minimum an Versuchen ein Maximum an Informationen zu erhalten, indem mehrere Faktoren f gleichzeitig variiert werden. Mit einem vollfaktoriellen Versuchsplan werden neben den Effekten der Faktoren auch deren Wechselwirkungen untersucht. Die Anzahl der Versuchspunkte ergibt sich dabei aus k^f, wobei k die Anzahl der Faktorstufen beschreibt. Wichtig ist hierbei die Randomisierung der Versuchspunkte, um den Einfluss von Störfaktoren zu minimieren. In der vorliegenden Arbeit wurden vollfaktorielle Versuchspläne zur Untersuchung des Einflusses von Druck und Haltezeit während des druckunterstützten Sinterns von $Ca_3Co_4O_9$ (Kapitel 5.2) sowie zur Untersuchung des Einflusses der Pulverkalzinierung von $Ca_3Co_4O_9$ eingesetzt [WAP'16, S. 215ff].

Die Randomisierung wurde in der vorliegenden Arbeit auch für alle anderen Versuche eingesetzt. Beispielsweise wurde die Position der Prüfkörper im Ofen oder die Reihenfolge während einer Messung randomisiert.

[29] Die Schreibweise $\hat{\sigma}$ wurde wegen der Eindeutigkeit (vgl. elektrischen Leitfähigkeit) gewählt.

5 Calciumcobaltit: vom Pulver zur gesinterten Folie

Im folgenden Kapitel wird der Bogen von der Pulversynthese zum gesinterten Laminat aus $Ca_3Co_4O_9$ gespannt. Das erste Unterkapitel 5.1 untersucht den Einfluss der Pulversynthese auf die thermoelektrischen Eigenschaften der konventionell gesinterten Prüfkörper. Das folgende Unterkapitel 5.2 untersucht den Einfluss unterschiedlicher Partikelmorphologien auf das Foliengießen. Durch Foliengießen und druckunterstütztes Sintern kann bei anisotropen Pulvern eine Textur erreicht werden. Außerdem wird der Einfluss des Druckes beim Sintern auf Textur und thermoelektrische Eigenschaften analysiert. Im abschließenden Kapitel 5.3 werden ausgewählte Aspekte von Unterkapitel 5.1 und 5.2 wie Energieeintrag bei der Pulversynthese oder Textur vertieft diskutiert. Abschließend werden die Ergebnisse mit den Literaturdaten verglichen.

5.1 Einfluss der Pulversynthese

$Ca_3Co_4O_9$ lässt sich über die Mischoxidroute durch Kalzinierung nach Gleichung (40) aus den Rohstoffen $CaCO_3$ und Co_3O_4 herstellen.

$$9\ CaCO_3 + 4\ Co_3O_4 + O_2 \rightarrow 3\ Ca_3Co_4O_9 + 9\ CO_2 \qquad (40)$$

Wie bereits in Kapitel 2.4 dargestellt, unterscheiden sich die Pulversynthesebedingungen zur Herstellung von $Ca_3Co_4O_9$ in der Literatur stark untereinander. So variiert bspw. je nach Quelle die Kalziniertemperatur von 750 °C [CON'13] bis 900 °C [HUA'14] und die Kalzinierung wird verschieden oft wiederholt [CON'14, HUA'14, XU'02]. Eine detaillierte Zusammenfassung findet sich in [BRE'18b] der Autorin. Im Folgenden wird der Einfluss der Pulversynthese von $Ca_3Co_4O_9$ auf die physikalischen und thermoelektrischen Eigenschaften der gesinterten Prüfkörper untersucht. Bei der Pulversynthese handelt es sich um einen energieintensiven Hochtemperaturprozess, jeder eingesparte Hochtemperaturzyklus ist ökonomisch und ökologisch bedeutsam. Teile der hier dargestellten Ergebnisse sind von der Autorin bereits in [BRE'18b] veröffentlicht worden.

Die Prüfkörperherstellung ist in Tabelle 5-1 zusammengefasst. Alle variierten Größen sind dabei fett dargestellt. Zur Untersuchung des Einflusses der Pulversynthese wurde ein vollfaktorieller 2^3 Versuchsplan eingesetzt. Ergänzt wurde dieser um zusätzliche Versuchspunkte (VP) zur Untersuchung der Kalzinierzyklen (VP 9-12). Beides wird in Tabelle 5-2 zusammengefasst.

Tabelle 5-1: Übersicht über die Prüfkörperherstellung, SK steht für Splitterkorn, PKM für Planetenkugelmühle, fett geschriebene Parameter wurden im Versuchsplan variiert.

Pulversynthese				
Einwaage		**Mahlung**	**Kalzinierung**	**Zerkleinerung**
69,2 Mol-% $CaCO_3$		Attritor	**800 °C bis 900 °C,** an Luft	PKM
30,8 Mol-% Co_3O_4		**15 min bis 45 min**	**0 h bis 12 h**	15 min, 215 min^{-1}
			0 bis 3 Zyklen	
Prüfkörperherstellung				
Pressgranulat	**Pressen**		**Sintern**	**Zuschnitt**
SK, wässrig, < 200µm	uniaxial, 30 MPa	Stab: 50 mm × 5 mm × 5 mm	900°C, 24 h, an Luft	*PF*: 15 mm × 3 mm × 1 mm
	uniaxial, 30 MPa	Tablette: d = 25 mm, h = 1 mm		κ: 6 mm × 6 mm × 1 mm

Tabelle 5-2: Übersicht der variierten Versuchsbedingungen

	VP	Mahldauer	Kalzinierdauer	Kalziniertemperatur	Kalzinierzyklen
Statistischer Versuchs-plan	1	15 min	6 h	800 °C	2
	2	45 min	6 h	800 °C	2
	3	15 min	12 h	800 °C	2
	4	45 min	12 h	800 °C	2
	5	15 min	6 h	900 °C	2
	6	45 min	6 h	900 °C	2
	7	15 min	12 h	900 °C	2
	8	45 min	12 h	900 °C	2
Kalzinier-zyklen	9	30 min	-	-	0
	10	30 min	9 h	850 °C	1
	11	30 min	9 h	850 °C	2
	12	30 min	9 h	850 °C	3

Das unkalzinierte Pulver (VP 9) hat eine Partikelgrößenverteilung mit einem d_{50}-Wert von 2,0 µm. Der d_{50}-Wert der kalzinierten Pulver variiert zwischen 3,2 µm und 4,0 µm, eine detaillierte Auflistung der Partikelgrößen findet sich im Anhang in Tabelle 0-3. Alle Pulversynthesebedingungen führen nach dem Sintern zur Bildung von $Ca_3Co_4O_9$. Abbildung 5-1 zeigt beispielhaft den Einfluss der Kalzinierzyklen auf die XRD-Spektren der gesinterten Prüfkörper. Die Pulverdiffraktogramme der einzelnen Proben sind sehr ähnlich, wobei $Ca_3Co_4O_9$ als Haupt- und Co_3O_4 als Nebenphase identifiziert wurden. Aufgrund der geringen Reflexhöhen der Nebenphase ist keine quantitative Analyse möglich. Keine der untersuchten Pulversyntheseparameter hat einen signifikanten Einfluss auf die Phasenzusammensetzung nach dem Sintern.

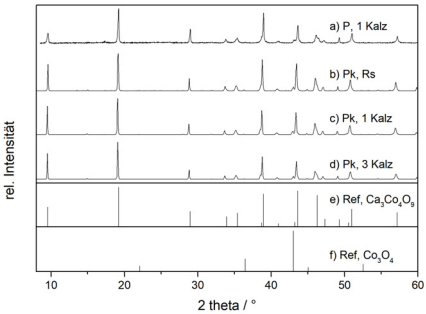

Abbildung 5-1: Röntgendiffraktogramme von a) kalziniertem Pulver (VP 7, 900 °C, 12 h) gemessen mit Co-Kα-Strahlung, b-d) aufgemahlenen, gesinterten Prüfkörpern aus verschieden oft kalziniertem Pulver (VP 9, 10 und 12; 850 °C, 9 h) gemessen mit Synchrotronstrahlung mit anschließender Umrechnung zu Co-Kα-Winkeln und e) Referenz von Masset et al. [MAS'00] und f) Referenz (PDF 01–080-1534).

Bei der Messung der Röntgendiffraktogramme wurden verschiedene Strahlungsquellen verwendet (vgl. Abbildung 5-1). Messungen mit Synchrotronstrahlung führen zu rauschärmeren Diffraktogrammen als die Messung mit Co-Kα-Strahlung, eine Messung mit Cu- Kα-Strahlung an Pulvern ist bei $Ca_3Co_4O_9$ aufgrund der auftretenden Fluoreszenz nicht zielführend.

Das $Ca_3Co_4O_9$-Pulver hat eine Reindichte von 4,67 ± 0,02 g/cm^3.

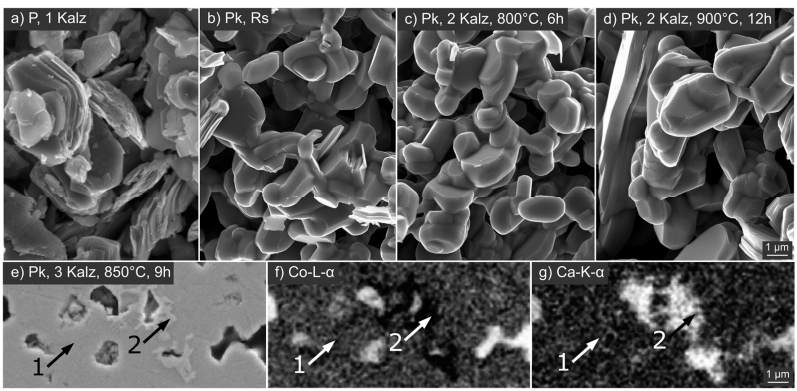

Abbildung 5-2: REM-Gefügeaufnahmen mit In-Lense-Detektor a) von kalziniertem Pulver (VP 7, 900 °C, 12h, 2,3 µm), b)-d) von Bruchflächen gesinterter Prüfkörpern mit unterschiedlichen Pulversynthesebedingungen (VP 9, 2 und 7) und e) von einem Anschliff von VP 12 (SE-Detektor) mit zugehörigen EDS-Analyse in f) und g). Abbildung zum Teil bereits von der Autorin in [BRE'18b] veröffentlicht.

Abbildung 5-2 zeigt repräsentative Gefügeaufnahmen des Pulvers und der gesinterten Prüfstäbe. Zur besseren Veranschaulichung des Einflusses der Pulversynthese auf die Mikrostruktur wurden die drei Proben mit den größten Unterschieden in der Mikrostruktur ausgewählt (Abbildung 5-2b-d). Bei diesen Proben handelt es sich um einen reaktionsgesinterten Prüfkörper (keine Kalzinierung, VP 9), einen gesinterten Prüfkörper (VP 2) aus

Pulver, das bei niedrigen Temperaturen (800 °C) bei einer kurzen Haltezeit (6 h) kalziniert wurde, und einen gesinterten Prüfkörper (VP 7) aus Pulver, das bei hohen Temperaturen (900 °C) bei einer langen Haltezeit (12 h) kalziniert wurde. Das kalzinierte Pulver hat eine glimmerähnliche Morphologie (siehe Abbildung 5-2a). Durch das Sintern verrunden die Körner und es bilden sich Sinterhälse (siehe Abbildung 5-2b-d). Reaktionsgesinterte Prüfkörper (Abbildung 5-2b) und Prüfkörper aus kalziniertem Pulver mit relativ wenig Energieeintrag während der Pulversynthese (800 °C, 6 h) haben nach dem Sintern eine ähnliche mittlere Korngröße von etwa 1,9 µm. Ein höherer Energieeintrag während der Kalzinierung (900 °C, 12 h) erhöht die mittlere Korngröße des Gefüges auf 2,7 µm, die Anisotropie der Körner ist ausgeprägter. Abbildung 5-2e) zeigt den Anschliff eines gesinterten Prüfkörpers und Abbildung 5-2f-g) die zugehörigen EDS-Analysen. Neben Poren weist das Gefüge hellgraue und dunkelgraue Bereiche auf. Zur besseren Veranschaulichung wurde ein Schliffbild mit einer überdurchschnittlich hohen Anzahl hellgrauer Bereiche gewählt. Bei reinem $Ca_3Co_4O_9$ würde in etwa die folgende Elementzusammensetzung erwartet werden: 19 Mol-% Ca, 25 Mol-% Co und 56 Mol-% O. Die dunkelgraue Matrix des Gefüges enthält sowohl Ca als auch Co (quantitativen Analyse des EDS-Spektrums von Punkt 1: 18 Mol-% Ca, 25 Mol-% Co und 56 Mol-% O). Die hellgraue Phase enthält Co, aber kein Ca (nach der quantitativen Analyse des EDS-Spektrums von Punkt 2: ca. 40 Mol-% Co und 60 Mol-% O). Solche Zusammensetzungsinhomogenitäten treten bei allen untersuchten Synthesebedingungen auf. Die Flächenanteile dieser Inhomogenitäten ändern sich z.B. hinsichtlich der Kalzinierungszyklen oder der Kalzinierungstemperatur nicht.

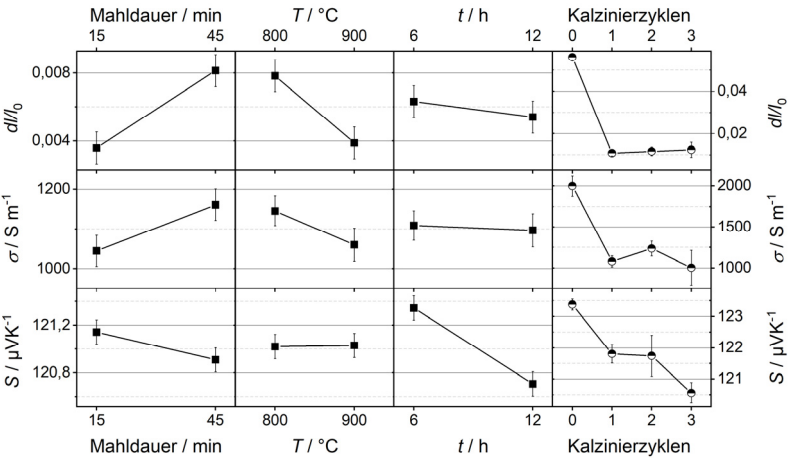

Abbildung 5-3: Lineare Längenschwindung und thermoelektrische Eigenschaften bei Raumtemperatur als Funktion der unterschiedlichen Kalzinierparameter. Die ersten drei Spalten zeigen die aus dem statistischen Versuchsplan errechneten Mittelwerte und Standardfehler (VP 1-8) in Abhängigkeit der Mahldauer, Kalziniertemperatur und Kalzinierdauer. In der letzten Spalte sind die Ergebnisse von VP 9-12 in Abhängigkeit von den Kalzinierzyklen dargestellt, hierbei findet eine andere Ordinatenskalierung Verwendung. Abbildung bereits von der Autorin in [BRE'18b] veröffentlicht.

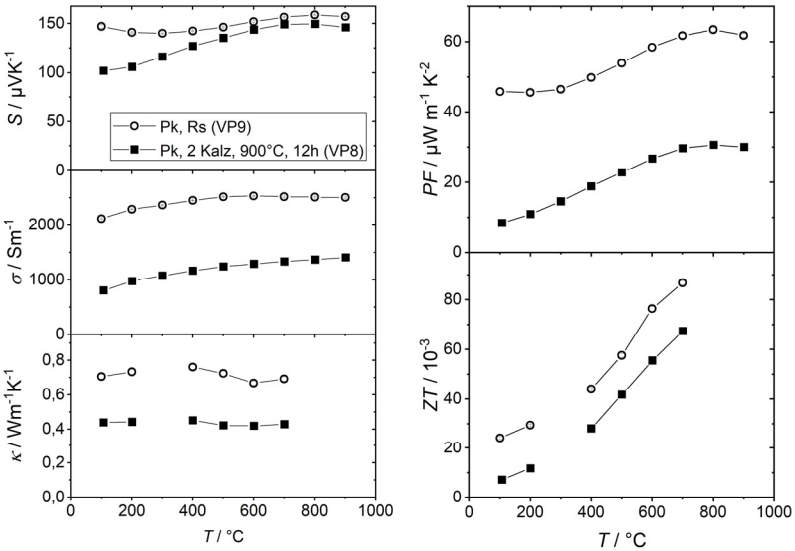

Abbildung 5-4: Vergleich der thermoelektrischen Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen von reaktionsgesinterten Prüfkörper (VP 9) und Prüfkörpern aus kalziniertem Pulver (VP 8).

Abbildung 5-3 zeigt den Einfluss der Kalzinierparameter auf die thermoelektrischen Eigenschaften bei Raumtemperatur sowie auf die lineare Schwindung. Die Ergebnisse wurden mittels ANOVA (siehe Kapitel 4.4) auf ihre Signifikanz getestet. Das Signifikanzniveau lag dabei bei 0,1. Die Mahldauer der Rohstoffmischung hat keinen signifikanten Einfluss auf den Seebeckkoeffizienten. Eine längere Mahldauer erhöht die Schwindung (Faktor 2,2) sowie die elektrische Leitfähigkeit (Faktor 1,1). Eine höhere Kalzinierungstemperatur (zweite Spalte) reduziert die lineare Schwindung um den Faktor 0,5, der Einfluss auf elektrische Leitfähigkeit, Seebeckkoeffizient und Leistungsfaktor ist allerdings nicht signifikant. Der Einfluss der Kalzinierdauer auf Schwindung, elektrische Leitfähigkeit und Leistungsfaktor ist wiederum nicht signifikant. Wie in der letzten Spalte von Abbildung 5-3 dargestellt, hat die Anzahl der Kalzinierungszyklen den größten Einfluss auf die thermoelektrischen und physikalischen Eigenschaften. Insbesondere der Unterschied zwischen kalziniertem und unkalziniertem Pulver ist bemerkenswert. So nimmt beispielsweise die Schwindung um den Faktor 4,5 zu (VP 9 gegenüber VP 12). Dies ist verbunden mit einem deutlich höheren Masseverlust von 18,9 % für unkalziniertes Pulver (VP 9) gegenüber von 1,1 % bei kalziniertem Pulver (alle anderen VP). Die thermoelektrischen Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen der reaktionsgesinterten Probe (VP 9) sowie einer Probe aus kalziniertem Pulver (VP 8) sind vergleichend in Abbildung 5-4 dargestellt. Aufgrund eines Messartefaktes bei der Wärmeleitfähigkeitsmessung fehlen die Datenpunkte bei 300 °C sowohl für die Wärmeleitfähigkeit als auch für den Gütefaktor. Insgesamt zeigt sich, dass Reaktionssintern im Vergleich zur konventionellen Herstellung aus kalziniertem Pulver zu einer 2,6-fach höheren elektrischen Leitfähigkeit, zu einer 1,6-fach höheren Wärmeleitfähigkeit, zu einem 5,5-fach höheren Leistungsfaktor und zu einem 3,4-fach höheren Gütefaktor führt

(bei 100 °C). Die Unterschiede zwischen den beiden Probengruppen bleiben auch bei erhöhten Temperaturen bestehen. Reaktionssintern führt dabei zu einem maximalen Leistungsfaktor von 62 μW/mK² bei 900 °C und einem maximalen Gütefaktor von 0,087 bei 700 °C.

5.2 Folie und druckunterstütztes Sintern

In diesem Kapitel wird der Einfluss von unterschiedlichen $Ca_3Co_4O_9$-Pulvern auf das Foliengießen und das druckunterstützte Sintern untersucht. Die Prüfkörperherstellung ist in Tabelle 5-3 zusammengefasst. Auf Grundlage der Ergebnisse aus dem Kapitel 5.1 wurden keramische Folien aus zwei verschiedenen $Ca_3Co_4O_9$-Pulvern hergestellt, zum einen aus einem Pulver mit einer stark anisotropen Partikelform (VP 8 - lange kalziniertes Pulver) und zum anderen aus einem Pulver mit einer isomorphen Partikelform (VP 9 – unkalziniertes Pulver).

Tabelle 5-3: Übersicht zur Prüfkörperherstellung. PKM steht für Planetenkugelmühle, fett geschriebene Parameter wurden im Versuchsplan variiert.

Pulversynthese					
Einwaage		**Mahlung**	**Kalzinierung**	**Zerkleinerung**	**Mahlung**
69,2 Mol-%	$CaCO_3$	Attritor	900 °C, an Luft	PKM	Attritor
30,8 Mol-%	Co_3O_4	45 min, 800 min^{-1}	12 h **0 bis 1 Zyklus**	20 min, 215 min^{-1}	15 min, 800 min^{-1}

Foliengießen		**Prüfkörperherstellung**			
Schlicker	**Folienguss**	**Stanzen**	**Laminieren**	**Sintern**	**Zuschnitt**
Nach Gleichung (22), (23)	95 mm Breite 0,4 m/min	70 mm × 70 mm	20 MPa, 20 min, 70 °C	900°C, an Luft	*PF*: 15 mm × 3 mm
Rollieren: 20 h, Entlüften: 15 min	Vorrakel: 350…555 μm Gießrakel: 250 …450 μm		Al_2O_3-Opferfolie (Ceratape A)	**0 MPa bis 7,5 MPa,** 2 h	*κ*: 50 mm × 50 mm

Der Mindestanteil an Binder-Weichmacherlösung und Lösungsmittel für die Folienschlicker wurde anhand der Gleichungen (22) und (23), S. 29 für die jeweilige spezifische Oberfläche der Pulver berechnet. Schlicker aus kalziniertem Pulver (anisotrope Morphologie) zeigen in der ersten Dispergierstufe (Zugabe des Lösungsmittels) im Gegensatz zu Schlickern aus unkalziniertem Pulver (isotrope Morphologie) ein stark dilatantes Verhalten. Wie in Abbildung 4-1, S. 29 dargestellt, ist für anisotrope Partikel wie das kalzinierte Calciumcobaltit eine stärkere Nachdosierung an Lösemittel und Binder-Weichmacher-Lösung nötig als für isotrope Partikel (Rohstoffmischung). Die Folien wiesen keine Fehler auf und ließen sich gut verarbeiten. Die Dicken variierten zwischen 90 μm und 145 μm. Laminate aus den Folien wiesen eine Gründichte von 51,9 ± 0,6 % auf. Dies ist etwas höher als die Gründichte der trockengepressten Stäbe (50,8 ± 1,6 %), der Unterschied ist allerdings nicht signifikant (geprüft mit t-Test).

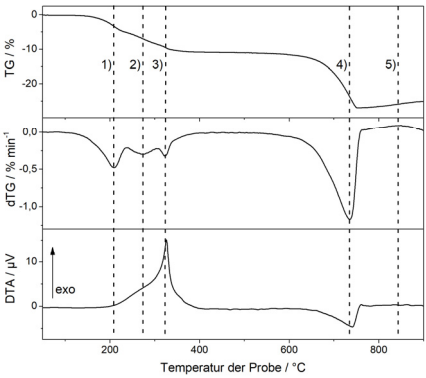

Abbildung 5-5: Thermische Analyse einer reaktionsgesinterten Folie untersucht mittels Thermogravimetrie (TG), Differentialthermogravimetrie (dTG) und Differentialthermoanalyse (DTA). Die Abbildung wurde von der Autorin bereits in [BRE'19] veröffentlicht.

Die Zersetzungsreaktionen der organischen Bestandteile der Folie sowie die Reaktion von $CaCO_3$ und Co_3O_4 zu $Ca_3Co_4O_9$ wurde mittels thermischer Analyse untersucht (siehe Abbildung 5-5). Die Grünfolie enthält die folgenden Hauptbestandteile: $CaCO_3$, Co_3O_4, Polyvinylbutyral und Dibutylphtalat. Die dTG-Kurve (Ableitung des Masseverlustes nach der Zeit) zeigt fünf charakteristische Peaks. Die ersten drei Peaks (bei etwa 210 °C, 275 °C und 325 °C) sind exotherme Masseverluste und bilden zusammen einen Abschnitt kontinuierlichen Masseverlustes bis 325 °C. Dabei verliert die Folie 10,7 Gew.-% an Masse. Die organischen Bestandteile von Folien basierend auf Polyvinylbutyral und Dibutylphtalat zersetzen sich laut Literatur zwischen 200 °C und 400 °C [BRA'15]. Demzufolge ist der Ausbrand der Organik bei 400 °C abgeschlossen. Der vierte Peak der dTG-Kurve bei einer Temperatur von 735 °C (Onset 560 °C) ist endotherm und entspricht einem Masseverlust von 16 Gew.-%. $CaCO_3$ zersetzt sich in diesem Temperaturbereich [DEA'99]. Laut Untersuchungen von Matsukevich et al. [MAT'16] beginnt die Bildung von $Ca_3Co_4O_9$ sobald CaO verfügbar ist. Der letzte Peak bei einer Temperatur von 845 °C hat keinen Effekt auf die DTA-Kurve, es kommt zu einer Massezunahme von 1,8 Gew.-%. Diese Massezunahme ist auch in der Literatur [MAT'16, Yu'15] beschrieben und wird dort einer Sauerstoffaufnahme des $Ca_3Co_4O_9$ zugeordnet.

Der Einfluss der Pulverzusammensetzung (kalziniert oder unkalziniert) und der Einfluss des Druckes während des druckunterstützten Sinterns wurden anhand des in Tabelle 5-4 dargestellten Versuchsplans untersucht. Darüber hinaus wurde auch der Einfluss von Bi-dotiertem Pulver analysiert. Eine Bi-dotierung verstärkt zwar die Anisotropie der Partikelform, wirkt sich allerdings beim druckunterstützten Sintern negativ aus, da Bi_2O_3 zu einer Flüssigphase und zu Riesenkornwachstum führt. Die detaillierten Ergebnisse wurden veröffentlicht [BRE'19], in dieser Arbeit wird darauf nicht näher eingegangen. In einer weiteren Veröffentlichung [BRE'21] wurde u.a. der Einfluss der Haltezeit während des druckunterstützten Sinterns untersucht. Da dieser nicht signifikant ist, wird an dieser Stelle nicht näher

darauf eingegangen. Teile der im Folgenden dargestellten Ergebnisse sind von der Autorin bereits in [BRE'19] und [BRE'21] veröffentlicht.

Tabelle 5-4: Einfluss von Druck und Pulverzusammensetzung (Kalz…kalziniert, Rs…reaktionsgesintert) auf die Raumtemperatureigenschaften. Als Maß für die Textur werden die „Multiples of random distribution" (MRD) angegeben.

p in MPa	Pulver	ρ_{rel} in %	MRD	S in μVK^{-1}	σ in Scm^{-1}	PF in $\mu Wm^{-1}K^{-2}$	κ in $Wm^{-1}K^{-1}$	ZT in 10^{-3}
0 (ref)	**Kalz**	50 ± 0	3,5 [KEN'11]	120 ± 0	9 ± 1	14 ± 6	0,4	12 ± 2
0 (ref)	**Rs**	44 ± 0		123 ± 0	20 ± 1	30 ± 2	0,7	16 ± 1
0	**Kalz**	57 ± 0	9,2	124 ± 1	29 ± 5	44 ± 1		
2,5	**Kalz**	75 ± 4	12,1	125 ± 0	94 ± 31	146 ± 48	1,7	26 ± 9
5,0	**Kalz**	84 ± 2		126 ± 1	128 ± 29	203 ± 45		
7,5	**Kalz**	94 ± 1	12,8	135 ± 6	151 ± 11	279 ± 43	4,0	21 ± 3
7,5	**Rs**	91 ± 0	4,1	142 ± 2	98 ± 12	197 ± 27	2,9	20 ± 3

Schwindung

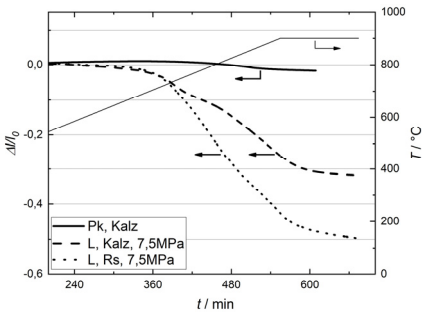

Abbildung 5-6: Schwindung während des druckunterstützen Sinterns von Laminaten aus kalziniertem und unkalziniertem Pulver im Vergleich mit der Dilatometerschwindung eines Prüfstabes aus kalziniertem Pulver. Die rechte Ordinate zeigt das Temperaturprofil. Die Abbildung wurde bereits in [BRE'19] veröffentlicht.

In Abbildung 5-6 sind die Ergebnisse der Schwindungsmessung dargestellt. Drucklos gesintertes $Ca_3Co_4O_9$ aus kalziniertem Pulver (Pk, Kalz) zeigt bis 900 °C nahezu keine Schwindung. Die Schwindungskurven der druckunterstützt gesinterten Laminate wurden in situ in Pressrichtung unter einem uniaxialen Druck von 7,5 MPa gemessen. Für beide Pulvertypen setzt die Schwindung bei 650 °C ein. Ab 710 °C trennen sich die Kurven. Das reaktionsgesinterte $Ca_3Co_4O_9$ (L, Rs, 7,5MPa) weist eine deutlich höhere Schwindung auf als das Laminat aus kalziniertem Pulver (L, Kalz, 7,5MPa). Die Endschwindungen in Pressrichtung betragen dabei 49,7 % bzw. 31,8 %.

Phasengehalt und Textur

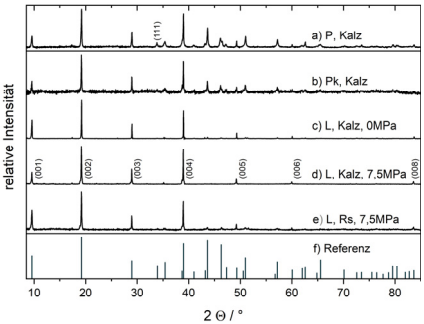

Abbildung 5-7: Röntgendiffraktogramme (Co-Kα) von a) kalziniertem Pulver, b) Prüfkörper aus kalziniertem Pulver, c) Laminat aus kalziniertem Pulver drucklos gesintert, d) Laminat aus kalziniertem Pulver druckunterstütztes Sintern, e) Laminat aus unkalziniertem Pulver druckunterstütztes Sintern und f) Referenz [MAS'00]. Teile der Abbildung sind bereits in [BRE'19] und [BRE'21] veröffentlicht.

Abbildung 5-7 zeigt die Röntgendiffraktogramme des kalzinierten Pulvers, der gesinterten Prüfkörper, sowie der gesinterten Laminate aus unterschiedlichen Pulvern. Um die Kornausrichtung zu untersuchen, wurden alle XRD-Messungen, mit Ausnahme des Pulvers, an den nicht aufgemahlenen Stäben bzw. Laminaten durchgeführt. Ein Vergleich der Diffraktogramme von Ausgangspulver (P, Kalz) und Referenz zeigt eine gute Übereinstimmung der Beugungsmuster, es sind keine Fremdphasen detektierbar. Dies deutet auf einen erfolgreichen Kalzinierungsprozess hin. Das Beugungsmuster des drucklos gesinterten Prüfkörpers b) ist ähnlich dem des kalzinierten Pulvers. Allerdings ist das Verhältnis der Intensitäten zwischen dem (111)- und (004)-Reflex mit 0,16 kleiner als beim Pulver (0,37). Dies deutet auf eine schwache Textur durch das Trockenpressen hin. Die Intensitäten der (001)…(006)-Reflexe sind beim drucklos gesinterten Laminat c) deutlich erhöht. Dies weist auf eine starke Textur durch den Foliengießprozess hin. Das Diffraktogramm des druckgesinterten Laminates aus kalziniertem Pulver d) zeigt nahezu ausschließlich (001)…(006)-Reflexe, ein Hinweis auf eine sehr ausgeprägte Textur senkrecht zur Pressrichtung. Auch das Diffraktogramm e) des unter Druck reaktionsgesinterten Laminates zeigt deutlich verstärkte (001)…(006)-Reflexe. Diese sind allerdings nicht so ausgeprägt wie bei Laminaten aus kalziniertem Pulver, was wiederum auf eine nicht ganz so stark ausgeprägte Textur hindeutet.

Zum besseren Verständnis des Einflusses von Foliengießen, druckunterstütztem Sintern sowie der Pulversynthese auf die Textur wurde diese mittels XRD-Polfiguren der (002)- und (001)-Reflexionen untersucht und die „*multiples of a random distribution*“ (MRD) orthogonal zur Ebene berechnet (siehe Tabelle 5-4). Da die Textur der Prüfstäbe nicht untersucht wurde, wird im Folgenden mit MRD-Daten für ähnlich hergestellte Prüfkörper aus der Literatur gearbeitet [KEN'11]. Dieser trockengepresste Referenzprüfkörper aus kalziniertem Pulver zeigt nur eine geringe Textur (MRD = 3,5). Alle Laminate aus kalziniertem Pulver zeigen eine starke Fasertextur mit einer bevorzugten Orientierung in c-Richtung orthogonal zur Foliengießrichtung (vgl. Tabelle 5-4). Hierbei zeigen bereits Laminate vor dem

Sintern eine starke Textur von MRD = 9,3. Druckloses Sintern verstärkt diesen Effekt nicht (MRD = 9,2). Das druckunterstützte Sintern führt zu einer verstärkten Textur parallel zur Pressrichtung (Abbildung 5-8b-c). Schon geringe Pressdrücke von 2,5 MPa verstärken die Textur stark, der Unterschied der MRD bei der Verwendung von höheren Pressdrücken ist nur marginal. Das in Abbildung 5-8d) dargestellte reaktionsgesinterte Laminat weist nach dem druckunterstützten Sintern eine ähnlich schwache Textur auf wie der drucklos gesinterte, trockengepresste Prüfkörper.

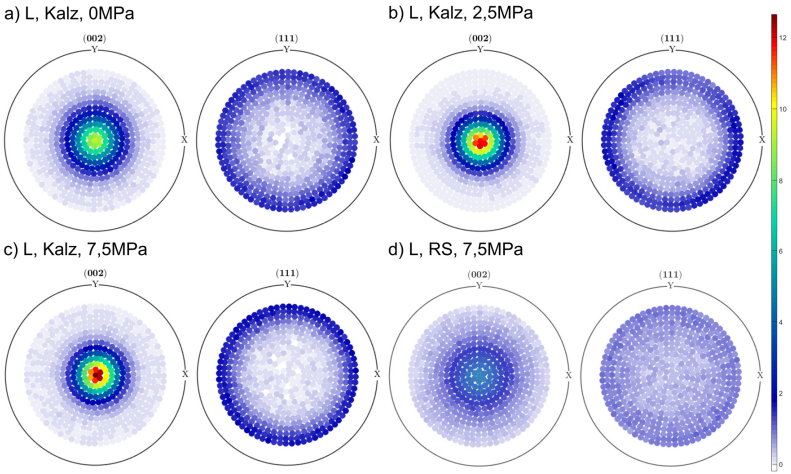

Abbildung 5-8: XRD-Polfiguren der (002)- und (111)-Reflektion von Laminaten gesintert mit unterschiedlichen uniaxialen Drücken, Laminate a)-c) aus kalziniertem Pulver und Laminat d) aus unkalziniertem. Intensitätsskala in willkürlicher Einheit (engl.: *arbitrary units*). Teile der Abbildung sind von der Autorin bereits in [BRE'21] veröffentlicht.

Mikrostruktur

Die Mikrostruktur der mit unterschiedlichen Drücken (0 MPa bis 7,5 MPa) gesinterten Laminate ist in Abbildung 5-9 dargestellt. Das drucklos gesinterte Laminat aus kalziniertem Pulver weicht in seiner Mikrostruktur etwas von den Prüfstäben ab (vgl. Abbildung 5-2b-d). So ist die Kornstruktur etwas feiner und eine leichte Textur in Gießrichtung ist wahrnehmbar. Das drucklose Sintern führt zu einer noch sehr porösen Mikrostruktur. Durch das druckunterstützte Sintern kann ein dichtes Gefüge erreicht werden, wie in Abbildung 5-9b) dargestellt. An der Bruchfläche zeigt sich die laminare Kristallstruktur, die Textur ist sehr ausgeprägt. Im Gegensatz dazu ist die Mikrostruktur beim reaktionsgesinterten Laminat mit 7,5 MPa wesentlich weniger texturiert. Da einzelne Körner sowohl an den Bruchproben als auch an polierten Proben nur sehr schwer detektierbar sind, wurden polierte Proben 30 min lang bei 900 °C thermisch geätzt (Abbildung 5-9d-f). Durch die Ätzung zeigt sich, dass geringere Pressdrücke zu porösen Gefügen führen. Mit zunehmendem Pressdruck sinkt der Porenanteil im Gefüge. Die mit 7,5 MPa gesinterten Proben erscheinen komplett dicht. Die Körner haben eine Länge von 1 µm bis 3 µm und sind ungefähr 1 µm dick.

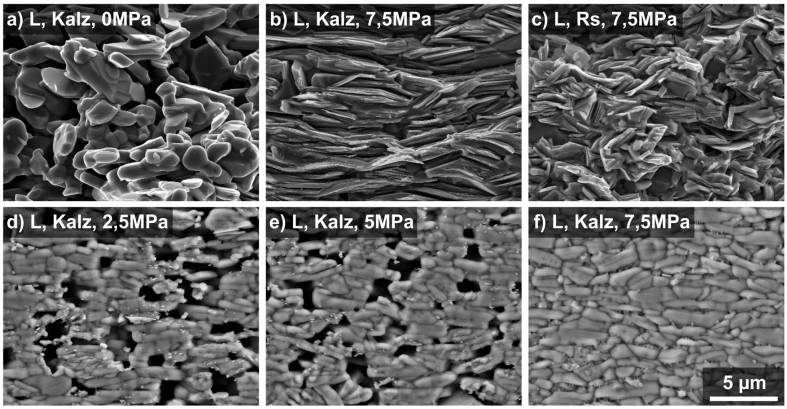

Abbildung 5-9: REM-Gefügeaufnahmen von a)-c) Bruchflächen mit InLense-Detektor und d)-f) polierten thermisch geätzten Oberflächen mit SE-Detektor. Diese zeigen mit unterschiedlichen Drücken gesinterte Laminate, c) zeigt dabei die reaktionsgesinterte Probe. Teile der Abbildung sind von der Autorin bereits in [BRE'19] und [BRE'21] veröffentlicht.

Dichte

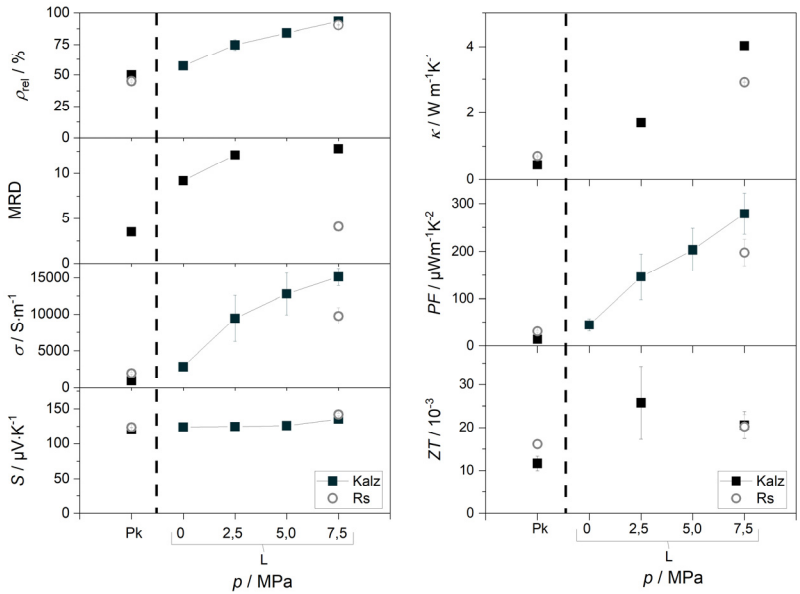

Abbildung 5-10: Einfluss von Pulver und Druck während des Sinterns auf die physikalischen und thermoelektrischen Eigenschaften der Sinterkörper bei Raumtemperatur. Proben aus kalziniertem Pulver: Quadrat, Proben aus unkalziniertem Pulver: Kreisring. Die gestrichelte senkrechte Linie trennt trockengepresste Prüfköper (links) und Laminate (rechts).

Die relative Sinterdichte der trockengepressten Prüfkörper ist sehr gering (siehe Kapitel 5.1). Foliengießen erhöht die relative Sinterdichte auf 57 %, allerdings sind die drucklos gesinterten Laminate sehr fragil. Eine erhöhte Sinterdichte durch Foliengießen ist ein in der Literatur beschriebener Effekt [MIS'00]. Die Sinterdichte steigt mit zunehmendem Druck während des Sinterns an und erreicht 95 % bei 7,5 MPa (siehe Abbildung 5-10). Der Einfluss des Pulvers auf die Sinterdichten ist marginal. Für kalziniertes Pulver verhält sich der Zusammenhang zwischen Druck und MRD ähnlich wie zwischen Druck und Dichte. Laminate aus unkalziniertem Pulver weisen allerdings bei ähnlicher Dichte eine deutlich geringere Textur auf. Die Sinterdichten stimmen mit Literaturwerten für heißgepresstes $Ca_3Co_4O_9$ überein [KEN'11].

Effektive elektrische Leitfähigkeit in ab-Richtung σ_{ab}

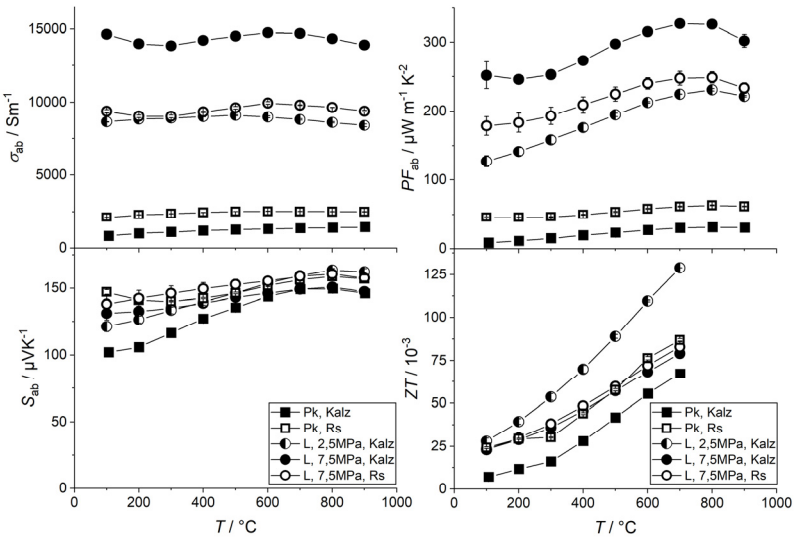

Abbildung 5-11: Einfluss von druckunterstütztem Sintern und Pulverkalzinierung auf die thermoelektrischen Eigenschaften der Sinterkörper bei erhöhten Temperaturen. Für die Berechnung von *ZT* der Laminate wurde κ bei Raumtemperatur (siehe Tabelle 5-4) verwendet. Teile der Abbildung sind von der Autorin bereits in [BRE'19] und [BRE'21] veröffentlicht.

Die effektive elektrische Leitfähigkeit von trockengepressten Prüfkörpern ist sehr gering [FER'12] (siehe Abbildung 5-10). Foliengießen erhöht die effektive elektrische Leitfähigkeit σ(22 °C) um den Faktor 3. Mit ansteigendem uniaxialem Druck während des Sinterns, steigt die effektive elektrische Leitfähigkeit an. Reaktionssintern erhöht bei drucklos gesinterten Prüfkörpern die effektive elektrische Leitfähigkeit um ungefähr 1000 S/m auf 2500 S/m, bei druckunterstütztem Sintern senkt es jedoch die effektive elektrische Leitfähigkeit um ca. 5000 S/m im Vergleich zu kalziniertem Pulver, bei welchem ~15000 S/m erreicht wurden. Wie in Abbildung 5-11 dargestellt, bleibt der große Unterschied in der effektiven elektrischen Leitfähigkeit zwischen den einzelnen Versuchspunkten bei erhöhten Temperaturen nahezu unverändert bestehen. Die Temperatur hat nur einen geringen Einfluss auf

die effektive elektrische Leitfähigkeit σ_{ab}. In dieser Arbeit wurde eine maximale effektive elektrische Leitfähigkeit von 14800±100 S/m bei 600 °C für Laminate aus kalziniertem Pulver mit maximalem Druck während des Sinterns erreicht. Die elektrischen Leitfähigkeiten sind ähnlich zu denen in der Literatur für heißgepresstes $Ca_3Co_4O_9$ [KEN'11, SCH'18]. So erreichten Kenfaui et al. für heißgepresstes $Ca_3Co_4O_9$ mit 5 MPa 11500 S/m [KEN'11] und Schulz et al. 12500 S/m bei 10 MPa [SCH'18] (beide Messungen bei 22 °C). In letzterer Studie war die Temperaturabhängigkeit deutlich ausgeprägter mit einem Zuwachs von 35 % zwischen 100 °C und 700 °C.

Effektive Wärmeleitfähigkeit κ_{ab}

Bei $Ca_3Co_4O_9$ sind sowohl der Phononen- als auch der Ladungsträgertransport entlang der Kristallschichten (ab-Richtung) deutlich erleichtert [KEN'12]. Dies führt zu deutlich höheren Wärmeleitfähigkeiten in ab-Richtung κ_{ab} als in c-Richtung κ_c. Eine Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit in c-Richtung (z.B. mittels der Laserflashmethode) führt bei texturierten Proben zu deutlich niedrigeren Werten als in ab-Richtung. Die Berechnung des Gütefaktors aus dem Seebeckkoeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit in ab-Richtung und der Wärmeleitfähigkeit in c-Richtung führt so zu deutlich überbewerteten Gütefaktoren (vgl. [SCH'18]). Auf Grund der Probengeometrie bei der Laserflashmessung ist eine Messung in ab-Richtung bei dünnen Proben schwierig. Eine interessante Alternative ist die Hotdiskmessung, bei der durch die *Transient-plane-source*-Methode die Wärmeleitfähigkeit an dünnen Proben direkt in der Ebene bestimmt wird. In dieser Arbeit wurde deshalb die Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur der druckunterstützt gesinterten Proben mittels der Hotdiskmethode senkrecht zur Pressrichtung (ab-Richtung) bestimmt. Eine Hotdiskmessung bei höheren Temperaturen war für den Bereich der erwarteten Wärmeleitfähigkeit nicht zugänglich.

Die trockengepressten Prüfkörper weisen die geringste Wärmeleitfähigkeit auf (siehe Abbildung 5-10 und Tabelle 5-4). Für kalziniertes Pulver erhöht sich die Wärmeleitfähigkeit durch druckunterstütztes Sintern mit 7,5 MPa um den Faktor 10. Bei den reaktionsgesinterten Proben führt das druckunterstützte Sintern zu einer um den Faktor 4 höherer Wärmeleitfähigkeit. Die elektrische Leitfähigkeit σ_{ab} steigt ihrerseits um den Faktor 17 bzw. 5 an.

Seebeckkoeffizient in ab-Richtung S_{ab}

Der Einfluss von Pulverzusammensetzung und druckunterstütztem Sintern auf den Seebeckkoeffizienten in ab-Richtung S_{ab} ist nur marginal. So zeigen reaktionsgesinterte Proben (siehe Abbildung 5-11) um ungefähr 10 µV/K höhere Seebeckkoeffizienten als Proben aus kalziniertem Pulver. Durch Foliengießen steigt der Seebeckkoeffizient bei Raumtemperatur um 3 % (siehe Abbildung 5-10). Bei Temperaturen über 700 °C gibt es allerdings keinen signifikanten Unterschied mehr zwischen den drucklos gesinterten Prüfstäben und den mit 7,5MPa druckgesinterten Laminaten aus kalziniertem Pulver. Die Seebeckkoeffizienten von allen Proben steigen mit steigender Temperatur an und erreichen bei 800 °C ein Maximum. Der maximale Seebeckkoeffizient für $Ca_3Co_4O_9$ in dieser Arbeit beträgt 164±1 µV/K und wurde bei Laminaten aus kalziniertem Pulver, die mit 2,5 MPa gesintert wurden, gemessen.

Die Literaturdaten für heißgepresstes $Ca_3Co_4O_9$ liegen etwas höher im Bereich zwischen 170…180 µV/K [KEN'11, KEN'12, SCH'18].

Leistungsfaktor PF_{ab}

Wie bereits in Kapitel 5.1 beschrieben, sind die Leistungsfaktoren der trockengepressten Prüfkörper eher gering. Durch Foliengießen von kalziniertem Pulver erhöht sich der Leistungsfaktor PF_{ab}(22°C) um den Faktor 3 und durch ein druckunterstütztes Sintern mit 7,5 MPa um den Faktor 20 (siehe Abbildung 5-10 und Tabelle 5-4). Bei den reaktionsgesinterten Proben erhöht sich der Leistungsfaktor durch das druckunterstützte Sintern nur um den Faktor 6,6. Reaktionssintern führt bei trockengepressten Stäben zu höheren Leistungsfaktoren als die Verwendung von kalziniertem Pulver, beim Drucksintern zeigen Prüfkörper aus kalziniertem Pulver höhere Leistungsfaktoren. Alle Proben zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf bei erhöhten Temperaturen, wie in Abbildung 5-11 dargestellt. Dabei steigt der Leistungsfaktor als Funktion der Temperatur bis zu einem Maximalwert bei 800 °C an. Für Laminate aus kalziniertem Pulver und 7,5 MPa Druck während des Sinterns werden maximal 327 µW/mK² erreicht. Die in der Literatur [KEN'11, SCH'18] beschrieben Leistungsfaktoren sind etwas höher, da entweder die Seebeckkoeffizienten oder die elektrischen Leitfähigkeiten höher waren.

Gütefaktor ZT

Für die Berechnung des Gütefaktors konnten nur für die trockengepressten Prüfkörper die Wärmeleitfähigkeit bis 700 °C verwendet werden, bei den gesinterten Laminaten wurden für den gesamten Temperaturbereich die Wärmeleitfähigkeit κ_{ab} bei Raumtemperatur verwendet, da Messungen mittels Hotdiskmethode bei hohen Temperaturen nicht möglich waren. In der Literatur sinkt die Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur für heißgepresstes $Ca_3Co_4O_9$ [KEN'18]. Die mit den Raumtemperaturwerten der Wärmeleitfähigkeit berechneten Gütefaktoren unterschätzen somit wahrscheinlich die wahren Werte [BRE'21]. Die in Abbildung 5-11 dargestellten Gütefaktor-Kurven steigen alle als Funktion der Temperatur an und es lassen sich drei Gruppen bilden. Den niedrigsten Gütefaktor hat der trockengepresste, konventionell gesinterte Prüfkörper aus kalziniertem Pulver mit einem Maximalwert von 0,07 bei 700 °C. Den höchsten Gütefaktor ZT_{ab} über dem gesamten Temperaturbereich hat das mit einem moderaten Druck von 2,5 MPa gesinterte Laminat aus kalziniertem Pulver, der Maximalwert liegt bei 0,13. Mittlere, sehr ähnliche Gütefaktoren erreichen folgende Proben: der reaktionsgesinterte, trockengepresste Prüfkörper, das druck- und reaktionsgesinterte Laminat und das mit 7,5 MPa gesinterte Laminat aus kalziniertem Pulver. Die maximalen Gütefaktoren liegen dabei im Bereich zwischen 0,079 und 0,086. Im Gegensatz zum Leistungsfaktor und der elektrischen Leitfähigkeit zeigte nicht die mit maximalem Druck gesinterte Probe die höchsten Werte, da die Wärmleitfähigkeit ebenfalls mit steigender Verdichtung und Textur zunimmt. Bei einem Pressdruck von 2,5 MPa kommt es zu einem moderaten Anstieg der Wärmeleitfähigkeit und einem starken Anstieg des Leistungsfaktors im Vergleich mit den trockengepressten Prüfkörpern, woraus am Ende der höchste Gütefaktor resultiert.

Mechanische Eigenschaften[30]

Das Bruchverhalten des mit 7,5 MPa gesinterten $Ca_3Co_4O_9$ (L, 7,5 MPa, Kalz) wurde an 20 Prüfkörpern mittels Ball-on-Three-Balls-Tests untersucht. Die charakteristische Festigkeit beträgt 227 MPa und der Weibullmodul 5,3 [STA'20]. Im Vergleich mit drucklos gesintertem $Ca_3Co_4O_9$ sind die Werte um den Faktor 10 höher (3-Punkt-Biegefestigkeit) [KEN'14].

5.3 Diskussion

Im Folgenden werden die in Kapitel 5.1 und 5.2 dargestellten Ergebnisse diskutiert. Große Teile der Diskussion zur Pulversynthese beim drucklosen Sintern in Kapitel 5.3.1 wurden von der Autorin bereits in [BRE'18b] veröffentlicht. Auch Teile des in Kapitel 5.3.2 diskutierten Einflusses der Pulversynthese beim druckunterstützten Sintern sind bereits in [BRE'19] und [BRE'21] veröffentlicht.

5.3.1 Einfluss des Energieeintrages während der Pulversynthese beim drucklosen Sintern

Die Synthesebedingungen haben keinen Einfluss auf die Phasenzusammensetzung nach dem Sintern. Bei allen Pulversynthesebedingungen finden sich geringe Verunreinigungen mit Co_3O_4 (vgl. XRD in Abbildung 5-1 und EDS-Mapping in Abbildung 5-2) durch eine unvollständige Festphasenreaktion. Eine energieintensivere Kalzinierung (höhere Temperatur, längere Haltezeit oder mehr Zyklen) führt zu keiner nachweisbaren Reduzierung des Co_3O_4-Anteils.

Da der Seebeckkoeffizient von der Ladungsträgerkonzentration und nicht von der Mikrostruktur abhängig ist [GER'72], beeinflusst die Wahl der Pulversynthesebedingungen den Seebeckkoeffizienten kaum.

Die effektive elektrische Leitfähigkeit der Prüfkörper steigt bei geringerer Partikelgröße der Rohstoffe, bei geringerer Kalziniertemperatur und durch Reaktionssintern an (siehe Abbildung 5-3 und Abbildung 5-4). Eine ähnliche Abhängigkeit von diesen Parametern zeigt die lineare Längenschwindung. In Abbildung 5-12a) werden beide Eigenschaften gegeneinander aufgetragen. Die Datenpunkte können mit einer linearen Regression angepasst werden. Das Bestimmtheitsmaß ist mit 84 % allerdings relativ gering. Im Gegensatz dazu zeigt sich keine Abhängigkeit der effektiven elektrischen Leitfähigkeit von der Sinterdichte im Rahmen des Versuchsplanes zur Pulversynthese (vgl. Abbildung 5-12b). Theoretisch steigt mit sinkender Porosität die effektive elektrische Leitfähigkeit [KIN'76, S. 906]. $Ca_3Co_4O_9$ zeigt bekanntermaßen bei drucklosem Sintern eine sehr geringe Schwindung [SOT'16] und sehr niedrige Sinterdichten [MAD'13, SCH'16, SOT'16]. Innerhalb des Versuchsplanes zur Pulversynthese variierte die Sinterdichte nur um 8 % des Durchschnittswertes aller Prüfkörper, wohingegen die elektrische Leitfähigkeit eine Varianz von 50 % zeigte. Berücksichtigt man die hohe Standardabweichung der elektrischen

[30] Patrick Stargardt bestimmte die mechanischen Festigkeiten im Rahmen seiner Masterarbeit nach der Anleitung der Autorin.

Leitfähigkeitsmessung bei Raumtemperatur (die Wiederholgenauigkeit beträgt 10 %), sind die Unterschiede in der Sinterdichte wahrscheinlich nicht hoch genug, um den aus der Literatur [KIN'76, S. 906] bekannten Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit über der Dichte zu zeigen.

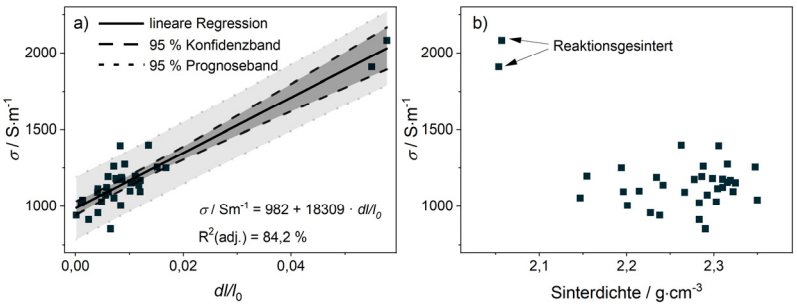

Abbildung 5-12: Effektive elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur a) als Funktion der linearen Schwindung und b) als Funktion der Sinterdichte für drucklos gesintertes $Ca_3Co_4O_9$ mit unterschiedlichen Pulversynthesebedingungen. Abbildung von der Autorin bereits in [BRE'18b] veröffentlicht.

Da die Experimente des Versuchsplans nur zu geringer Verdichtung und einer generell niedrigen Sinterdichte führen, kann davon ausgegangen werden, dass in diesem Verdichtungsbereich die effektive elektrische Leitfähigkeit hauptsächlich von der Verbindung der Körner untereinander abhängt. Prüfkörper mit einer höheren Schwindung befinden sich in einem fortgeschritteneren Sinterstadium. Solch ein fortgeschritteneres Sinterstadium zeichnet sich durch eine stärkere Partikelumlagerung und größere Kontaktflächen zwischen den Partikeln aus. Dadurch steigt die effektive elektrische Leitfähigkeit.

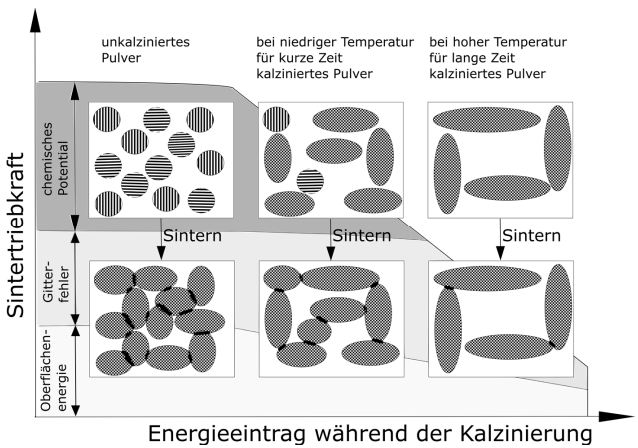

Abbildung 5-13: Schematische Übersicht des Einflusses der Pulversynthese auf die Sintertriebkraft. Rohstoffe mit Streifenmuster und $Ca_3Co_4O_9$ mit Schachbrettmuster, Kontaktflächen sind durch dicke, schwarze Linien gekennzeichnet. Abbildung von der Autorin bereits in [BRE'18b] veröffentlicht.

Abbildung 5-13 zeigt schematisch den Einfluss des Energieeintrages während der Kalzinierung auf die Sintertriebkraft. Während der Pulverkalzinierung bildet sich aus der Rohstoffmischung von $CaCO_3$ und Co_3O_4 nach Reaktion (40) $Ca_3Co_4O_9$ unter Verringerung des chemischen Potenzials der Rohstoffmischung.

Bekanntermaßen bildet $Ca_3Co_4O_9$ wegen seiner geschichteten Kristallstruktur anisotrope plättchenförmige Kristallite [MAS'00]. Die Kalzinierung [KIN'76, S. 449-452] führt durch das Ausheilen von Gitterfehlern und der Minimierung von Oberflächenenergie zu Oberflächendiffusion und so zu idiomorphem Kornwachstum (siehe Abbildung 5-2). Damit führt der Diffusionsprozess während der Kalzinierung zur Verringerung der Sintertriebkraft des Pulvers. Dadurch sinkt unter Voraussetzung einer ähnlichen Gründichte und gleichem Sinterregimes auch die Sinterschwindung, es bilden sich weniger Kontaktflächen zwischen den Körnern (dargestellt als dicke, schwarze Grenzflächen in Abbildung 5-13) und die effektive elektrische Leitfähigkeit erreicht keine so hohen Werte. Obwohl es gängige Praxis ist, bei sehr hohen Temperaturen für eine lange Haltezeit zu kalzinieren [FUN'07, HUA'13, KEN'11, NOU'08, XU'02], ist solch ein hoher Energieeintrag einem hohen Leistungsfaktor und einem hohen Gütefaktor bei drucklos gesinterten Prüfkörpern nicht zuträglich. Eine weitere Möglichkeit die Sintertriebkraft von kalziniertem Pulver zu Erhöhen wäre die Feinvermahlung des Kalzinates. Durch diesen zusätzlichen Energieeintrag würde sich die Oberflächenenergie des Pulvers erhöhen. In dieser Arbeit wurde die Feinvermahlung nur für $CaMnO_3$ eingesetzt. In Kapitel 6 wird dies ausführlich diskutiert.

Ein Vergleich von reaktionsgesinterten Prüfkörpern mit Prüfkörpern aus kalziniertem Pulver zeigt, dass reaktionsgesinterte Prüfkörper mit Abstand die höchste Sinterschwindung, den höchsten Masseverlust, die geringste Sinterdichte, die höchste effektive elektrische Leitfähigkeit, den höchsten Leistungsfaktor und den höchsten Gütefaktor zeigen (siehe Abbildung 5-3 und Abbildung 5-4). Die Kombination aus geringster Sinterdichte und höchster effektiver elektrischer Leitfähigkeit scheint zunächst wie ein Widerspruch, da der Anteil an gut leitendem Material mit sinkender Sinterdichte abnehmen sollte. Die verbesserten Eigenschaften durch Reaktionssintern lassen sich allerdings auf die unterschiedlichen Sintermechanismen zurückführen. Bei Prüfkörpern aus kalziniertem Pulver führt Festphasensintern zur Verdichtung. Da die Sintertemperatur durch die Zersetzungstemperatur von $Ca_3Co_4O_9$ auf 926 °C begrenzt ist, weist drucklos gesintertes $Ca_3Co_4O_9$ auch bei sehr langer Haltezeit (mehr als 24 h) nur eine sehr geringe Schwindung auf [SOT'16]. Durch das Sintern der Rohstoffmischung aus $CaCO_3$ und Co_3O_4 bildet sich $Ca_3Co_4O_9$ direkt beim Reaktionssintern. Dabei kommt es durch die Bildung von CO_2 zu einem hohen Masseverlust. Der hohe Masseverlust während des Reaktionssinterns (19 Gew.-% zu 1 Gew-% für kalziniertes Pulver) führt zu einer geringeren Sinterdichte im Vergleich zu den Prüfkörpern aus kalziniertem Pulver. Gleichzeitig wirkt die Reduktion des chemischen Potentials als zusätzliche Sintertriebkraft, die Prüfkörper zeigen eine höhere Schwindung und größere Kontaktflächen zwischen den Körnern. Diese größeren Kontaktflächen erhöhen, trotz geringer Sinterdichte, den Ladungsträgertransport. Damit führt Reaktionssintern beim drucklosen Sintern zu besseren thermoelektrischen Kennwerten als klassisches Sintern mit

kalziniertem Pulver bei gleichzeitiger Senkung des Energieverbrauches während der Herstellung.

5.3.2 Einfluss der Pulversynthese auf Foliengießen und Drucksintern

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Folienschlicker aus unkalziniertem Pulver ($CaCO_3$ und Co_3O_4: isotrope, runde Partikelform) und aus kalziniertem Pulver ($Ca_3Co_4O_9$: anisotrope, linsenförmige Partikel) hergestellt. Dabei zeigten die Schlicker aus kalziniertem Pulver in der ersten Dispergierstufe stark dilatantes Verhalten, wie es für anisotrope Partikel in hochkonzentrierten Suspensionen bekannt ist [MET'00, S. 38]. Wird der Fluidgehalt (hier Lösungsmittel) nicht erhöht, kommt es in der zweiten Dispergierstufe zu keiner homogenen Durchmischung mit der Binder-Weichmacherlösung. Bei isotropen Partikeln tritt dieser Effekt nicht auf, es kann also mit einem geringeren Lösungsmittelanteil gearbeitet werden.

Der Vergleich von thermischer Analyse und Schwindungsdaten (Abbildung 5-5 und Abbildung 5-6) von Laminaten aus kalziniertem und unkalziniertem Pulver zeigt, dass die Schwindung nach dem Organikausbrand beginnt. Die erhöhte Schwindungsrate für reaktionsgesintertes $Ca_3Co_4O_9$ oberhalb von 710 °C lässt sich auf die In-situ-Bildung von $Ca_3Co_4O_9$ zurückführen und passt gut zum 4. Peak der Thermoanalyse. Nach Matsukevich et al. beginnt die Bildung von $Ca_3Co_4O_9$ so bald CaO verfügbar ist [MAT'16]. Die Zersetzung von $CaCO_3$ beginnt im Temperaturbereich des 4. Peaks [DEA'99]. Reaktionsgesinterte Substrate weisen bei gleicher Dichte eine deutlich höhere Schwindung auf. Dies lässt sich wie folgt erklären. Während bei kalziniertem Pulver nur die Verdichtung zur Schwindung führt, liegt bei unkalziniertem Pulver ein kombinierter Effekt von Stoffumwandlung mit Gasfreisetzung und gleichzeitiger Verdichtung vor. Dies führt dann insgesamt zu einer höheren Schwindung bei gleicher Sinterdichte. Abbildung 5-6 zeigt sehr deutlich, dass der Druck während des Sinterns eine zusätzliche Sintertriebkraft darstellt. Im Vergleich zu drucklos gesinterten Prüfkörpern erhöht sich die Schwindung deutlich und beginnt bereits bei niedrigeren Temperaturen. Durch druckunterstütztes Sintern ist es im Gegensatz zum konventionellen Sintern möglich, nahezu dichte $Ca_3Co_4O_9$-Keramiken herzustellen.

Die Ausrichtung der anisotropen kalzinierten Partikel beim Foliengießen führt zu einem deutlichen Anstieg der Textur (siehe Abbildung 5-10) im Vergleich zu trockengepressten Prüfkörpern. Druckunterstütztes Sintern verstärkt die Textur zusätzlich. Die Höhe des Druckes hat dabei allerdings einen geringeren Einfluss. Ein höherer Druck während des Sinterns erhöht vor allem die Sinterdichte, weniger die Textur. Im Gegensatz dazu führt das Foliengießen bei unkalziniertem Pulver zu keiner Textur, wie in Abbildung 5-14 gezeigt. Da sich $Ca_3Co_4O_9$ während des Sinterns ausgehend von Kristallkeimen bildet, weist das druck- und reaktionsgesinterte Laminat eine deutlich geringere Textur als ein Laminat aus kalziniertem Pulver auf. Auf den Einfluss von Textur und Sinterdichte auf die thermoelektrischen Eigenschaften wird im Detail in Kapitel 5.3.3 eingegangen.

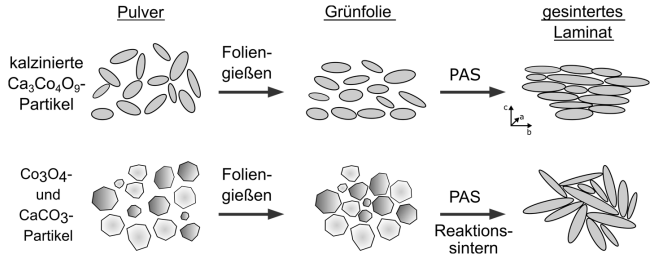

Abbildung 5-14: Schematische Darstellung des Einflusses der Pulverzusammensetzung (kalziniert - oben und unkalziniert - unten) auf die Entwicklung der Mikrostruktur durch Foliengießen und Drucksintern. PAS steht hierbei für druckunterstütztes Sintern. Abbildung von der Autorin bereits in [BRE'19] veröffentlicht.

In der Literatur wird das Drucksintern oft mit einem starken Wachstum der Kristallite in ab-Richtung in Verbindung gebracht [KEN'11, SCH'18]. Allerdings erfolgte die Analyse dabei stets an Bruchproben. Die Gefügeaufnahmen an thermisch geätzten druckgesinterten Proben zeigen, dass die Körner eine ähnliche Größe haben wie beim drucklosen Sintern. Die REM-Aufnahmen der Bruchproben lassen somit keine eindeutige Analyse der Kornmorphologie zu, stattdessen zeigt sich die laminare Kristallstruktur von $Ca_3Co_4O_9$.

5.3.3 Einfluss von Textur und Sinterdichte auf die thermoelektrischen Eigenschaften

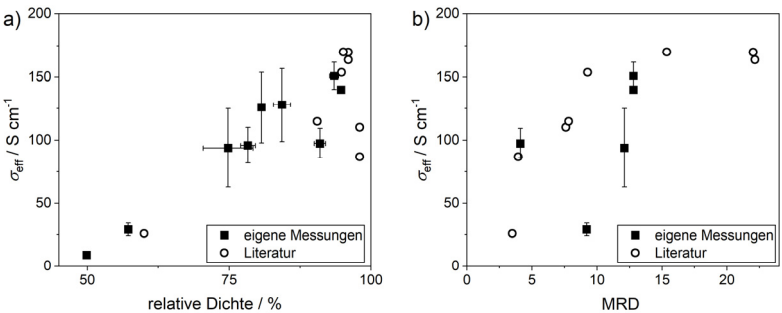

Abbildung 5-15: Abhängigkeit der effektiven elektrischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur von a) Dichte und b) Textur. Die Leitfähigkeiten wurden orthogonal zu Pressrichtung gemessen. Literaturdaten aus [KEN'11, KEN'18].

Für isotrope Materialien steigt die elektrische Leitfähigkeit mit steigender Sinterdichte an, da der Volumenanteil an schlecht leitender Porosität abnimmt [KIN'76, S. 906]. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, handelt es sich bei $Ca_3Co_4O_9$ um ein Material mit stark anisotropen Eigenschaften. So beträgt $\sigma_{ab} = (500 \ldots 1000) \cdot \sigma_c$ bei einem Einkristallwhisker [KOU'13]. Wie in Abbildung 5-10 und Abbildung 5-14 gezeigt, kann durch eine Kombination von Foliengießen und druckunterstütztem Sintern eine Textur senkrecht zur Pressrichtung erreicht werden. Foliengießen und druckunterstütztes Sintern erhöhen allerdings nicht nur die Textur (MRD) sondern auch die relative Sinterdichte. In Abbildung 5-15 ist die effektive

elektrische Leitfähigkeit über der relativen Dichte und über der Textur (MRD) aufgetragen. Die Abbildung wird dabei durch Datenpunkte aus der Literatur für trockengepresstes, heißgepresstes und mittels Spark-Plasma-Sintern hergestelltem $Ca_3Co_4O_9$ ergänzt [KEN'11, KEN'18]. Es zeigt sich, dass die effektive elektrische Leitfähigkeit im Bereich niedriger relativer Dichten zunächst mit zunehmender Dichte ansteigt. Bei nahezu dichten Prüfkörpern fächern sich die Datenpunkte (eigene Messung und Literaturdaten) allerdings auf. Je nach Herstellungsprozess und resultierender Textur werden für dichte $Ca_3Co_4O_9$-Keramiken Werte im Bereich von 90 S/cm bei geringer Textur (MRD = 4) durch Spark-Plasma-Sintern und 170 S/cm bei starker Textur (MRD = 22) durch Heißpressen erreicht [KEN'11, KEN'18].

Zwischen effektiver elektrischer Leitfähigkeit und der Textur (MRD) findet sich, wie in Abbildung 5-15b) gezeigt, keine Korrelation. Bei gleicher Textur führen hohe Dichten zu höheren elektrischen Leitfähigkeiten. Die eigenen Messungen weichen von den Literaturdaten ab.

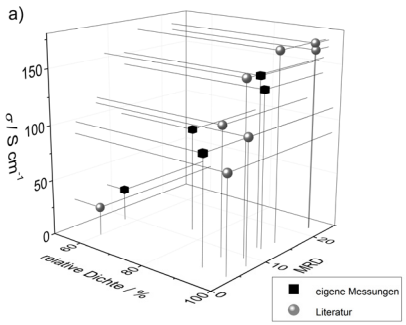

Abbildung 5-16:Abhängigkeit der effektiven elektrischen Leitfähigkeit von Dichte und Textur. Literaturdaten aus [KEN'11, KEN'18]. Die Messungen der Leitfähigkeiten erfolgten orthogonal zur Pressrichtung.

Werden Dichte, Textur und elektrische Leitfähigkeit in ein 3D-Diagramm eingetragen (Abbildung 5-16) zeigt sich ein kombinierter Zusammenhang. Sowohl bei den eigenen Messungen als auch bei den Literaturdaten führen starke Textur und hohe Sinterdichte zu hohen effektiven Leitfähigkeiten. Geringe Textur und geringe Sinterdichten gehen jedoch mit geringen effektiven elektrischen Leitfähigkeiten einher. Drucklos gesinterte Laminate zeigen trotz einer relativ hohen Textur (MRD = 9) aufgrund der geringen Dichte (57 %) nur eine geringe effektive elektrische Leitfähigkeit (29 S/cm). Es zeigt sich also, dass die effektive elektrische Leitfähigkeit sowohl von der Textur als auch von der Sinterdichte abhängt.

5.3.4 Einordnung der Leistungsdaten in die Literatur

In dieser Arbeit wurde undotiertes $Ca_3Co_4O_9$ mit verschiedenen Technologien hergestellt, wodurch sich unterschiedliche Mikrostrukturen ergeben. In Abbildung 5-17 sind die erreichten thermoelektrischen Eigenschaften bei 600 °C im Vergleich mit Literaturdaten dargestellt.

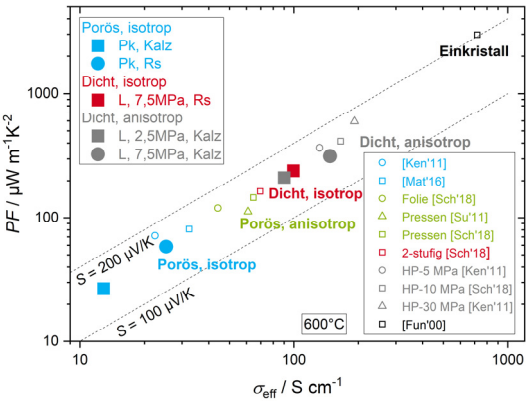

Abbildung 5-17: Zusammenfassende Darstellung der thermoelektrischen Eigenschaften (geschlossene Symbole) im Vergleich mit Literaturdaten (offene Symbole) im Ioffe-Diagramm. Die Literaturdaten sind ausführlicher in Abbildung 2-5 dargestellt. Die Messungen erfolgten orthogonal zur Pressrichtung. Die beiden gestrichelten Linien weisen eine Steigung von 1 gemäß $PF = S^2 \cdot \sigma$ auf.

Abbildung 5-17 zeigt, dass sich die Daten dieser Arbeit gut in den Trend der Literaturdaten einfügen. Abhängig von der Mikrostruktur (Porosität und Textur) verändern sich Leistungsfaktor und effektive elektrische Leitfähigkeit, der Seebeckkoeffizient bleibt nahezu unverändert. Die Mikrostruktur lässt sich dabei grob in vier Klassen unterteilen: Porös und isotrop (trockengepresste Prüfkörper), porös und anisotrop (foliengegossen), dicht und isotrop (druckunterstütztes Reaktionssintern oder zweistufiger Sintervorgang [SCH'18]) und dicht und anisotrop (druckunterstütztes Sintern oder Heißpresen [KEN'11]). Der Übergang zwischen den einzelnen Klassen ist fließend. Der Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und elektrischer Leitfähigkeit kann bspw. durch die Porosität und die Texturkennzahl MRD beschrieben werden (vgl. Abbildung 5-16).

Durch den geringen Pressdruck (30 MPa) beim Trockenpressen weisen die Prüfkörper aus kalziniertem Pulver nur eine sehr geringe relative Dichte von 50 % auf. Die relativen Dichten von in der Literatur vermessenen Proben (falls angegeben) liegen deutlich höher (≥60 %), da höhere Pressdrücke (100 MPa) verwendet wurden. Dadurch liegen die thermoelektrischen Kennwerte der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten trockengepressten Prüfkörper unterhalb der Literaturwerte. Die Kennwerte der druckunterstützt gesinterten Laminate stimmen gut mit den Literaturwerten für ähnliche Druckniveaus überein. Das Reaktionssintern führt zu einem isotropen Gefüge. Bei dichten Prüfkörpern sind bei ähnlicher Porosität die thermoelektrischen Eigenschaften in ab-Richtung geringer als bei texturierten Prüfkörpern. Bei geringer Dichte hat neben der Textur und der Porosität auch die Anzahl der Kontaktflächen zwischen den Körnern im Gefüge einen Einfluss auf die effektive elektrische Leitfähigkeit. Reaktionssintern erhöht die Sintertriebkraft und führt so bei ähnlicher Dichte im Anfangsstadium des Sinterns zu mehr Kontaktflächen und insgesamt einer höheren effektiven elektrischen Leitfähigkeit.

6 Calciummanganat: vom Pulver zur gesinterten Folie

Ziel der in diesem Kapitel dargestellten Forschung ist die Entwicklung eines bei 900 °C mit $Ca_3Co_4O_9$ co-sinterfähigen $CaMnO_3$ mit ausreichend hohen thermoelektrischen Eigenschaften. Dazu bedarf es einer Absenkung der Sintertemperatur um 350 K. Hierfür wurde zunächst in Kapitel 6.1 analog zum p-Typ der Einfluss der Pulversynthese auf die thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. In Kapitel 6.2 werden eine breite Palette unterschiedlicher Sinteradditive auf ihre Eignung zur Senkung der Sintertemperatur analysiert. Mit dem besten Sinteradditiv CuO werden in Kapitel 6.3 Laminate druckunterstützt bei 880 °C bis 950 °C gesintert. Die Ergebnisse von Kapitel 6.1 bis 6.3 werden in Kapitel 6.4 diskutiert und eingeordnet.

6.1 Einfluss der Pulversynthese

Wie bereits in Kapitel 2.2 gezeigt, unterscheiden sich die in der Literatur beschriebenen Pulversynthesen über die Mischoxidroute von $CaMnO_3$ je nach Autor stark. So variiert bspw. die Kalziniertemperatur von 850 °C [OHT'95] bis 1100 °C [LÖH'17] und die Kalzinierdauer von 4 h [SRI'15] bis 24 h [LEM'08]. Detailliert wurden die Literaturdaten von der Autorin in [BRE'18a] zusammengefasst. Da sich bei $Ca_3Co_4O_9$ ein großer Einfluss der Pulversynthese, insbesondere der Kalzinierzyklen, feststellen ließ, wird im folgenden Kapitel auch für $CaMnO_3$ eine Untersuchung des Einflusses der Kalzinierbedingungen auf die thermoelektrischen Eigenschaften durchgeführt. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt dabei auf der Kalziniertemperatur, der Anzahl der Kalzinierzyklen sowie dem Einfluss einer Feinvermahlung nach der Kalzinierung.

Tabelle 6-1: Übersicht zur Prüfkörperherstellung, SK steht für Splitterkorn, PKM für Planetenkugelmühle, fett geschriebene Parameter wurden im Versuchsplan variiert.

Pulversynthese				
Einwaage	**Mahlung**	**Kalzinierung**	**Zerkleinerung**	
50 Mol-% $MnCO_3$ 49 Mol-% $CaCO_3$	Attritor	**850 °C bis 1250 °C,** an Luft, 6 h	PKM: 15 min, 215 min^{-1}	
1 Mol-% $Sm(OH)_3$	0,75 h	**0 bis 2 Zyklen**	Attritor: **0,25 h oder 4 h**	
Prüfkörperherstellung				
Pressgranulat	**Pressen**		**Sintern**	**Zuschnitt**
SK, wässrig, <200µm	uniaxial, 30 MPa	Stab: 50 mm × 5 mm × 5 mm	1250°C, 2 h, an Luft	*PF*: 15 mm x 3 mm x 1 mm
	uniaxial, 30 MPa	Tablette: d = 25 mm, h = 1 mm	1 K/min: zwischen 850 °C und 950°C 5 K/min: restliches Profil	*κ*: 6 mm x 6 mm x 1 mm

In der vorliegenden Arbeit wird mit Sm-dotiertem $CaMnO_3$ gearbeitet, welches über Kalzinierung nach der Mischoxidroute nach Gleichung (41) hergestellt wurde.

$$0{,}98\ CaCO_3 + 0{,}02\ Sm(OH)_3 + MnCO_3 + 0{,}5\ O_2 \rightarrow Ca_{0{,}98}Sm_{0{,}02}MnO_3 + 2\ CO_2 \quad (41)$$

Die Prüfkörperherstellung ist in Tabelle 6-1 zusammengefasst und der Versuchsplan in Tabelle 6-2. Da in der Literatur Phasenumwandlungen im Bereich von 900 °C beschrieben sind [LEO'11], wurde zwischen 850 °C und 950 °C mit einer reduzierten Heiz- bzw. Kühlrate von 1 K/min gearbeitet. Teile der im Folgenden dargestellten Ergebnisse wurden von der Autorin bereits in [BRE'18a] und [BRE'22b] veröffentlicht.

Tabelle 6-2: Versuchsplan zur Pulversynthese mit Kalziniertemperatur (T_{kalz}), Zyklen, Mahldauer nach der Kalzinierung (t_{mahl}) und mittlere Partikelgröße (d_{50}) nach der Pulversynthese. Kalz… kalziniert, f…feinvermahlen, Rs…reaktionsgesintert.

No	T_{kalz} in °C	Zyklen	t_{mahl} in h	d_{50} in µm	
Kalz, 850°C, 1x	850	1	0,25	1,5	
Kalz, 850°C, 2x	850	2	0,25	1,5	
Kalz, 1050°C, 2x	1050	2	0,25	2,6	**mikroskalig**
Kalz, 1250°C, 1x	1250	1	0,25	2,1	
Rs	-	0	-	1,1	
Kalz, 1250°C, 1x, f	1250	1	4	0,1[31]	**submikron**

Wie in Tabelle 6-2 zusammengefasst, führen unterschiedliche Kalzinierbedingungen zu unterschiedlichen Partikelgrößen. Die Partikelgrößenerteilungskurven der Pulver sind bimodal mit einem Hauptpeak im Bereich des d_{50} und einem Nebenpeak bei etwa 0,2 µm. Ein höherer Energieeintrag während der Kalzinierung erhöht die mittlere Partikelgröße, wohingegen eine längere Mahldauer nach der Kalzinierung diese absenkt.

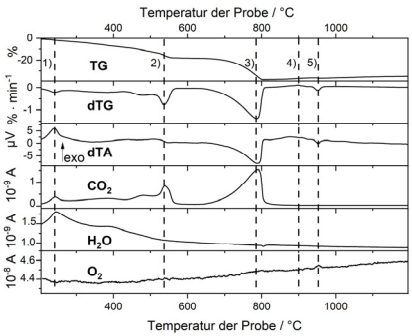

Abbildung 6-1: Thermische Analyse der $CaCO_3$, $MnCO_3$ und $Sm(OH)_3$ Pulvermischung mittels Thermogravimetrie (TG), Differentialthermogravimetrie (dTG), Differentialthermoalyse (dTA) und gekoppelter Massenspektroskopie. Lage der Hauptpeaks durch gestrichelte, nummerierte, senkrechte Linien gekennzeichnet. Die Abbildung wurde von der Autorin bereits in [BRE'18a] veröffentlicht.

[31] Für dieses Pulver wurde die Partikelgröße über den Kugeläquivalentdurchmesser ausgehend von der volumenspezifischen Oberfläche abgeschätzt, da es sich um Pulver im Submikronbereich handelt. Die übrigen Pulver wurden mittels Laserdiffraktion vermessen.

Die in Abbildung 6-1 gezeigte thermische Analyse weist fünf Hauptpeaks auf. Lokale Minima der dTG-Kurve stellen dabei Maxima des Masseverlustes dar. Der erste Masseverlustpeak von -3 Gew.-% hat sein Maximum bei 240 °C. Bei der exothermen Reaktion werden CO_2 und H_2O freigesetzt. Die Wasserabgabe setzt sich bis ungefähr 500 °C fort. Der zweite Peak mit -10 Gew.-% beginnt bei 430 °C und hat sein Maximum bei 540 °C, dabei wird ebenfalls CO_2 freigesetzt. Physikalisch gebundenes Wasser sollte bis ungefähr 100 °C verdampfen. Außerdem zersetzt sich $Sm(OH)_3$ ab 220 °C bis ungefähr 800 °C in Sm_2O_3 und H_2O [DUV'48]. Dies könnte die Abnahme des H_2O-Signals bis 500 °C erklären. Ab 185 °C beginnt die Zersetzung von $MnCO_3$ zu MnO_2 und CO_2 [SAB'86]. Außerdem bilden sich bis 550 °C Mn_2O_3 und CO_2 aus $MnCO_3$ und O_2 [BER'06]. Somit kann der erste Peak der Zersetzung von $Sm(OH)_3$, der Abgabe von physikalisch gebundenem Wasser und der beginnenden Zersetzung von $MnCO_3$ zugeordnet werden. Die Zersetzung des $MnCO_3$ setzt sich beim zweiten Peak fort. Der dritte endotherme Peak beginnt bei 720 °C (Maximum bei 790 °C) und geht mit einem Masseverlust von 20 Gew.-% durch CO_2-Abgabe einher. Damit stimmt er gut mit der Zersetzungstemperatur von $CaCO_3$ überein [DEA'99]. Zwischen 820 °C und 940 °C findet eine exotherme Massezunahme von 1,4 Gew.-% statt. Dies könnte auf eine Sauerstoffaufnahme aus der umgebenden Atmosphäre für die Bildung von $CaMnO_3$ zurückzuführen sein (vgl. Gleichung (41)). Ein letzter endothermer Masseverlustpeak durch O_2-Abgabe wurde bei 950 °C aufgezeichnet. Er könnte auf die Bildung von Sauerstoffleerstellen zurückzuführen sein, wie beispielsweise durch Reimann et al. beschrieben [REI'17b].

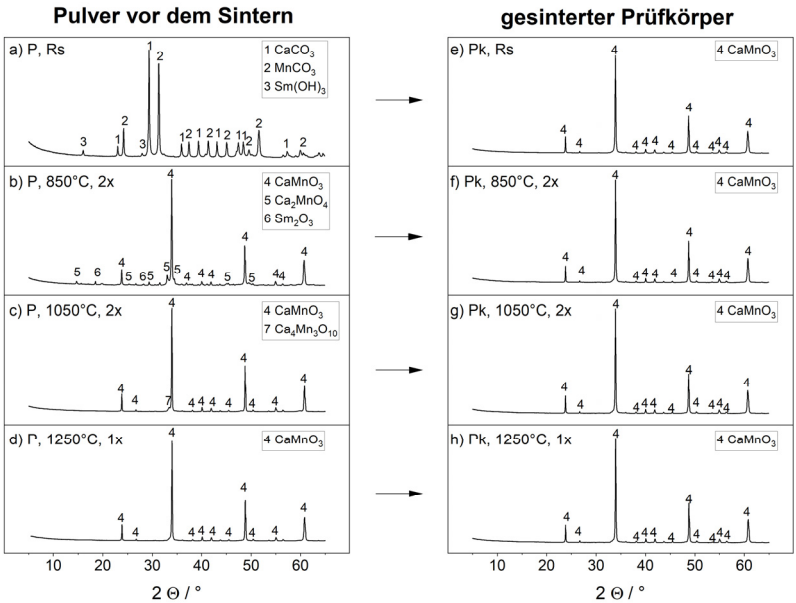

Abbildung 6-2: Pulver-XRD von Pulvern unterschiedlicher Synthesebedingungen vor dem Sintern (linke Seite a-d) und von den zugehörigen Prüfkörpern nach dem Sintern (rechte Seite e-h). Nomenklatur siehe Tabelle 6-2. Teile der Abbildung von der Autorin bereits in [BRE'18a] veröffentlicht.

Unterschiedliche Kalzinierbedingungen führen, wie in Abbildung 6-2a-d) dargestellt, zur Bildung verschiedener Phasen. Das unkalzinierte Pulver a) besteht aus den Rohstoffen $CaCO_3$ (PDF: 05 - 0586), $MnCO_3$ (PDF: 44 - 1472) und $Sm(OH)_3$ (PDF: 83 - 2036). Die zweimalige Kalzinierung bei 850 °C b) führt zur Bildung von $CaMnO_3$ (PDF: 89 - 0666) als Hauptphase und einer sekundären als Ca_2MnO_4 identifizierte Phase (PDF: 24 - 1194), außerdem finden sich Reste von Sm_2O_3 (PDF: 15 - 0813). Nach der zweimaligen Kalzinierung bei 1050 °C c) wurde $CaMnO_3$ als Hauptphase und $Ca_4Mn_3O_{10}$ (PDF: 89 - 0815) als Nebenphase identifiziert. Die Kalzinierung bei 1250 °C d) führt zu phasenreinem $CaMnO_3$. Wie in Abbildung 6-2e-h) gezeigt, führen alle Pulversynthesebedingungen nach dem Sintern bei 1250 °C zur Bildung von reinem $CaMnO_3$. Es konnten keine sekundären Phasen identifiziert werden.

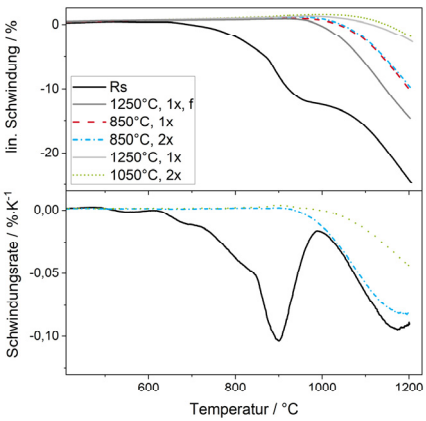

Abbildung 6-3: Einfluss der Pulversynthesebedingungen auf die lineare Schwindung uniaxial gepresster Prüfstäbe. Nomenklatur siehe Tabelle 6-2. Abbildung von der Autorin bereits in [BRE'18a] veröffentlicht.

Wie in Abbildung 6-3 gezeigt, schwinden die Prüfkörper aus unkalziniertem Pulver durch das Reaktionssintern mit Abstand am stärksten. Die Schwindung beginnt bei 630 °C und die zugehörige Schwindungsrate weist zwei Maxima bei 900 °C und 1175 °C auf (Maxima in der Schwindungsrate stellen hierbei Minima in der zugehörigen Schwindungsratenkurve dar). Bei 1200 °C wird eine lineare Endschwindung von 24 % erreicht. Die Schwindungsraten von Prüfkörpern aus kalziniertem Pulver weisen keine Maxima bis 1200°C auf, die maximale Rate zeigt sich immer bei der maximalen Messtemperatur von 1200 °C. Prüfkörper aus feinvermahlenem bei 1250 °C kalzinierte Pulver weisen die zweithöchste Schwindung auf. Diese beginnt bei 815 °C und beträgt 14,5 % bei 1200 °C. Bei mikroskaligem Pulver zeigen Prüfkörper aus Pulver, das bei niedrigerer Temperatur kalziniert wurde (850 °C gegenüber 1050 °C), eine höhere Endschwindung (10 % gegenüber 2 %) und einen früheren Schwindungsbeginn (945 °C gegenüber 1010 °C). Die Anzahl der Kalzinierzyklen hat keinen Einfluss auf das Schwindungsverhalten.

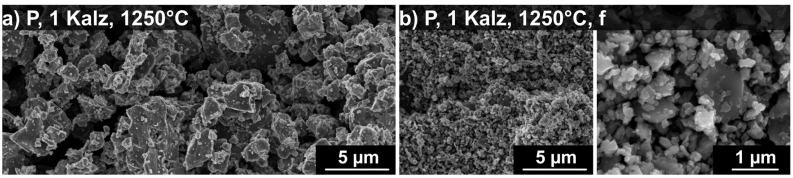

Abbildung 6-4: REM-Aufnahmen der bei 1250 °C kalzinierten Pulver mit anschließender a) 0,25 h Mahlung und b) 4 h Mahlung (InLense-Detektor).

Die Morphologie der kalzinierten Pulver ist in Abbildung 6-4 beispielhaft für a) mikroskaliges und b) Submikron-Pulver (Kalziniertemperatur: 1250 °C – vgl. Tabelle 6-2) dargestellt. Die gleiche Vergrößerung visualisiert die Partikelgrößenunterschiede sehr schön. Das in a) dargestellte mikroskalige Pulver besteht aus einer Fraktion grober Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 2,2 µm, auf denen feinere Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 0,2 µm anhaften. Die über die REM-Aufnahmen bestimmte Partikelgröße des mikroskaligem Pulvers liegt in einem ähnlichen Bereich wie die über die Laserdiffraktion bestimmte Partikelgröße. Die bimodale Verteilung scheint sich zu bestätigen. Höhere Vergrößerungen zeigen für das Pulver im Submikrometerbereich (b) eine ähnliche Verteilungsform. Auf großen Partikeln im Bereich von 600 nm sitzen kleinere Partikel im Bereich von 50 nm bis 100 nm auf. Der über die volumenspezifische Äquivalentdurchmesser liegt mit 0,1 µm in einem ähnlichen Bereich. Bei beiden Pulvern sind die Partikel isotrop und weisen deutliche Bruchflächen aufgrund des Mahlvorganges auf.

Neben der Partikelgröße beeinflusst die Dauer der Attritormahlung auch den ZrO_2-Gehalt der Pulver durch Abrieb der ZrO_2-Mahlperlen. Dieser beträgt nach 15 min Mahldauer 0,14 Gew.-% und nach 4 h Mahldauer 1,38 Gew.-% und verzehnfacht sich somit nahezu (Untersuchung mit µRFA).

In Abbildung 6-5a-c) sind drei Beispiele für Gefüge gesinterter Prüfkörper dargestellt. Für die Gefüge a) und b) bewegt sich die Korngröße nach dem Sintern zwischen d_{25} = 1,3 µm und d_{75} = 2,4 µm. Bei den mikroskaligen Pulvern beeinflusst die Kalzinierung die Korngröße nicht signifikant. Der in c) dargestellte Prüfkörper aus Pulver im Submikrometerbereich weist mit einem d_{50} = 1,3 µm ein etwas feinkörnigeres Gefüge auf. Je nach Pulversynthesebedingung unterscheiden sich die Porengröße und der Porenanteil im Gefüge sehr stark. Feinvermahlenes, kalziniertes Pulver führt zu einem sehr dichten Gefüge mit nur wenigen, einzelnen Poren (c). Bei reaktionsgesinterten Proben (a) beträgt die Porosität 18 % und die Porenflächen sind 1 µm² groß. Mehrere Poren bilden ein Porennetzwerk. Das Sintern von mikroskaligem kalziniertem Pulver führt zu hoher Porosität (25 %) und größeren Porenflächen (2 µm²).

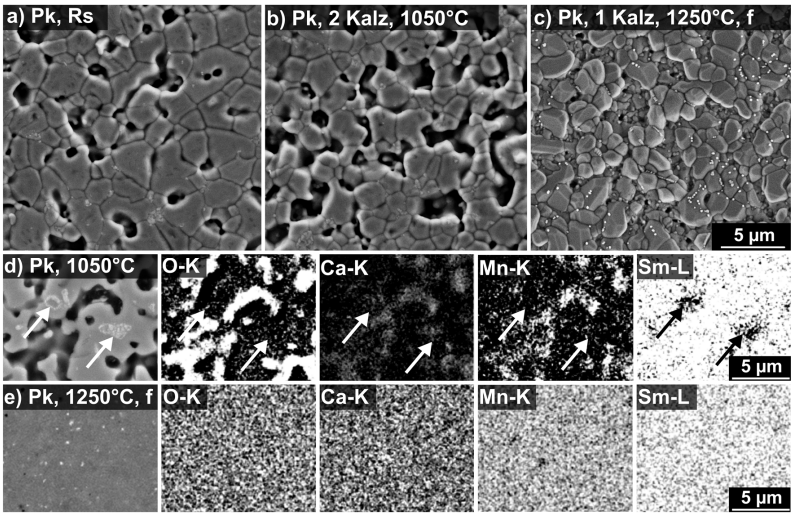

Abbildung 6-5: REM-Gefügeaufnahmen von Prüfkörpern aus unterschiedlichen Pulvern mit SE-Detektor von a-c) thermisch geätzten Oberflächen (1100°C, 30 min) und d-e) polierten Oberflächen mit zugehörigen EDS-Verteilungskarten. Pfeile markieren Sm-Agglomerationen. Nomenklatur siehe Tabelle 6-2. Teile der Abbildung von der Autorin bereits in [BRE'18a] veröffentlicht.

In Abbildung 6-5d) ist beispielhaft das Schliffbild einer polierten Oberfläche von einer Probe aus mikroskaligem Pulver dargestellt. Neben dunklen Poren und einer grauen Matrix, weist es hellgraue, ringförmige Bereiche auf. Diese sind mit Pfeilen markiert. Die graue Matrix enthält Ca, Mn, O und Sm (quantitative EDS-Analyse: 0,2 Mol-%). Es dürfte sich also um das dotierte $CaMnO_3$ handeln. Eine Dotierung mit 0,02 mol Sm sollte zu einem Sm-Anteil von 0,4 Mol-% führen. Tatsächlich wurde nur die Hälfte in der Matrix nachgewiesen, was auf eine reale Bildung von $Ca_{0,99}Sm_{0,01}MnO_3$ anstelle des $Ca_{0,98}Sm_{0,02}MnO_3$ hindeutet. Die hellgrauen Bereiche sind mit Sm angereichert (quantitative EDS-Analyse: (24±4) Mol-% Sm, (20±1) Mol-% Ca, (30±2) Mol-% Mn, (24±1) Mol-% O). Die ringförmigen Sm-Anreicherungen lassen sich auf die ehemaligen $Sm(OH)_3$ Partikel zurückführen. Inwieweit es sich bei diesen Anreicherungen um nichtreagiertes Sm_2O_3 oder höher dotiertes $Ca_{(1-x)}Sm_xMnO_3$ handelt, lässt sich aufgrund der Ausdehnung der Anregungsbirne bei der EDS-Analyse nicht abschließend klären. Die Inhomogenitäten finden sich bei allen untersuchten Prüfkörpern aus mikroskaligem Pulver mit unterschiedlicher Ausdehnung. Es zeigte sich, dass bei einer Kalziniertemperatur von 1250 °C die Flächenanteile der Inhomogenitäten deutlich abnehmen. Die dunkelgraue Matrix hat bei diesen Prüfkörpern einen Sm-Gehalt von (0,4±0,1) mol% und entspricht somit der eingestellten Dotierung. Wie in Abbildung 6-5e) gezeigt, weisen die feinvermahlenen Prüfkörper keine ringförmigen helleren Inhomogenitäten auf, stattdessen finden sich punktartige weiße Inhomogenitäten mit einem Durchmesser von ca. 0,1 µm. Diese weißen Inhomogenitäten sind ebenfalls Sm-reicher (1…2 Mol-%) als die umgebende Matrix (0,5±0,1) Mol-%. Löhnert et al. [LÖH'17] beschreibt solche Dotierungsanreicherungen ebenfalls bei der Pulversynthese von $CaMnO_3$ über

Festphasenreaktion. Es kann geschlussfolgert werden, dass geringe Kalzinierungstemperaturen (bis 1050 °C) nicht zur Bildung von $Ca_{0,98}Sm_{0,02}MnO_3$, sondern zur Bildung von geringer dotiertem Calciummanganaten wie bspw. $Ca_{0,99}Sm_{0,01}MnO_3$ führen. Überschüssiges Sm findet sich in ringförmigen Inhomogenitätsbereichen. Höhere Kalzinierungstemperaturen und Feinvermahlung erhöhen den Sm-Gehalt in der Matrix und führen wahrscheinlich zur Bildung der eingestellten Dotierung: $Ca_{0,98}Sm_{0,02}MnO_3$. Die Ausdehnung und Anzahl der Inhomogenitätsbereiche nimmt zeitgleich ab.

Relative Sinterdichte

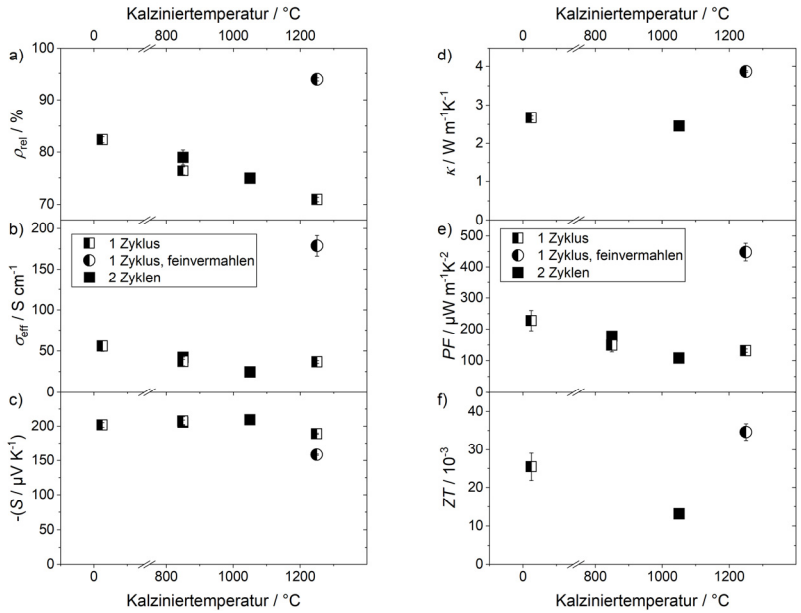

Abbildung 6-6: Einfluss der Pulversynthesebedingungen auf die Raumtemperatureigenschaften von $CaMnO_3$. Die Datenpunktfüllung gibt die Anzahl der Kalzinierzyklen an (halb – 1x, voll – 2x). Die Datenpunkte bei 25 °C Kalziniertemperatur stellen die reaktionsgesinterten Proben dar.

Abbildung 6-6a) zeigt die Abhängigkeit der relativen Dichte der gesinterten Prüfkörper von der Pulverherstellung. Es zeigt sich, dass die relative Dichte mit steigender Kalziniertemperatur abnimmt. Eine Ausnahme bilden hier die Prüfkörper aus feinvermahlenem Pulver (Kreissymbol) mit der höchsten relativen Dichte im Versuchsplan trotz höchster Kalziniertemperatur. Bei einer Kalziniertemperatur von 850 °C führen mehr Zyklen zu einer etwas höheren Sinterdichte. Dies ist allerdings nicht in einer höheren Schwindung (vgl. Abbildung 6-3), denn diese ist für beide Proben identisch, sondern in einer höheren Gründichte des doppelt kalzinierten Pulvers begründet. Hervorzuheben ist die im Vergleich mit den anderen Prüfkörpern aus mikroskaligem Pulver sehr hohe Dichte der reaktionsgesinterten Prüfkörper.

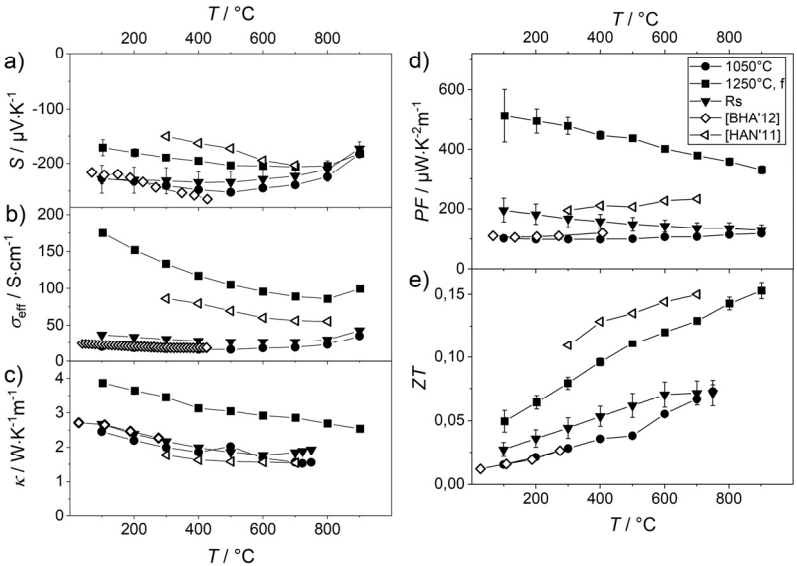

Abbildung 6-7: Einfluss der Pulversynthesebedingungen auf die thermoelektrischen Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen. Zum Vergleich Literaturdaten für Prüfkörper aus einem mikroskaligen Pulver [BHA'12] (T_{kalz} = 1200 °C, t_{kalz} = 20 h, 2x, T_{sinter} = 1200 °C für 20 h) und einem nanoskaligen Pulver [HAN'11] (chimie douce, T_{kalz} = 900 °C für 2h, T_{sinter} = 1200 °C für 10 h). Teile der Abbildung von der Autorin bereits in [BRE'18a] veröffentlicht.

Effektive elektrische Leitfähigkeit

Wie in Abbildung 6-6b) dargestellt, folgt die effektive elektrische Leitfähigkeit dem Trend der Sinterdichte. Mit steigender Kalziniertemperatur nimmt bei mikroskaligem Pulver die effektive elektrische Leitfähigkeit der Proben ab. Prüfkörper aus Pulver, das bei 1250 °C kalziniert wurde, erreichen allerdings trotz geringerer relativer Dichte ähnliche Leitfähigkeitswerte wie die Prüfkörper aus bei 850 °C kalziniertem Pulver. Im Vergleich mit dem anderen mikroskaligen Pulver führt Reaktionssintern zur höchsten effektiven elektrischen Leitfähigkeit (Faktor 1,6 höher als der Mittelwert der restlichen PK aus mikroskaligem Pulver). Durch eine Feinvermahlung kann eine deutliche Steigerung der effektiven elektrischen Leitfähigkeit um den Faktor 4,9 erreicht werden. Die Verwendung von Pulver im Submikrometerbereich führt mit Abstand zur höchsten effektiven elektrischen Leitfähigkeit im Versuchsplan. Die Anzahl der Kalzinierzyklen hat keinen signifikanten Einfluss auf die effektive elektrische Leitfähigkeit.

Für ausgewählte Probengruppen wurden, wie in Abbildung 6-7b) gezeigt, Hochtemperaturmessungen durchgeführt. Für alle Prüfkörper sinkt die Leitfähigkeit zunächst als Funktion der Temperatur und steigt dann wieder an. Das Minimum wird für die Prüfkörper mit geringer effektiver elektrischer Leitfähigkeit (RS und Kalz 1050°C) bei 500 °C erreicht, für Prüfkörper mit hoher effektiver elektrischer Leitfähigkeit (aus feinvermahlenem Pulver) jedoch erst bei 800 °C. Damit zeigen die Leitfähigkeiten der Proben bis zu den beschriebenen

Minima einen negativen Temperaturkoeffizienten über der Temperatur ($d\sigma/dT < 0$). Bei höheren Temperaturen oberhalb des Leitfähigkeitsminimums ist der Temperaturkoeffizienten ($d\sigma/dT > 0$) positiv. Solch ein Wechsel im Leitungsverhalten ist bereits für Nb-dotiertes [BOC'08] und Ta-dotiertes $CaMnO_3$ [LED'17], jedoch nicht für Sm-dotiertes $CaMnO_3$, beschrieben.

Die gemessenen effektiven elektrischen Leitfähigkeiten stimmen gut mit den Literaturwerten von $Ca_{0,98}Sm_{0,02}MnO_3$ überein. Dabei liegen die Werte von Prüfkörpern aus kalziniertem, mikroskaligem Pulver im Bereich der von Bhaskar et al. [BHA'12] publizierten Daten, welcher ebenfalls mit mikroskaligem Pulver arbeitete. Die Verwendung von Pulver im Submikronbereich erhöht die effektive elektrische Leitfähigkeit, wobei die hier gemessen Werte deutlich über den Literaturwerten von [HAN'11] liegen.

Seebeckkoeffizient

Bei der Verwendung von mikroskaligem Pulver haben die Kalziniertemperatur und auch die Wiederholungszyklen keinen signifikanten Einfluss auf den Seebeckkoeffizienten der Prüfkörper bei Raumtemperatur (vgl. Abbildung 6-6c). Eine Ausnahme bildet auch hier das bei 1250 °C kalzinierte Pulver. Für Prüfkörper aus diesem Pulver ist der Betrag des Seebeckkoeffizienten $|S|$ um 10 % niedriger. Eine Feinvermahlung des Pulvers senkt den Betrag des Seebeckkoeffizienten $|S|$ um 25 % verglichen mit den Prüfkörpern aus mikroskaligem Pulver (außer 1250 °C). Auch bei erhöhten Temperaturen (siehe Abbildung 6-7a) unterscheiden sich die Seebeckkoeffizienten zwischen Prüfkörpern aus unkalziniertem und mikroskaligem, kalziniertem Pulver nicht signifikant. Der Betrag des Seebeckkoeffizienten $|S|$ der Prüfkörper aus Pulver im Submikronbereich nähert sich mit steigender Temperatur den anderen Werten an. Oberhalb 700 °C ist der Unterschied zwischen den drei Proben nicht mehr signifikant. Alle ($S(T)$)-Kurven weisen ein Minimum auf. Bei den Prüfkörpern aus mikroskaligem Pulver liegt dieses bei 500 °C (-250 µV/K für eine Kalziniertemperatur von 1050 °C) und für Prüfkörper aus feinvermahlenem Pulver bei 700 °C (-206 µV/K). Auch die Literaturwerte zeigen eine deutliche Differenz zwischen Prüfkörpern aus Submikronpulver und Prüfkörpern, die aus mikroskaligem Pulver hergestellt sind [BHA'12] [HAN'11].

Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit wurde nur für ausgewählte Prüfkörper bestimmt (siehe Abbildung 6-6). Wie in Abbildung 6-7 gezeigt, sinkt die Wärmeleitfähigkeit bei allen Prüfkörpern als Funktion der Temperatur ungefähr im gleichen Maße. Prüfkörper aus mikroskaligem Pulver weisen neben der geringsten Dichte und geringsten elektrischen Leitfähigkeit auch die niedrigste Wärmeleitfähigkeit auf. Bei reaktionsgesinterten Proben ist die Wärmeleitfähigkeit etwas höher (+8 % bei Raumtemperatur). Die Prüfkörper mit der höchsten Dichte und höchsten elektrischen Leitfähigkeit zeigen auch die höchste Wärmeleitfähigkeit. Im Vergleich mit der elektrischen Leitfähigkeit ist die Zunahme allerdings weniger stark (Faktor 1,6).

Leistungsfaktor *PF*

Der Leistungsfaktor ergibt sich laut (11) aus $S^2 \cdot \sigma$. Da die Pulverherstellung kaum einen Einfluss auf den Seebeckkoeffizienten, aber einen großen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit hat, folgt der Leistungsfaktor dem Trend der elektrischen Leitfähigkeit (siehe Abbildung 6-6e). Bemerkenswert sind dabei die Leistungsfaktoren der Prüfkörper aus Pulver im Submikronbereich. Zum einen liegen die Leistungsfaktoren bei Raumtemperatur um den Faktor 3,2 höher als bei den Prüfkörpern aus mikroskaligem Pulver, zum anderen liegen die Leistungsfaktoren deutlich über den für Sm-dotierten publizierten Werte (siehe Referenzen in Abbildung 6-7). Ein PF = 510 µW/mK² bei 100 °C ist einer der höchsten für $CaMnO_3$ publizierten Werte. So erreichen Reimann et al. [REI'17b] für $Ca_{0,99}Gd_{0,01}Mn_{0,01}O_3$ 380 µW/mK² bei 300 °C, Song et al. [SON'18] 500 µW/mK² für $Ca_{0,98}Bi_{0,03}MnO_3$ und Nag et al. [Nag'20] 550 µW/mK² bei 950 °C für $Ca_{0,99}Dy_{0,005}Lu_{0,005}MnO_3$.

Gütefaktor *ZT*

Prüfkörper aus mikroskaligem, kalziniertem Pulver weisen im gesamtem Temperaturbereich den niedrigsten Gütefaktor auf (siehe Abbildung 6-7). Die Daten stimmen hierbei sehr gut mit den Referenzdaten [BHA'12] für mikroskaliges $Ca_{0,98}Sm_{0,02}MnO_3$ überein. Reaktionssintern erhöht den Gütefaktor, bei 100 °C liegt dieser um den Faktor 1,8 höher als für die Prüfkörper aus mikroskaligem Pulver. Bis zu einer Temperatur von 600 °C liegt die absolute Differenz im Gütefaktor zwischen den beiden Herstellungsvarianten zwischen 0,01 und 0,02. Bei 700 °C weisen beide Proben den gleichen Gütefaktor von 0,07 auf. Durch die Verwendung von kalziniertem Pulver im Submikronbereich kann der Gütefaktor bei 100 °C um den Faktor 3,2 erhöht werden. Mit steigender Messtemperatur steigt der Gütefaktor bis auf 0,153 bei 900 °C an. Die Referenz [HAN'11] aus Pulver im Submikonbereich erreicht durch die sehr geringe Wärmeleitfähigkeit etwas höhere Gütefaktoren. Nichtsdestotrotz liegen die Gütefaktoren der Prüfkörper aus Pulver im Submikonbereich im oberen Quartil der für $CaMnO_3$ publizierten Werte.

6.2 Sinteradditive

Durch die Verwendung von Sinteradditiven soll die Sintertemperatur des $Ca_{0,98}Sm_{0,02}MnO_3$ soweit abgesenkt werden, dass ein druckunterstütztes Co-Sintern von $Ca_{0,98}Sm_{0,02}MnO_3$ und $Ca_3Co_4O_9$ bei 900 °C möglich ist. Hierbei sollen die thermoelektrischen Eigenschaften des $Ca_{0,98}Sm_{0,02}MnO_3$ nach Möglichkeit aufrechterhalten werden. Auf Grundlage der Ergebnisse von Kapitel 6.1 wird mit feinvermahlenem, bei 1250 °C kalziniertem Pulver gearbeitet. Teile der im Folgenden dargestellten Ergebnisse wurden von der Autorin bereits in [BRE'22b] veröffentlicht.

6.2.1 Screening verschiedener Sinteradditive

Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, gibt es kaum Literatur zu Sinteradditiven für $Ca_{0,98}Sm_{0,02}MnO_3$. Aus diesem Grund wurde zunächst ein Screening von verschiedenen gängigen Sinteradditiven und Sinteradditivkombination durchgeführt. Hierfür wurde

$Ca_{0,98}Sm_{0,02}MnO_3$-Splitterkorn mit der jeweiligen Menge an Sinteradditiven im Taumelmischer vermischt (detaillierte Prüfkörperherstellung in Tabelle 6-3). Die Quellen zu den Additiven finden sich im Anhang in Tabelle 0-4. Die vielversprechendsten Kombinationen wurden anschließend klassisch über eine Zugabe der Additive während der Mischmahlung reproduziert und aus der so entstandenen Pulvermischung Prüfkörper für die Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften hergestellt.

Zugabevarianten der Sinteradditive

Die Zugabe der Sinteradditive wurde auf unterschiedliche Arten realisiert: Taumelmischer, Mischmahlung und Fällung. Eine Mischung von Splitterkorn der Funktionskeramik und Sinteradditiv mit dem Taumelmischer ist sehr zeit- und pulvereffizient (15 min, 5 g), birgt allerdings das Risiko einer ungenügenden Homogenisierung. Eine sehr gute Homogenisierung kann über die Zugabe der Sinteradditive während der Attritormahlung des Kalzinates erreicht werden. Dies wird auch als Mischmahlung bezeichnet. Für das hier verwendete Mahlsystem ist ein Pulveransatz von etwa 100 g erforderlich. Eine weitere Möglichkeit ist die Ummantelung (engl. coating) der Pulverpartikel mit bspw. dem Nitrat des Sinteradditives während der Splitterkornherstellung. Es handelt sich dabei um eine Fällungsreaktion.

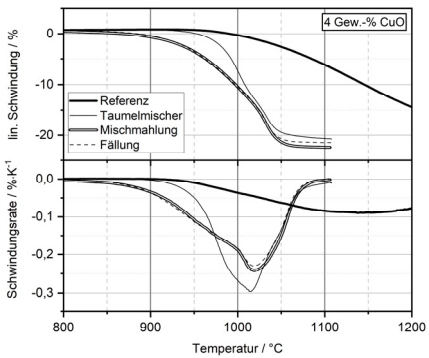

Abbildung 6-8: Lineare Schwindung und Schwindungsrate als Funktion der Temperatur für verschiedene Zugabevarianten von CuO zu $CaMnO_3$. Referenz ohne Sinteradditiv in grau.

In Abbildung 6-8 sind die Auswirkungen dieser drei Zugabevarianten auf die Schwindungskurven am Beispiel von 4 Gew.-% CuO dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass die Schwindungskurve der Mischmahlung und die Schwindungskurve der Ummantelung mit $Cu(NO_3)$ (Fällung) nahezu identisch sind. Beide Varianten führen zu einer homogenen Verteilung des Sinteradditives. Das Einbringen von CuO über den Taumelmischer führt zu einer geringeren Absenkung der Temperatur des Schwindungsbeginns und einer höheren Schwindungsrate. Die Endschwindung ist jedoch nur geringfügig niedriger. Auf Grundlage dieses Vergleiches sowie der Abwägung von Pulverbedarf und Vorbereitungszeit wurde das Einbringen der Sinteradditive mittels Taumelmischer für ein Screening unterschiedlicher Additive als beste Option gewertet. In Tabelle 6-3 ist die Prüfkörperherstellung für die Zugabevariante Taumelmischer zusammengefasst.

Tabelle 6-3: Übersicht zur Prüfkörperherstellung für das Screening von Sinteradditiven, SK steht für Splitterkorn, PKM für Planetenkugelmühle, fett geschriebene Parameter wurden im Versuchsplan variiert

Pulversynthese			
Einwaage	**Mahlung**	**Kalzinierung**	**Zerkleinerung**
50 Mol-% $MnCO_3$	Attritor	1250 °C, an Luft	PKM: 15 min, 215 min^{-1}
49 Mol-% $CaCO_3$	0,75 h	2 h	Attritor: 4 h
1 Mol-% $Sm(OH)_3$		1 Zyklus	

Prüfkörperherstellung				
Pressgranulat	**Mischen mit Sinteradditiven**		**Pressen**	**Sintern**
SK, wässrig, < 200µm	Taumelmischer 15 min	5 g $CaMnO_3$, SK **2 … 36 wt% Sinteradditive**	uniaxial, 60 MPa Stab: 18 mm × 5 mm × 5 mm	**900°C / 1100°C**, 2 h 1 K/min: 850 °C…950°C sonst 5 K/min

Screening bei 900 °C

Abbildung 6-9a) zeigt den Einfluss unterschiedlicher Sinteradditive auf die lineare Längenschwindung nach dem zweistündigen Sintern bei 900 °C (Quellen in Tabelle 0-4). Es fällt zunächst auf, dass die Schwindung der Referenz bei 900 °C minimal ist (1,1 %). Durch die Zugabe von Sinteradditiven kann die Schwindung zwar erhöht werden (3,5 % für B_2O_3), bleibt aber nach wie vor sehr gering. So beträgt die relative Dichte nur ca. 50 % und die Prüfkörper sind fragil.

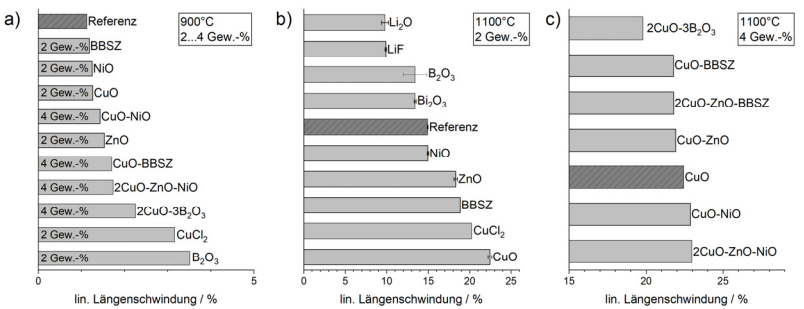

Abbildung 6-9: Einfluss unterschiedlicher Sinteradditive auf die lineare Längenschwindung nach dem Sintern a) bei 900 °C für 2 h und b-c) bei 1100 °C für 2h. b) für Zugabe von 2 Gew.-% eines Einkomponentensystems, c) für Zugabe von 4 Gew.-% eines Mehrkomponentensystems basierend auf CuO, 4 Gew-% CuO sind zum Vergleich als Quasireferenz angegeben. Teile der Abbildung wurden von der Autorin bereits in [BRE'22b] veröffentlicht.

Die beiden vielversprechendsten Kandidaten ($CuCl_2$ und B_2O_3) führen zu einer ungünstigen Gefügeentwicklung. Prüfkörper mit B_2O_3 weisen eine Blasenbildung auf und Prüfkörper mit $CuCl_2$ eine Kristallschicht an der Oberfläche.

Screening bei 1100 °C

Obgleich damit kein Co-Sintern mit $Ca_3Co_4O_9$ mehr möglich ist, wurden, um die Wirksamkeit verschiedener Sinteradditive auf das Schwindungsverhalten von $CaMnO_3$ zu prüfen, Prüfkörper mit 2 Gew.-% eines Sinteradditives (Einkomponentensystem) bei 1100 °C 2 h lang gesintert. Die jeweiligen Längenschwindungen sind in Abbildung 6-9b) dargestellt.

Eine signifikante Erhöhung der Schwindung konnte für die Zugabe von ZnO, BBSZ-Glas (Bi_2O_3-B_2O_3-SiO_2-ZnO), $CuCl_2$ oder CuO festgestellt werden. Prüfkörper mit $CuCl_2$ weisen allerdings, wie bei 900 °C beobachtet, eine ungewünschte Kristallschicht an der Oberfläche auf. Durch eine Zugabe von 2 Gew.-% CuO kann die relative Sinterdichte von 74 % auf 97 % erhöht werden. Anschließend wurde überprüft, ob sich durch eine Mehrkomponentenzugabe auf Basis von CuO die Schwindung noch weiter verstärken lässt. Dazu wurden je 4 Gew.-% verschiedener Gemische zugesetzt (siehe Abbildung 6-9c). Es zeigt sich, dass nur die Kombination von CuO-NiO und 2CuO-ZnO-NiO eine stärkere Wirkung als das reine CuO (4 Gew.-%) als Sinteradditiv besitzt. Die Verbesserung ist allerdings mit +0,8 % bzw. +0,9 % nur marginal.

Schwindungsverhalten

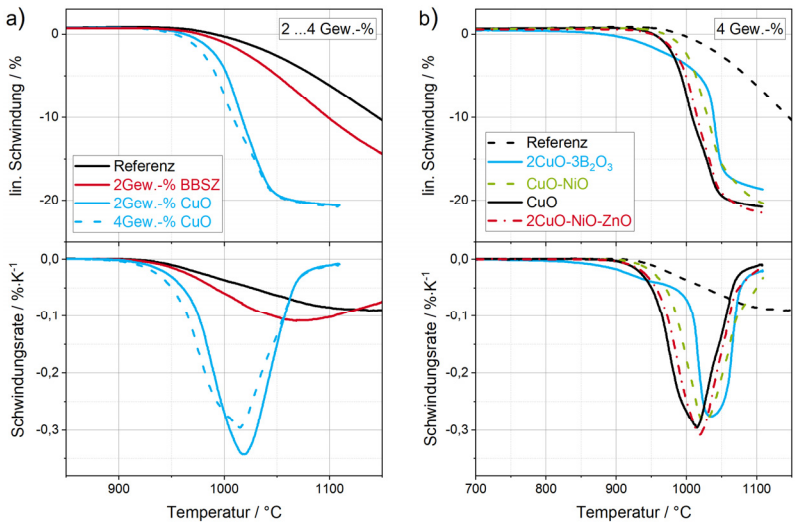

Abbildung 6-10: Lineare Schwindung und Schwindungsrate über der Temperatur für $CaMnO_3$ mit a) CuO und BBSZ und b) verschiedene Sinteradditivmischungen mit CuO.

Für ausgewählte Sinteradditive sind die zugehörigen Schwindungskurven in Abbildung 6-10 dargestellt. Eine Zugabe von BBSZ-Glas (a) verschiebt den Schwindungsbeginn nur unwesentlich zu niedrigeren Temperaturen, es werden allerdings eine höhere Schwindungsrate und ein Schwindungsratenmaximum bei niedrigeren Temperaturen erreicht (von 1136 °C für die Referenz zu 1068 °C für BBSZ-Glas). Die Zugabe von CuO erhöht die Schwin-

dungsrate deutlich und verschiebt das Schwindungsmaximum in den Bereich von 1015 °C. Ein höherer Anteil von CuO führt zu einem Schwindungsbeginn bei niedrigeren Temperaturen (896 °C für 2 % CuO gegenüber 887 °C für 4 % CuO) und einer etwas höheren Endschwindung (siehe Abbildung 6-10a). Insbesondere bei niedrigeren Temperaturen zwischen 950 °C und 1000 °C wird eine höhere Schwindung erzielt, die maximale Schwindungsrate ist etwas geringer. Versuche mit 8 Gew.-% CuO führten zu einer Versprödung der Prüfkörper, sodass keine Messungen möglich waren. Wie in Abbildung 6-10b) gezeigt, wirken sich CuO-NiO und 2CuO-NiO-ZnO vor allem im hohen Temperaturbereich zwischen 1050 °C und 1100 °C positiv auf die Schwindung aus. Die maximale Schwindungsrate liegt für beide Ansätze bei höheren Temperaturen als für reines CuO. Außerdem wird NiO als gesundheitsschädlicher im Vergleich mit CuO eingestuft (DNEL-Werte, Carl Roth). Für das angedachte Co-Sintern von $CaMnO_3$ und $Ca_3Co_4O_9$ im Bereich von 900 °C dürften die Ansätze mit NiO somit nicht zielführend sein. Interessant ist die Schwindungskurve der Zugabe von $2CuO\text{-}3B_2O_3$. Oberhalb von 1000 °C ist die Schwindung der Probe zwar geringer als bei der Zugabe von reinem CuO, bis 1000 °C weist die Mischung allerdings eine deutlich höhere Schwindung auf als die Proben mit den anderen Sinteradditiven.

Benetzungsverhalten und Wirkungsweise ausgewählter Sinteradditive

Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, lassen sich Sinteradditive grob in zwei Gruppen unterteilen: zum einen in niedrigschmelzende Additive und zum anderen in niedrigschmelzende Eutektika. Erstere sollten optimalerweise leicht unterhalb der gewünschten Sintertemperatur der Keramik schmelzen und diese gut benetzen. Bei Letzteren bildet das Sinteradditiv mit der Keramik ein niedrigschmelzendes Eutektikum. Die Anforderungen an dieses sind ähnlich wie die an niedrigschmelzende Additive. Zur Ermittlung der Schmelztemperatur der Additive und des Benetzungsverhaltens wurden Untersuchungen am Erhitzungsmikroskop durchgeführt. Hierfür liegt ein kleiner Würfel des Additivs auf einer gesinterten $CaMnO_3$ Keramik auf.

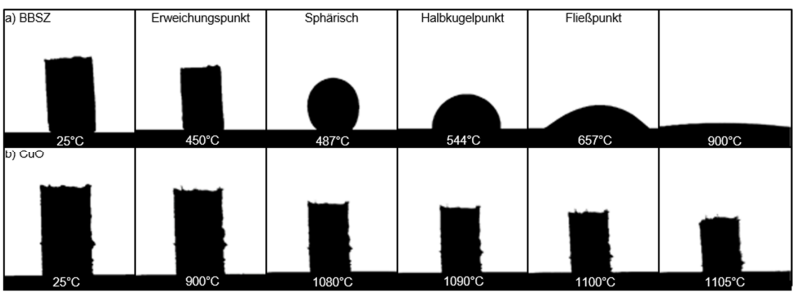

Abbildung 6-11: Benetzungsverhalten von a) BBSZ-Glas und b) CuO auf einer $CaMnO_3$-Unterlage. Die Abbildung wurde von der Autorin bereits in [BRE'22b] veröffentlicht.

Es zeigt sich, dass BBSZ-Glas bereits bei sehr niedrigen Temperaturen aufschmilzt (Abbildung 6-11a): Sphärisch bei 487 °C). Die sich bildende Schmelze benetzt die $CaMnO_3$-Unterlage sehr gut (Fließpunkt: 657 °C). Bei 900 °C spreitet die Schmelze über den Prüf-

körper. Es handelt sich also um ein niedrigschmelzendes Additiv mit guten Benetzungseigenschaften.

Bei reinem CuO tritt bis 1100 °C kein Schmelzpunkt auf. Stattdessen wird der CuO-Block zwischen 900 °C und 1080 °C deutlich kleiner und ab 1090 °C versinkt der CuO-Block in der $CaMnO_3$-Unterlage. Die Volumenabnahme kann auf die Umwandlung von CuO zu Cu_2O bei ca. 1000 °C (abhängig vom Sauerstoffpartialdruck) zurückgeführt werden [SCH'74]:

$$2\ CuO \rightarrow Cu_2O + 0{,}5\ O_2 \tag{42}$$

Das Einsinken des Blocks ab 1090 °C deutet auf die Bildung einer eutektischen Schmelze hin. In der Literatur findet sich kein ternäres Phasensystem CaO-MnO-CuO, allerdings binäre Phasensysteme der Randsysteme CaO-CuO [ROT'91] und MnO-CuO [DRI'67]. Ersteres zeigt ein Eutektikum bei 1012 °C (0,8 CuO), letzteres eines bei 1060 °C (0,93 CuO). Damit kann von einer ungefähren Zusammensetzung des Eutektikums von 15 Mol-% $CaMnO_3$ und 85 Mol-% CuO ausgegangen werden (siehe Phasendiagramm im Anhang, Abbildung 0-2). An dieser Mischung wurden eine thermische Analyse und eine Untersuchung am Erhitzungsmikroskop durchgeführt (siehe Anhang, Abbildung 0-3 und Abbildung 0-4), um den Schmelzpunkt zu bestimmen. Die thermische Analyse weist 4 bis 5 Peaks im Temperaturbereich zwischen 1000 °C und 1100 °C auf, zusätzlich tritt ein Masseverlust auf. Die genaue Zuordnung der einzelnen Peaks ist sehr schwierig, da CuO wie in der Literatur beschrieben mit dem Platintiegel reagiert und sich CuO je nach Sauerstoffpartialdruck zwischen 1000 °C und 1100 °C in mehreren Schritten zu Cu_2O reduziert [WOL'19]. Eine bessere Aussage liefert die Untersuchung am Erhitzungsmikroskop. Die Erweichungstemperatur der Mischung liegt dabei zwischen 1020 °C und 1040 °C und bei um die 1060 °C zeigt sich ein deutliches Aufschmelzen der Probe (zwei Wiederholungsmessungen).

6.2.2 CuO als Sinteradditiv für $CaMnO_3$

Tabelle 6-4: Übersicht zur Prüfkörperherstellung, SK steht für Splitterkorn, PKM für Planetenkugelmühle, fett geschriebene Parameter wurden im Versuchsplan variiert

Pulversynthese			
Einwaage	**Mahlung**	**Kalzinierung**	**Zerkleinerung**
50 Mol-% $MnCO_3$	Attritor	1250 °C, an Luft	PKM: 15 min, 215 min^{-1}
49 Mol-% $CaCO_3$	0,75 h	2 h	
1 Mol-% $Sm(OH)_3$		1 Zyklus	
Prüfkörperherstellung			
Mischmahlung	**Pressgranulat**	**Pressen**	**Sintern**
Attritor, 4h	SK, wässrig,	uniaxial, 60 MPa	**950°C … 1300°C,** 2 h
100 g $CaMnO_3$	< 200µm	Stab: 50 mm × 5 mm × 5 mm	1 K/min: 850…950°C
0 g oder 4 g CuO		Tablette: d = 25 mm, h = 1 mm	5 K/min: Rest

Das Screening der Sinteradditive zeigt, dass CuO eines der vielversprechendsten Sinteradditive für $CaMnO_3$ ist. Im Folgenden wird der Einfluss von 4 Gew.-% CuO auf die Mikro-

struktur, die physikalischen und thermoelektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Sintertemperatur untersucht. Die Prüfkörperherstellung ist in Tabelle 6-4 zusammengefasst. Die Sintertemperatur wurde zwischen 950 °C und 1300 °C in 50 K Schritten variiert.

Mikrostruktur

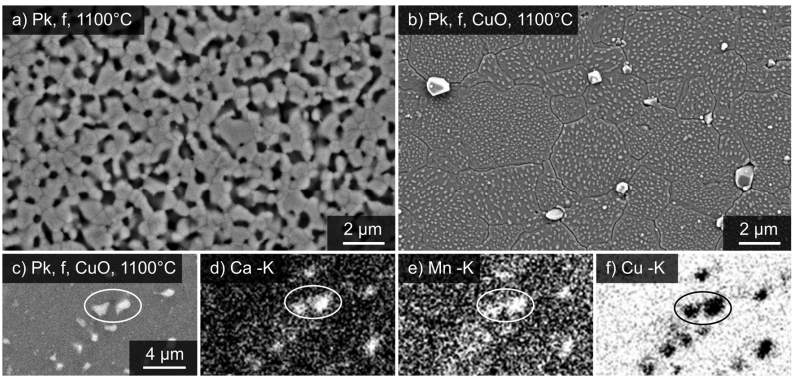

Abbildung 6-12: REM-Gefügeaufnahmen von a-b) thermisch geätzten Oberflächen (1000°C, 15 min) von Prüfkörpern (gesintert bei 1100°C) aus feinvermahlenem Pulver a) ohne CuO-Zugabe und b) mit 4 Gew.-% CuO, und von c) einer polierten Oberfläche eines Prüfkörpers mit 4 Gew.-% CuO und d)-f) die zugehörigen EDS-Verteilungskarten. Eine Cu-reiche Stelle ist exemplarisch mit einer Ellipse markiert. Alle Aufnahmen mit SE-Detektor. Teile der Abbildung wurden von der Autorin bereits in [BRE'22b] veröffentlicht.

Das Gefüge (siehe Abbildung 6-12b) der bei 1100 °C gesinterten Probe mit CuO (feinvermahlen) ist nahezu dicht. Die Körner haben einen mittleren Durchmesser von (2,1±0,9) µm. In einem Teil der Zwickel befinden sich hellere Körner mit einem mittleren Durchmesser von (0,5±0,2) µm. Laut EDS-Punktanalyse sind diese Cu-reich. Die Oberfläche ist nicht völlig plan sondern mit einer Art „Gries“ überzogen. Auf Grund ihrer sehr geringen Ausdehnung (unter 100 nm) ist eine EDS-Analyse dieser „Grieskörner“ nicht möglich. Die Verteilung des CuO im Gefüge wurde mittels EDS-Verteilungskarten untersucht, wie in Abbildung 6-12d-f) dargestellt. CuO findet sich demnach in klar umgrenzten Ausscheidungen im Gefüge. In der dunkelgrauen Matrix findet sich laut EDS-Analyse nahezu kein CuO, demnach gibt es wahrscheinlich keine Vermischung von CuO und $CaMnO_3$.

Die Zugabe von CuO führt also zu einem dichten Gefüge. Die Mikrostruktur ist im Vergleich zu dichten Prüfkörpern aus feinvermahlenem Pulver (vgl. Abbildung 6-5c und Abbildung 6-12a) vergröbert. CuO findet sich in den Zwickeln der Mikrostruktur wieder, es findet wahrscheinlich keine Vermischung von CuO und $CaMnO_3$ statt. Dies spricht für die Ausbildung einer eutektischen Schmelze während des Sinterns [GER'09].

Relative Sinterdichte

Der Einfluss von CuO und Sintertemperatur auf die relative Dichte ist in Abbildung 6-13a) gezeigt. Durch die Zugabe von CuO können relative Dichten im Bereich von 94,6 % bis 98,3 % bereits bei einer Sintertemperatur von 1050 °C bzw. 1100 °C erreicht werden. Bei

den Referenzprüfkörpern ohne CuO ist für eine Sinterdichte von 95,6 % eine Sintertemperatur von 1300 °C nötig. Dies entspricht einer Senkung der Sintertemperatur durch die Zugabe von CuO von 200 K bis 250 K.

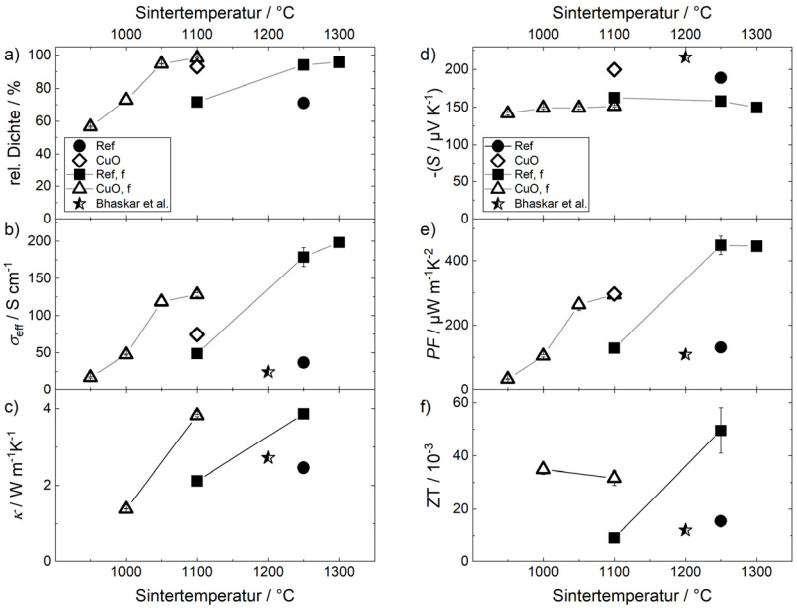

Abbildung 6-13: Einfluss einer Zugabe von 4 Gew.-% CuO auf Prüfkörper aus mikroskaligem bzw. aus submikroskaligem (f) Pulver auf die Eigenschaften bei Raumtemperatur. Die Abszisse zeigt die Sintertemperatur der Prüfkörper. Zum Vergleich sind Literaturwerte für Prüfkörper aus mikroskaligem Pulver angegeben [BHA'12]. Teile der Abbildung wurden von der Autorin bereits in [BRE'22b] veröffentlicht.

Mit sinkender Sintertemperatur sinkt die relative Dichte für die unterschiedlichen Versätze. Der Prüfkörper aus feinvermahlenem Pulver mit CuO zeigt bei einer Sintertemperatur von 1000 °C annähernd dieselbe Sinterdichte wie ein Prüfkörper aus mikroskaligem Pulver, der bei 1250 °C gesintert wurde.

Elektrische und thermische Leitfähigkeit

Abbildung 6-13b) und Abbildung 6-14b) zeigen den Einfluss von CuO auf die effektive elektrische Leitfähigkeit. Durch die Zugabe von CuO verringert sich die effektive elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur im Vergleich zur Referenz (ebenfalls feinvermahlen, beide mit grauen Datenpunkten) deutlich, trotz ähnlicher relativer Sinterdichte. Dieser Effekt zeigt sich auch bei höheren Messtemperaturen (siehe Abbildung 6-14b). Im Vergleich mit Literaturwerten liegen die effektiven elektrischen Leitfähigkeiten der Prüfkörper mit CuO trotz geringerer Sintertemperatur im dritten Quartil (vgl. Abbildung 2-7, S. 12 beste 25 % der Literaturwerte). Es kann vermutet werden, dass die geringere Leitfähigkeit durch

die Segregation von CuO in den Zwickeln hervorgerufen wird. Dies wird im Diskussionsteil (6.4) näher untersucht.

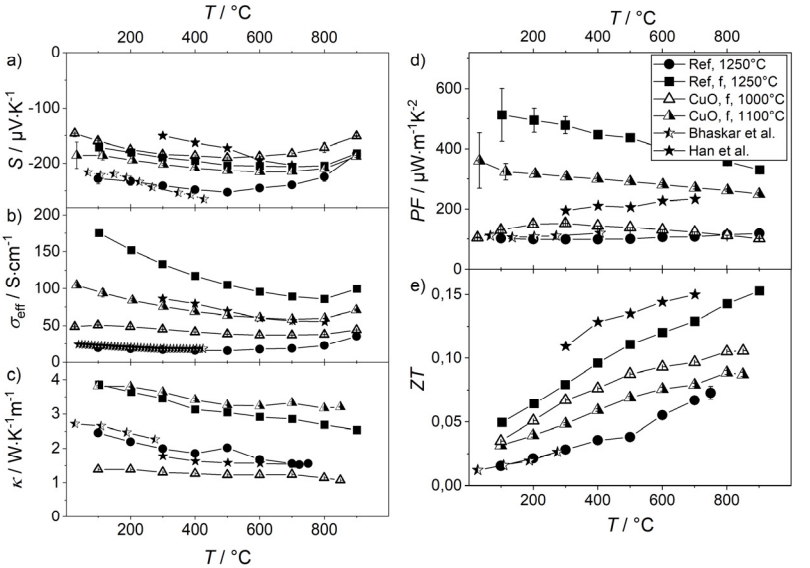

Abbildung 6-14: Thermoelektrische Eigenschaften als Funktion der Temperatur für Prüfkörper ohne CuO (T_{sinter} = 1250 °C) und mit 4 Gew.-% CuO (T_{sinter} = 1000 °C bzw. 1100 °C). Literaturwerte ohne CuO für Sm-dotiertes $CaMnO_3$ von Han et al. [HAN'11] (Submikronpulver, T_{sinter} = 1200 °C) und Bhaskar et al. [BHA'12] (mikroskaliges Pulver, T_{sinter} = 1200 °C). Teile der Abbildung wurden von der Autorin bereits in [BRE'22b] veröffentlicht.

Wie in Abbildung 6-13c) und Abbildung 6-14c) gezeigt, beeinflusst die Zugabe von CuO die Wärmeleitfähigkeit bei ähnlicher Dichte und ähnlicher Mikrostruktur kaum (dicht gesinterte Prüfkörper aus feinvermahlenem Pulver, ohne und mit CuO – „Ref, f, 1250 °C“ und „CuO, f, 1100 °C“). Anders verhält sich der bei 1000 °C gesinterte Prüfkörper mit CuO. Dieser weist eine besonders niedrige Wärmeleitfähigkeit auf. Diese ist auch niedriger als für die Referenzprüfstäbe mit ähnlicher Sinterdichte („Ref, 1250 °C“ und „Ref, f, 1100 °C“).

Seebeckkoeffizient

Im Gegensatz zur Partikelgröße (siehe Kapitel 6.1) hat eine CuO-Zugabe keinen Einfluss auf den Seebeckkoeffizienten (siehe Abbildung 6-13c) und Abbildung 6-14a). Auch die Sintertemperatur hat keinen Einfluss auf den Seebeckkoeffizienten.

Leistungsfaktor und Gütefaktor

Aufgrund der geringeren effektiven elektrischen Leitfähigkeit erreichen die Prüfkörper mit CuO-Zugabe bei ähnlicher Sinterdichte einen etwas niedrigeren Leistungsfaktor (siehe Abbildung 6-13e). Bei einer Sintertemperatur von 1100 °C liegt der Leistungsfaktor für Prüfkörper mit CuO allerdings immer noch deutlich über den Literaturwerten [BHA'12, HAN'11] für Sm-dotiertes $CaMnO_3$, die zudem bei einer um 100 K höheren Temperatur

gesintert wurden. Auch im allgemeinen Vergleich mit Literaturwerten für verschiedendotiertes $CaMnO_3$ sind Werte von (361±90) µW/mK sehr gut (vgl. Abbildung 2-7, S. 12 beste 10 %). Da bei der Verwendung von mikroskaligem Pulver die Zugabe von CuO trotz 150 K niedrigerer Sintertemperatur zu einer höheren Sinterdichte führt als bei der Referenz („Ref, 1250 °C"), liegt hier sogar der Leistungsfaktor höher als für die Prüfkörper ohne CuO. Prüfkörper aus feinvermahlenem $CaMnO_3$ mit CuO erreichen bei einer Sintertemperatur von 1000 °C ähnliche Leistungsfaktoren wie die bei 1250 °C gesinterte Referenz aus mikroskaligem Pulver. Eine weitere Absenkung der Sintertemperatur verringert den Leistungsfaktor auf unter 100 µW/mK².

Abschließend sind in Abbildung 6-13f) und Abbildung 6-14e) die Gütefaktoren in Abhängigkeit von CuO-Zugabe und Sintertemperatur dargestellt. Die bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten Prüfkörper mit CuO erreichen beide bei 750 °C einen Gütefaktor im Bereich von 0,1. Aufgrund der Kombination von sehr niedriger Wärmeleitfähigkeit und moderatem Leistungsfaktor, zeigen die bei 1000 °C gesinterten Prüfkörper nach der „Ref, f, 1250 °C" den höchsten Gütefaktor. Trotz der sehr geringen Sintertemperatur von 1000 °C ist das Material also konkurrenzfähig.

6.3 Folie und druckunterstütztes Sintern

Basierend auf den Ergebnissen der Kapitel 6.1 und 6.2 wird für das Foliengießen und das anschließende druckunterstützte Sintern feinvermahlenes $CaMnO_3$ und 4 Gew.-% CuO als Sinteradditiv verwendet. Im folgenden Kapitel wird das Verhalten beim Foliengießen und die Wirksamkeit von Druck als zusätzliche Sinterkraft untersucht (die Prüfkörperherstellung ist in Tabelle 6-5 zusammengefasst).

Tabelle 6-5: Übersicht zur Prüfkörperherstellung. PKM steht für Planetenkugelmühle, fett geschriebene Parameter wurden im Versuchsplan variiert.

Pulversynthese					
Einwaage	**Mahlung**	**Kalzinierung**	**Zerkleinerung**	**Mahlung**	
50 Mol-% $MnCO_3$	Attritor	1250 °C	PKM	Attritor, 4h	
49 Mol-% $CaCO_3$	0,75 h,	2 h	15 min,	100 g $CaMnO_3$	
1 Mol-% $Sm(OH)_3$	800 min^{-1}	1 Zyklus	215 min^{-1}	4 g CuO	
Foliengießen	**Prüfkörperherstellung**				
Schlicker	**Folienguss**	**Stanzen**	**Laminieren**	**Sintern**	**Zuschnitt**
Rezeptur nach Formel (22)(23)	95 mm Breite 0,4 m/min	70 mm × 70 mm	20 MPa, 20 min, 70 °C	**880°C bis 950 C**, an Luft	*PF*: 15 mm × 3 mm
Rollieren: 20 h, Entlüften: 15 min	Vorrakel: 400…450 µm Gießrakel: 300 µm		ZrO_2-Opferfolie	7,5 MPa, 2 h	*κ*: 50 mm × 50 mm

Durch die sehr geringe Partikelgröße besitzt das feinvermahlene $CaMnO_3$-Pulver eine wesentlich größere spezifische Oberfläche mit (61±6) m^2/cm^3 als das $Ca_3Co_4O_9$-Pulver mit (15±2) m^2/cm^3. Bei beiden Pulvern beträgt die Standardabweichung der spezifischen Ober-

fläche ungefähr 10 % des Mittelwertes. Der Mindestanteil an Binder-Weichmacherlösung und Lösungsmittel wurde anhand der Gleichungen (22) und (23), S. 29 für die jeweilige spezifische Oberfläche der Pulver berechnet. Da es sich bei $CaMnO_3$ um annähernd isomorphe Partikel handelt, musste für die Folien mit 95 mm Breite keine Nachdosierung erfolgen (vgl. Abbildung 4-1). Die gegossenen Folien haben eine Dicke von (66±6) µm. Durch den höheren Lösemittelanteil im Vergleich zu den $Ca_3Co_4O_9$-Folien ergibt sich trotz höherer Viskosität und ähnlicher Rakelhöhe eine geringere Foliendicke. Die Folien haben einen Organikgehalt von ca. 15 Gew.-% (Masseverlust beim Aufheizen auf 450 °C) und sind relativ spröde. Wird ein breiterer Gießkasten (150 mm Breite) verwendet, muss der Binder-Weichmachergehalt des Schlickers um 4 Gew.-% erhöht werden, da es sonst zu Trocknungsrissen in der Folie kommt (sogenannte „Krähenfüße“) [MIS'00, S. 169f]. Die Gründichte der Laminate beträgt zwischen 49 % und 52 % und liegt damit deutlich über der Gründichte der uniaxial gepressten Stäbe aus dem gleichen Pulver (47 % bei 60 MPa).

Zur Unterbindung einer Reaktion von $CaMnO_3$ mit der Setterplatte (SiC) beim druckunterstützten Sintern wird beim Laminieren der Einzelfolien an der Ober- und Unterseite des Laminates Opferfolie aus ZrO_2 aufgebracht. Die Opferfolie hat einen großen Einfluss auf die Abkühlspannung im Multilayer, die zu unterschiedlichen Versagensbildern am gesinterten Multilayer führen. Der genaue Zusammenhang wird in Kapitel 7.2 näher beschrieben. Die im Folgenden beschriebenen physikalischen und thermoelektrischen Eigenschaften wurden an Teilstücken der druckgesinterten Laminate bestimmt.

Mikrostruktur und relative Sinterdichte

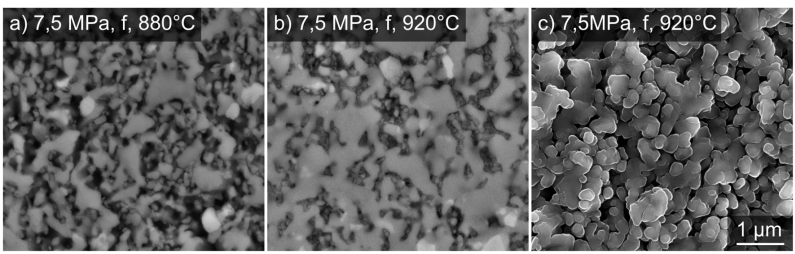

Abbildung 6-15: Gefügeaufnahmen von druckgesinterten Laminaten aus Submikronpulver mit 4 Gew.-% CuO. Gesintert bei a) 880 °C und b-c) 920 °C. a-b) Anschliffe mit SE-Detektor und c) Bruchfläche mit InLense-Detektor.

Das druckunterstützte Sintern (7,5 MPa) von Laminaten aus Pulvern im Submikronbereich mit CuO als Sinteradditiv führt bei Sintertemperaturen zwischen 880 °C und 920 °C zu einer Sinterhalsbildung zwischen den Partikeln (d = (220±70) nm) wie in Abbildung 6-15c) dargestellt. Es wird demzufolge nur das erste Sinterstadium erreicht [MIE'18]. Abbildung 6-15a-b) zeigt, dass mit zunehmender Sintertemperatur die Porosität (Porenkanäle) abnimmt. Analog zu den in Abbildung 6-12 gezeigten Schliffbildern handelt es sich auch hier bei den weißen Segregationen in Abbildung 6-15a-b) um CuO (EDS-Punktanalyse). In Abbildung 6-16a) wird die relative Sinterdichte als Funktion der Sintertemperatur für verschiedene Versuchsreihen dargestellt. Durch das druckunterstützte Sintern kann bei einer

Sintertemperatur von 920 °C eine etwa gleich hohe Sinterdichte erreicht werden wie für das gleiche Pulver drucklos bei 1000 °C (72 %). Ohne Sinteradditive und druckunterstütztes Sintern werden 1100 °C als Sintertemperatur benötigt, um eine ähnliche Verdichtung zu erreichen. Ein Vergleich der bei 950 °C druckgesinterten Probe mit einer aus demselben Pulver drucklos gesinterten Probe bei 950 °C zeigt, dass das druckunterstützte Sintern zu einer Sinterdichte von 83 % führt und das drucklose Sintern nur zu einer Sinterdichte von 57 %. Durch das druckunterstützte Sintern können die Sintertemperatur also um weitere 80 K gesenkt bzw. bei gleicher Sintertemperatur die Sinterdichte um 25 % erhöht werden.

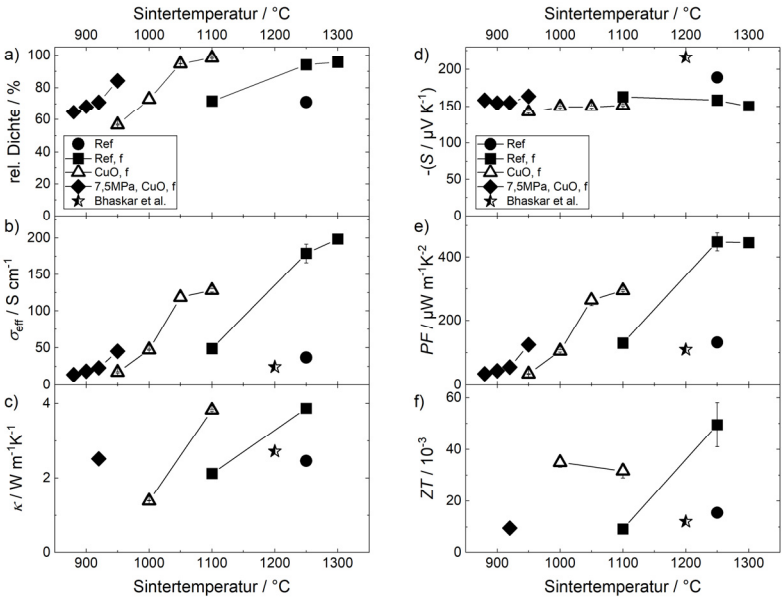

Abbildung 6-16: Einfluss des druckunterstützten Sinterns bei unterschiedlicher Sintertemperatur auf die physikalischen und thermoelektrischen Eigenschaften bei Raumtemperatur. Zum Vergleich sind einige Datenpunkte aus Kapitel 6.2.2 sowie Literaturwerte [BHA'12] angegeben. Teile der Abbildung wurden von der Autorin bereits in [BRE'22b] veröffentlicht.

Elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit

Durch das druckunterstützte Sintern kann bei gleicher Pulverzusammensetzung die Sintertemperatur um 50 K gesenkt werden, während die effektive elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur auf gleichem Niveau bleibt (siehe Abbildung 6-16b). Ein bei 920 °C druckgesintertes Laminat weist über den gesamten Messtemperaturbereich höhere effektive elektrische Leitfähigkeiten auf als die bei 1250 °C drucklos gesinterte Referenz aus mikroskaligem Pulver (vgl. Abbildung 6-17b). Dies zeigt, dass der Ansatz von einer Kombination von Sinteradditiven, Submikonpulver und druckunterstütztem Sintern zu einem durchaus konkurrenzfähigem n-typ Material führt. Die Wärmeleitfähigkeit des druckgesinterten Laminates liegt etwas höher als bei Prüfkörpern mit einer ähnlichen Sinterdichte („CuO, f, 1000 °C“ und „Ref, 1250 °C“) wie in Abbildung 6-16c) und Abbildung 6-17c) gezeigt.

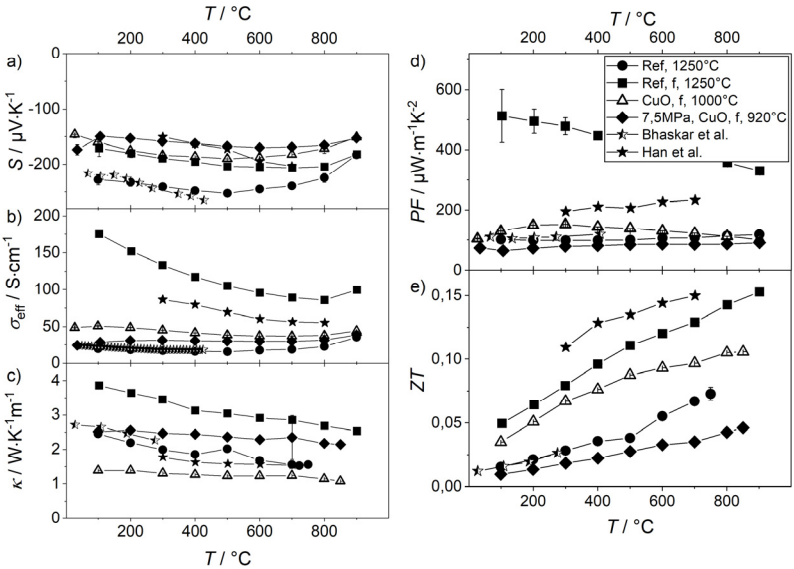

Abbildung 6-17: Einfluss des druckunterstützten Sinterns bei 920 °C auf die thermoelektrischen Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen. Zum Vergleich sind einige Messreihen aus Kapitel 6.2.2, sowie die Literaturwerte für Sm-dotiertes $CaMnO_3$ von Han et al. (Submikronpulver, T_{sinter} = 1200 °C) [HAN'11] und Bhaskar et al. (mikroskaliges Pulver, T_{sinter} = 1200 °C) [BHA'12] angegeben. Teile der Abbildung wurden von der Autorin bereits in [BRE'22b] veröffentlicht.

Seebeckkoeffizient

Die druckgesinterten Laminate weisen ähnlich hohe Seebeckkoeffzienten wie die anderen Prüfkörper aus Submikronpulver auf (siehe Abbildung 6-16d). Es lässt sich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Sintertemperatur und Seebeckkoeffizient feststellen.

Leistungsfaktor und Gütefaktor

Der Leistungsfaktor bei Raumtemperatur des bei 950 °C druckgesinterten Laminates liegt mit 124 µW/mK² im selben Bereich wie bspw. für die bei 1000 °C drucklos gesinterten Proben aus dem gleichen Pulver oder für die bei 1250 °C gesinterte Referenz (vgl. Abbildung 6-16e). Die bei 920 °C druckgesinterte Probe erreicht allerdings im gesamten Messbereich nicht mehr die Leistungsfaktoren der Vergleichsproben, liegt aber immer noch in einem ähnlichen Bereich wie bspw. „Ref, 1250 °C“, wie in Abbildung 6-17e) gezeigt.

Durch die im Vergleich zu Proben mit ähnlicher Dichte und ähnlicher elektrischer Leitfähigkeit höhere Wärmeleitfähigkeit des bei 920 °C druckgesinterten Laminates ist der Gütefaktor unterdurchschnittlich und kann im gesamten Messtemperaturbereich nicht die Werte der Vergleichsproben erreichen (siehe Abbildung 6-16f) und Abbildung 6-17f). Bei einer Messtemperatur von 850 °C wird ein maximaler Gütefaktor von $46 \cdot 10^{-3}$ erreicht.

6.4 Diskussion

In Kapitel 6 wurden verschieden Möglichkeiten vorgestellt, das Sintern von $CaMnO_3$ bei niedrigeren Temperaturen zu ermöglichen und gleichzeitig die thermoelektrischen Eigenschaften beizubehalten. Dies ist zum einen durch die Erhöhung der Sintertriebkraft und zum anderen durch die Erhöhung der Sinterkinetik möglich. In Kapitel 6.4.1 werden zunächst die Erhöhung der Sintertriebkraft durch Pulversynthese und Drucksintern sowie die Erhöhung der Sinterkinetik durch Sinteradditive näher erörtert. Anschließend werden in Kapitel 6.4.2 die daraus resultierenden Einflüsse auf die thermoelektrischen Eigenschaften diskutiert. In Kapitel 6.4.3 werden die thermoelektrischen Leistungen mit den Literaturdaten verglichen. Teile der Diskussion sind von der Autorin bereits in [BRE'18a] und [BRE'22b] veröffentlicht.

6.4.1 Gezielte Beeinflussung der Sintertriebkraft und Sinterkinetik

Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, ist für ein erfolgreiches Co-Sintern von $CaMnO_3$ und $Ca_3Co_4O_9$ ist eine Verringerung der Sintertemperatur des $CaMnO_3$ unabdingbar. Die für eine ausreichende Verdichtung notwendige Sintertemperatur ist dabei von der Sintertriebkraft und der Sinterkinetik abhängig.

Einfluss der Pulversynthese auf die Sintertriebkraft

Abbildung 6-2 zeigt, dass unterschiedliche Kalziniertemperaturen zu unterschiedlicher Phasenzusammensetzung des kalzinierten Pulvers führen. Je höher die Kalziniertemperatur, desto phasenreiner ($CaMnO_3$) ist das Kalzinat. Dies bedeutet gleichzeitig, je höher die Kalziniertemperatur, desto geringer ist das chemische Potential des Pulvers. Ein Extremfall ist hierbei das unkalzinierte Pulver aus den Rohstoffen $CaCO_3$ und $MnCO_3$. Nach einem Sintern bei 1250 °C liegt bei allen Prüfkörpern reines $CaMnO_3$ vor. Erfolgt das Sintern nur bei 900 °C, kann je nach Pulverversatz nach dem Sintern kein reines $CaMnO_3$ erzielt werden. Da sich beim unkalziniertem Pulver das $CaMnO_3$ während des Sinterns bildet, spricht man von Reaktionssintern.

Der Einfluss des chemischen Potentials auf die Schwindungskurve zeigt sich deutlich in Abbildung 6-3. So weist die Schwindungsratenkurve des reaktionsgesinterten Prüfkörpers zwei Maxima auf. Die Kombination der Ergebnisse von thermischer Analyse (Abbildung 6-1) und Dilatometrie zeigt, dass die Schwindung der Prüfkörper aus unkalziniertem Pulver mit der Zersetzung von $MnCO_3$ in Mn_2O_3 und CO_2 (zweiter Masseverlustpeak in Abbildung 6-1) beginnt. Das erste Schwindungskurvenmaximum bei 900 °C stimmt gut mit der Zersetzungstemperatur des $CaCO_3$ (dritter Masseverlustpeak) überein. $CaMnO_3$ bildet sich somit vorwiegend, sobald beide für die Bildung von $CaMnO_3$ notwendigen Oxide zur Verfügung stehen. Dies führt zu einem Schwindungsratenmaximum. Es kann also angenommen werden, dass die Hauptsintertriebkraft, die zum ersten Peak führt, die Minimierung des chemischen Potentials durch die Bildung von $CaMnO_3$ nach Gleichung (41) auf S. 66 ist.

Nach der Bildung von $CaMnO_3$ wird die Schwindung oberhalb von 900 °C hauptsächlich durch die Minimierung von Gitterfehlern und die Minimierung der Oberflächenenergie der Partikel bestimmt. Das zweite Maximum der Schwindungsrate kann also diesen beiden Mechanismen zugeschrieben werden. Durch die hohe Sintertriebkraft führt Reaktionssintern zur höchsten Schwindung und höchsten Sinterdichte (für mikroskaliges Pulver) im Versuchsplan zur Pulversynthese. Die Prüfkörper aus kalziniertem Pulver zeigen den ersten Schwindungsratenpeak nicht, da sich $CaMnO_3$ bereits zum Großteil während der Kalzinierung bildet.

Neben der Phasenzusammensetzung beeinflusst die Kalziniertemperatur auch die Partikelgröße. Wie in Tabelle 6-2 zusammengefasst, steigt der mittlere Partikeldurchmesser nach der Kalzinierung mit steigender Kalziniertemperatur an. Da es sich bei der Kalzinierung bereits um einen Hochtemperaturprozess handelt, kommt es zur Oberflächendiffusion und damit zu Kornwachstum durch Minimierung von Gitterfehlern und Oberflächenenergie [KIN'76, S. 449-452]. Dieser Diffusionsprozess wird durch höhere Kalziniertemperaturen verstärkt. Die Sintertriebkraft des kalzinierten Pulvers wird dadurch weiter verringert. Durch eine kurze Attritormahlung nach der Kalzinierung (15 min) werden die groben Partikel nur teilweise wieder aufgemahlen und der Unterschied zwischen den Kalziniertemperaturen bleibt erhalten. Durch eine lange Attritormahlung (4 h) nach der Kalzinierung, die sogenannte Feinvermahlung, kann die Partikelgröße deutlich gesenkt werden (Faktor 10) und somit die Oberflächenenergie des Pulvers wieder erhöht werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Mahlprozess auch zu einer Zunahme von Gitterfehlern führt.

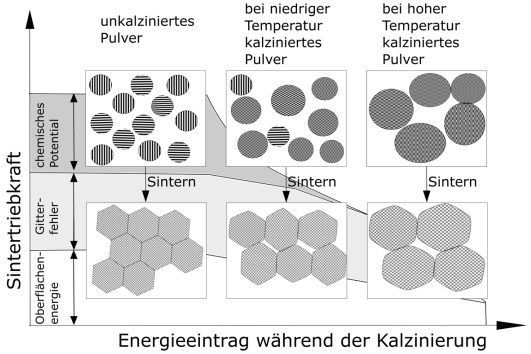

Abbildung 6-18: Schematische Übersicht des Einflusses der Pulversynthese auf die Sintertriebkraft. Rohstoffe mit Streifenmuster und $CaMnO_3$ mit Schachbrettmuster. Abbildung von der Autorin bereits in [BRE'18a] veröffentlicht.

Anhand der Dilatometerkurven (Abbildung 6-3), Mikrostruktur (Abbildung 6-5) und Sinterdichten (Abbildung 6-6) der Prüfkörper aus mikroskaligem Pulver kann die Minimierung der Sintertriebkraft mit steigender Kalziniertemperatur gut nachvollzogen werden. So sinkt beispielsweise die Sinterdichte mit zunehmender Kalziniertemperatur (Abbildung 6-6a). Auch der Sinterbeginn (Abbildung 6-3) verschiebt sich mit zunehmender Kalziniertemperatur zu höheren Temperaturen. $CaMnO_3$ zeigt damit ein ähnliches Verhalten zwischen

unkalziniertem und kalziniertem Pulver wie bereits in Kapitel 5.3.1 für $Ca_3Co_4O_9$ oder in der Literatur für $CuAlO_2$ beschrieben [LIO'12]. Abbildung 6-18 zeigt in einer schematischen Übersicht den Einfluss des Energieeintrages während der Kalzinierung auf die Sintertriebkraft. Da der genaue Kurvenverlauf der einzelnen Triebkräfte (Minimierung von chemischem Potential, Gitterfehlern und Oberflächenenergie) nicht bekannt ist, visualisiert das Diagramm nur vereinfacht die verschiedenen Effekte.

Durch die Feinvermahlung von Pulver, das bei hohen Temperaturen kalziniert wurde (1250 °C), wird die Sintertriebkraft des Pulvers wieder deutlich erhöht. So steigt die Oberflächenenergie und damit auch die Grenzflächenenergie beim kompaktierten Pulver. Daneben führt die Attritormahlung durch die mechanische Belastung im Mahlprozess wahrscheinlich auch zu vermehrten Gitterfehlern. Die Schwindungskurve (Abbildung 6-3), Mikrostruktur (Abbildung 6-5) und Sinterdichte (Abbildung 6-6) zeigen, dass die Feinvermahlung ein sehr effektiver Weg ist, die Sintertriebkraft zu erhöhen und damit bei geringeren Sintertemperaturen (150 K niedriger) die gleiche Verdichtung wie mit mikroskaligem Pulver zu erreichen (siehe Abbildung 6-13a).

Über die Pulversynthese lassen sich demnach die folgenden Sintertriebkräfte beeinflussen: Oberflächenenergie, Grenzflächenenergie, Gitterfehler und chemisches Potential.

Einfluss des druckunterstützten Sinterns auf die Sintertriebkraft

Beim Drucksintern wirkt der angelegte uniaxiale Druck als zusätzliche Sintertriebkraft [SAL'06, S. 392]. Im Gegensatz zum herkömmlichen Heißpressen (bis 50 MPa) [SAL'06, S. 392] sind die verwendeten Drücke beim druckunterstützten Sintern eher moderat (bis 7,5 MPa). Für $CaMnO_3$ konnte durch das druckunterstützte Sintern die relative Dichte bei gleicher Sintertemperatur um 25 % erhöht werden bzw. die Sintertemperatur um 80 K gesenkt werden. Bei $Ca_3Co_4O_9$ betrug die Zunahme der Sinterdichte 36 % (vgl. Abbildung 5-10) bei einem Druck von 7,5 MPa. Nach einer drucklosen Sinterung bei 900 °C erreichen beide Materialen relativen Sinterdichte von ca. 60 % (Laminate). Dies zeigt, dass die Druckunterstützung bei $Ca_3Co_4O_9$ stärker als zusätzliche Sintertriebkraft wirkt als beim $CaMnO_3$. Dies lässt sich leicht durch die unterschiedliche Ausgangspartikelgröße erklären. Nach Salmang [SAL'06] erweitert sich die Sintertriebkraft γ beim Drucksintern um den Term $p \cdot r/\pi$, wobei p den Druck beschreibt und r den Partikelradius:

$$\gamma + p \cdot r/\pi \tag{43}$$

Mit sinkender Ausgangspartikelgröße nimmt also die zusätzliche Sintertriebkraft durch den angelegten Druck ab. Gleichzeitig steigt zwar die Oberflächenenergie, da es sich bei den jeweiligen Referenzen jedoch um Proben aus demselben Pulver handelt, hat dies keinen Einfluss.

In der Literatur finden sich nur wenige Angaben [KOH'10, PAE'17] zu heißgepressten $CaMnO_3$, die zudem recht lückenhaft sind. So setzen Kohri et al. 30 MPa während des Sinterns bei 1400 °C von mikroskaligem Pulver ein [KOH'10]. Da weder Sinterdichte, noch Mikrostruktur oder Porosität angegeben sind und somit lässt sich der Effekt des Heißpressens nur schlecht abschätzen. Kanas et al. nutzten SPS mit 75 MPa bei 880 °C zum

Sintern von Submikronpulvern [KAN'18]. Sie erreichen eine relative Dichte von 68 %, die Mikrostruktur ähnelt der hier gezeigten Mikrostruktur (vgl. Abbildung 6-15). Beim Sintern traten ebenfalls Risse auf [KOL'17].

Einfluss der Sinteradditive auf die Sinterkinetik

Da es kaum Literatur zu Sinteradditiven für $CaMnO_3$ gibt, wurde in Kapitel 6.2.1 ein Screening mit verschiedenen aus der Literatur für andere Funktionskeramiken bekannten Sinteradditiven durchgeführt. Sinteradditive lassen sich dabei, wie in Kapitel 2.4 beschrieben, grob in zwei Kategorien einteilen: zum einen niedrigschmelzende Additive und zum anderen Additive, die mit der Keramik ein niedrigschmelzendes Eutektikum bilden (in der Literatur auch als reaktives Flüssigphasensintern bezeichnet [VAL'06]). Im Rahmen des Screenings wurden aus der ersten Gruppe folgende Additive eingesetzt: LiF, B_2O_3, Bi_2O_3, $LiCO_3$, $CuCl_2$ und BBSZ-Glas. Die genauen Schmelztemperaturen (bzw. Transformationstemperaturen für das Glas) finden sich in Tabelle 0-4 im Anhang. Es sei hierbei anzumerken, dass auch niedrigschmelzende Additive mit der Matrix reagieren können und sich ebenfalls eutektische Schmelzen bilden können. Ein Beispiel hierfür ist BBSZ-Glas [DER'01]. Die Schmelztemperaturen von NiO, ZnO und CuO liegen deutlich über dem für das Sintern relevanten Bereich. Als Wirkmechanismus wird hier von einer eutektischen Schmelze ausgegangen.

Bei einer Sintertemperatur von 1100 °C sind BBSZ-Glas, ZnO und CuO besonders wirksam. Der Wirkmechanismus von BBSZ-Glas wurde mit dem Erhitzungsmikroskop näher untersucht. Dabei zeigt sich, dass BBSZ-Glas erwartungsgemäß einen Erweichungspunkt von 450 °C nahe der Transformationstemperatur[32] aufweist und dass nach dem Aufschmelzen der rekristallisierenden Phasen (649 °C und 682 °C) der Fließpunkt bei 657 °C auftritt. Obwohl bereits bei 900 °C eine gut spreitende Schmelze vorliegt, findet man das Schwindungsmaximum erst bei 1069 °C. BBSZ-Glas erhöht insbesondere im unteren Temperaturbereich bis 950 °C die Schwindung kaum. Dies bedeutet, dass die vorhandene Flüssigphase im unteren Temperaturbereich nicht zu einer Partikelumordnung führt. BBSZ-Glas wird in der Literatur als ein besonders niedrigviskoses Glas mit einer hohen Löslichkeit für verschiedenste Elemente beschrieben [DER'01]. Es kann deshalb als Sinteradditive für eine Vielzahl an Funktionskeramiken eingesetzt werden. Die Elementverteilungsdarstellung der mit BBSZ-Glas gesinterten Proben (vgl. Abbildung 0-1 im Anhang) zeigt zum einen eine recht gleichmäßige Verteilung von Si und Bi in der $CaMnO_3$-Matrix (je 0,2 bis 0,4 Mol-%) und zum anderen Zn-reiche Regionen (12 Mol-%). Vermutlich reagiert BBSZ-Glas mit $CaMnO_3$ und sowohl Si als auch Bi werden als Dotierung ins Kristallgitter eingebaut. Bi ist als Ca-seitige Dotierung für $CaMnO_3$ bekannt [OHT'95, SON'18]. Bei den Zn-reichen Regionen handelt es sich vermutlich um eine Phasenneubildung mit der ungefähren Zusammensetzung $Ca_2Mn_2ZnO_5$. Es ist naheliegend, dass sich BBSZ-Glas während des Sinterns durch Einlagerung ins Kristallgitter von $CaMnO_3$ und Phasenneubildung verbraucht. Unter Berücksichtigung des Schwindungsmaximums bei 1068 °C, findet diese Umsetzung wahrscheinlich

[32] DTA-Analyse von Stefan Reinsch, Messprotokoll Vs.3371 vom 16.09.2005 aus dem Datenarchiv der BAM.

vor allem im höheren Temperaturbereich statt. Es kann festgehalten werden, dass sich BBSZ-Glas prinzipiell als Sinteradditiv für $CaMnO_3$ eignet. Aufgrund der Phasenneubildung und der relativ geringen Steigerung der Sinterdichte im Vergleich mit der Referenz, gibt es allerdings geeignetere Systeme.

CuO ist von den untersuchten Additiven mit Abstand das am besten wirksame Sinteradditiv für $CaMnO_3$. Die Schwindungskurven decken sich gut mit der Arbeit von Reimann et al. [REI'17a]. Das Schwindungsmaximum liegt bei ca. 1015 °C (vgl. Abbildung 6-10). In diesem Temperaturbereich schmilzt reines CuO (bzw. Cu_2O) nicht auf. Dies bestätigt auch die Untersuchung am Erhitzungsmikroskop (vgl. Abbildung 6-11). Stattdessen sinkt der CuO-Block in die $CaMnO_3$-Unterlage ein. Dies deutet auf die Bildung einer eutektischen Schmelze mit $CaMnO_3$ hin. Für die Untersuchung der eutektischen Schmelze wurde wie in Kapitel 6.2.1 beschrieben eine aus den Randsystemen extrapolierte Mischung aus 85 Mol-% CuO und 15 Mol-% $CaMnO_3$ hergestellt. Diese Mischung zeigt einen Erweichungspunkt um 1030 °C und ab 1060 °C liegt eine eindeutige Schmelze vor. Dieses Experiment bestätigt die Bildung einer eutektischen Schmelze zwischen $CaMnO_3$ und CuO. Allerdings zeigt sich eine Diskrepanz zwischen der bestimmten Erweichungstemperatur und der Temperatur des Schwindungsmaximums (1015 °C). Auch zeigt sich im Temperaturbereich zwischen 950 °C und 1000 °C bereits eine deutlich erhöhte Schwindung im Vergleich zur Referenz. Anhand der Schwindungsdaten kann demzufolge mit einer eutektischen Schmelzbildung zwischen 950 °C und 1015 °C gerechnet werden. Die genaue Zusammensetzung und die Schmelztemperatur der eutektischen Schmelze sind nach wie vor unbekannt. Im Rahmen dieser Arbeit lässt sich die genaue eutektische Zusammensetzung nicht klären. Möglich wären weitergehende Untersuchung mittels Thermoanalyse oder die Simulation des ternären Phasensystems mittels einer Software. Für SnO_2 ist der Wirkmechanismus von CuO als Sinteradditiv gut untersucht [DOL'95]. Auch hier bildet sich eine eutektische Schmelze bei 940 °C. Die bereits bei niedrigeren Temperaturen einsetzende Schwindung ordnen Dolet et al. einer raschen CuO-Verteilung an der SnO_2 -Oberfläche zu. Im Gegensatz zu BBSZ-Glas findet mit CuO wahrscheinlich keine Phasenneubildung oder Dotierung des $CaMnO_3$ statt. CuO findet sich ausschließlich in den Zwickeln der Mikrostruktur (vgl. Abbildung 6-12). Dies deutet daraufhin, dass sich die eutektische Schmelze unterhalb der Schmelztemperatur wieder in CuO und $CaMnO_3$ zersetzt. Im Gegensatz zum BBSZ-Glas findet kein Verbrauch des Sinteradditiv durch Phasenneubildung statt.

Laut [PET'91, S. 70] liegen die ternären Eutektika aus Dreistoffsystemen bei geringeren Temperaturen als die binären Eutektika der angrenzenden Zweistoffsysteme. Dieser Umstand wird bei der Zugabe von Sinteradditiven genutzt, indem Mehrstoffsysteme zugegeben werden. Oft besitzen diese Zweistoffsysteme bereits eine niedrigere Schmelztemperatur als die Einstoffsysteme (vgl. Schmelztemperaturen von CuO und NiO >1090 °C, binäres Eutektikum zwischen CuO und NiO mit einer Schmelztemperatur von 1090 °C). Für den Fall einer reaktiven Schmelze erhöht sich dann die Phasenanzahl durch den Matrixwerkstoff (hier $CaMnO_3$) noch mal um zwei und man befindet sich in einem ternären oder gar quaternären System. Für $CaMnO_3$ führen die Zugabe von CuO-NiO und 2CuO-ZnO-NiO zu leicht höheren Schwindungen als die Zugabe von CuO. Der Unterschied ist mit < 1 % allerdings marginal.

Außerdem verzögert sich im Vergleich mit reinem CuO der Schwindungsbeginn. Eine interessante Alternative für den Schwindungsbereich <1000 °C ist $2CuO\text{-}3B_2O_3$. Im Gegensatz zur BBSZ-Schmelze führt die B_2O_3-Schmelze also bereits zu einer Partikelumordnung und damit einer Schwindung im unteren Temperaturbereich.

6.4.2 Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften

Kapitel 6.1 bis 6.3 zeigen, dass Pulversynthese, Sinteradditive und Drucksintern nicht nur die Sintertriebkraft und die Sinterkinetik beeinflussen, sondern auch die thermoelektrischen Eigenschaften. Im Folgenden werden die verschiedenen Einflussfaktoren auf die thermoelektrischen Eigenschaften diskutiert.

Seebeckkoeffizient

Im Gegensatz zur elektrischen Leitfähigkeit wird der Seebeckkoeffizient kaum von der Mikrostruktur wie Porosität oder Korngrenzen beeinflusst (vgl. Kapitel 2.1) [GER'72].

Der Seebeckkoeffizient ist deshalb, wie in Abbildung 6-19b) gezeigt, nicht von der Sinterdichte der Prüfkörper abhängig. Die bei Raumtemperatur gemessenen Werte lassen sich allerdings in zwei Gruppen unterteilen, und zwar in die Prüfkörper aus mikroskaligem Pulver mit Seebeckkoeffizienten zwischen -201 µV/K und -209 µV/K und Prüfkörper aus Pulver im Submikronbereich mit Seebeckkoeffizienten zwischen -142 µV/K und -163 µV/K. Einen Ausreißer bilden die Prüfkörper aus mikroskaligem Pulver, welche bei 1250 °C kalziniert wurden, diese erreichen nur -189 µV/K und liegen damit zwischen den beiden Datengruppen. Solch ein Unterschied zwischen mikroskaligem Pulver und Pulver im Submikronbereich ist auch in der Literatur publiziert [SAN'10] und zeigt sich auch in den Referenzwerten für $Ca_{0,98}Sm_{0,02}MnO_3$ [BHA'12, HAN'11].

Die beiden Gruppen unterscheiden sich außer in der Ausgangspartikelgröße auch im ZrO_2-Gehalt (siehe Kapitel 6.1) und in der Verteilung der Samariumdotierung (siehe Abbildung 6-5f-k). Prüfkörper aus feinvermahlenem Pulver weisen im Vergleich einen um den Faktor 10 höheren Gehalt an ZrO_2 auf. Bei Prüfkörpern aus mikroskaligem Pulver finden sich deutliche Sm-Agglomerationen im Gefüge, das $CaMnO_3$ erreicht dadurch nicht die bei der Einwaage eingestellte Dotierung. Anstelle des $Ca_{0,98}Sm_{0,02}MnO_3$ bildet sich hauptsächlich eine Sm-ärmere, also geringer dotierte Zusammensetzung wie z.B. $Ca_{0,99}Sm_{0,01}MnO_3$ aus. Bei Prüfkörpern aus feinvermahlenem Pulver bildet sich das gewünschte $Ca_{0,98}Sm_{0,02}MnO_3$. Prüfkörper aus mikroskaligem bei 1250 °C kalziniertem Pulver liegen bezüglich der Sm-Agglomerationen zwischen den beiden Gruppen. Durch die Feinvermahlung steigt also der Gehalt an ZrO_2 durch Abrieb an den Mahlkörpern und gleichzeitig wird die Sm-Verteilung verbessert. Es gibt keine Veröffentlichungen zur Dotierungswirkung von Zr bei $CaMnO_3$. Im Gegensatz dazu ist der Einfluss des Dotierungsgehaltes auf die thermoelektrischen Eigenschaften sehr gut untersucht [SU'11, WAN'09b]. Für verschiedene seltene Erden sinkt $|S|$ mit steigender Dotierung [WAN'09b], so auch für Sm [SU'11]. Es kann somit geschlussfolgert werden, dass die Feinvermahlung durch eine homogenere Sm-Verteilung und damit höhere Dotierung zu niedrigeren $|S|$ führt.

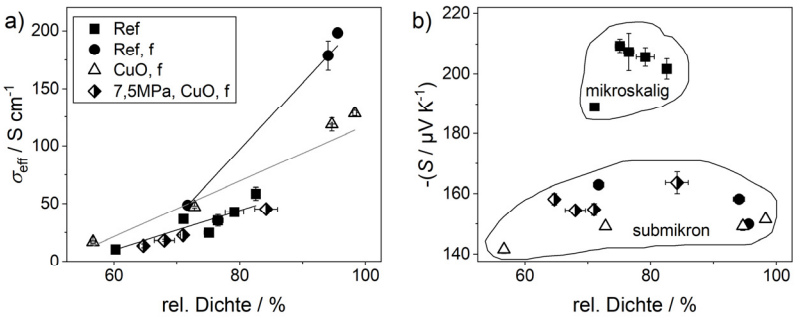

Abbildung 6-19: Elektrische Leitfähigkeit und Seebeckkoeffizient bei Raumtemperatur über der relativen Sinterdichte. Die Geraden in a) zeigen die linearen Anpassungen der Daten in der jeweiligen Grauwerten.

Elektrische Leitfähigkeit

Wie in Kapitel 2.1 erläutert, lässt sich die effektive elektrische Leitfähigkeit nach Gleichung (5), S. 5 annähernd als lineare Funktion der Porosität bzw. der relativen Dichte darstellen. Wie in Abbildung 6-19a) gezeigt, kann der annähernd lineare Zusammenhang für $CaMnO_3$ bestätigt werden. Allerdings zeigen sich ähnlich wie beim Seebeckkoeffizienten auch bei der elektrischen Leitfähigkeit Unterschiede zwischen einzelnen Probengruppen. So weisen Prüfkörper ohne Sinteradditiv je nach verwendetem Pulver (mikroskalig – schwarze Quadrate oder submikron – schwarze Punkte) bei ähnlicher Sinterdichte unterschiedliche effektive elektrische Leitfähigkeiten auf. Außerdem ist der Steigung der linearen Anpassung bei den Prüfkörpern aus Submikronpulver wesentlich steiler (5,8 vs. 1,7). Wie bereits in der Diskussion zum Seebeckkoeffizienten erörtert, führt die Feinvermahlung wahrscheinlich zu einer höheren Dotierung mit Sm. Damit kommt es also zu einer höheren Ladungsträgerdichte bei gleicher Sinterdichte [SU'11] und so zu einer höheren elektrischen Leitfähigkeit. Gleichzeitig nimmt dann der Betrag des Seebeckkoeffizienten ab, was Abbildung 6-19 bestätigt. Die Zugabe von CuO (Dreiecke) vermindert die elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu Prüfkörpern aus dem gleichen Pulver (Kreise) bei ähnlicher Sinterdichte, außerdem ist der Anstieg über der Dichte geringer (2,4 zu 5,8). Geringere Leitfähigkeiten bei ähnlicher Sinterdichte nach der Zugabe von CuO stellten auch Reimann et al. fest [REI'17a]. CuO weist eine um den Faktor 10.000 geringere elektrische Leitfähigkeit als dotiertes $CaMnO_3$ [SON'18] auf. Über die reine Mischungsregel [HOR'13, S. 60ff] lässt sich die deutliche Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit allerdings nicht erklären. Ein typischer Effekt des Flüssigphasensinterns ist das Erstarren der Sinteradditive an den Grenzflächen und in den Zwickeln [GER'09]. In Abbildung 6-12 zeigt sich die Ausscheidung von CuO in den Zwickeln. Song et al. [SON'18] wiesen über TEM-Untersuchungen zudem die Anwesenheit von CuO an den Grenzflächen nach. Damit sollte sich der Grenzflächenanteil am Widerstand deutlich erhöhen. Ein kleiner Unterschied zeigt sich auch zwischen druckunterstützt und drucklos gesinterten Prüfkörpern aus demselben Pulver (graue Symbole). Dieser könnte sich auf Unterschiede im Gefüge zurückführen lassen. Bei den

trockengepressten Pulvern führen nicht gänzlich zerstörte Agglomerate (Splitterkorn) zu Bereichen höherer Dichte im Gefüge. Das Gefüge der Laminate ist wesentlich homogener.

Wärmeleitfähigkeit

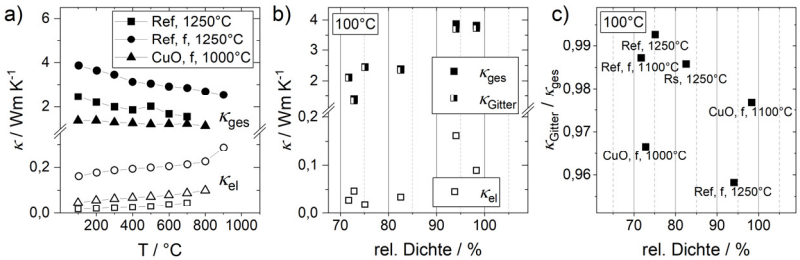

Abbildung 6-20: Totale Wärmeleitfähigkeit κ_{ges} (gefüllte Symbole) und die berechneten Anteile durch die Gitterschwingung κ_{Gitter} (halboffene Symbole) und durch die Elektronen κ_{el} (offene Symbole) a) beispielhaft über der Temperatur und b-c) als Funktion der relativen Dichte bei 100 °C.

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, setzt sich die Wärmeleitfähigkeit nach Gleichung (7) aus der dem Anteil der Gitterschwingung sowie dem Anteil der Elektronen zusammen. Letzterer kann nach Gleichung (8) nach dem Wiedemann-Franz-Gesetz angenähert werden. In Abbildung 6-20 ist dies für die vorliegenden Daten zusammengefasst.

Im Gegensatz zur totalen Wärmeleitfähigkeit κ_{ges} steigt der Anteil der Elektronen κ_{el} mit zunehmender Temperatur, wie in Abbildung 6-20a) gezeigt, an. Dies bedeutet, dass der Elektronenanteil an der totalen Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Temperatur ansteigt. Der Elektronenanteil κ_{el} bewegt sich je nach Prüfkörper und Temperatur zwischen 1 % und 10 %. Der Großteil der Wärmeleitung erfolgt demzufolge über die Gitterschwingung. Wie in Abbildung 6-20b) dargestellt, nimmt die Wärmeleitfähigkeit (κ_{ges} und κ_{Gitter}) mit zunehmender Sinterdichte zu. Ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Sinterdichte und Wärmeleitfähigkeit ist auch in der Literatur beschrieben (vgl. [SMI'13] [SAL'06, S. 389]). Ein Vergleich von Wärmeleitfähigkeiten zwischen unterschiedlichen Probengruppe ist somit nur bei ähnlicher Sinterdichte zulässig.

Da thermoelektrische Werkstoffe eine möglichst geringe Wärmeleitfähigkeit aufweisen müssen und der Gitteranteil dominiert, sollte dieser gesenkt werden. Laut Literatur kann der Gitteranteil κ_{Gitter} bei gleicher Dichte unter anderem durch mehr Korngrenzen, also ein feineres Gefüge, und durch Zweitphasen, die sich an den Korngrenzen abscheiden, gesenkt werden. Dies bedeutet, dass gute thermoelektrische Werkstoffe ein möglichst kleines κ_{Gitter} / κ_{ges} aufweisen sollten. Bei den untersuchten Proben ist κ_{Gitter} / κ_{ges} für die bei 1250 °C gesinterte Prüfkörper aus feinvermahlenem Pulver, sowie die bei 1000 °C gesinterten Prüfkörper mit CuO am niedrigsten (vgl. Abbildung 6-20c). Dies sind auch exakt die beiden Proben, die die höchsten Gütefaktoren aufweisen. Beide Prüfkörper weisen im Vergleich zu Prüfkörpern mit ähnlicher Dichte eine feinkörnigere Mikrostruktur auf (vgl. Abbildung 6-5 und Abbildung 6-12). Im vorliegenden Fall, scheint die Gefügeverfeinerung einen größeren Einfluss zu haben als das sich wahrscheinlich an Korngrenzen abscheidende CuO.

Leistungsfaktor und Gütefaktor

Abbildung 6-21a) zeigt, dass der Leistungsfaktor mit höherer Sinterdichte ansteigt. Er folgt dabei grob dem Trend der elektrischen Leitfähigkeit über der Sinterdichte. Die höchsten Leistungsfaktoren werden dabei für Prüfkörper aus feinvermahlenem Pulver erreicht. Die Zugabe von CuO senkt den Leistungsfaktor, aufgrund der zuvor diskutierten Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit.

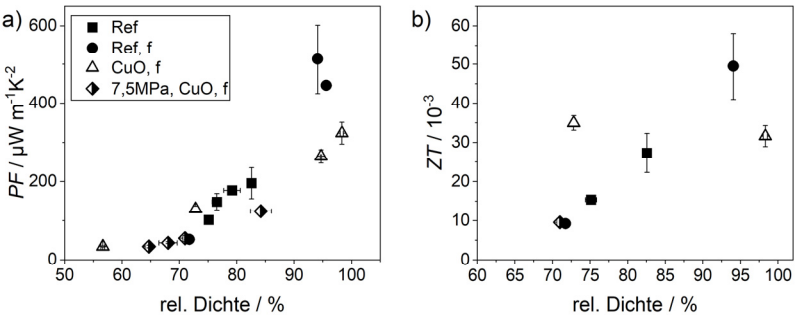

Abbildung 6-21: a) Leistungsfaktor und b) Gütefaktor als Funktion der relativen Sinterdichte bei Raumtemperatur

Bei den Gütefaktoren ist aus den Daten kein Zusammenhang mit der Sinterdichte erkennbar, wie in Abbildung 6-21b) dargestellt. Da sich der Gütefaktor ZT aus $(PF \cdot T)/\kappa$ berechnet und sowohl der Leistungsfaktor PF als auch die Wärmeleitfähigkeit κ als Funktion der Sinterdichte ansteigen, liegen somit zwei gegenläufige Effekte vor. Je nachdem ob die elektrische Leitfähigkeit oder die Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Dichte stärker ansteigen, steigt oder sinkt der Gütefaktor als Funktion der Sinterdichte.

6.4.3 Einordnung der Leistungsdaten in die Literatur

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit Sm-dotiertem $Ca_{0,98}Sm_{0,02}MnO_3$ gearbeitet. Sm wurde auf Grundlage der Datenlage von 2016 als Dotierstoff ausgewählt (vgl. Abbildung 2-7). In den letzten Jahren kamen einige neue Publikation mit verbesserter thermoelektrischer Leistung hinzu. Bi [SON'18], Gd [LÖH'17] und Dy+Lu [NAG'20] gehören zu den „neuen" Dotierstoffen, die zu Materialien mit verbesserten thermoelektrischen Eigenschaften führen.

In Abbildung 6-22 werden die in dieser Arbeit erreichten thermoelektrischen Kennwerte bei 700 °C für $Ca_{0,98}Sm_{0,02}MnO_3$ im Ioffe-Diagramm im Vergleich mit den Literaturdaten für unterschiedlich dotiertes $CaMnO_3$ dargestellt. Es fällt zunächst auf, dass im Rahmen dieser Arbeit eine große Bandbreite von thermoelektrischen Kennwerten gemessen wurde. Der Seebeckkoeffizient ändert sich dabei kaum (Faktor 1,4), die elektrische Leitfähigkeit und der Leistungsfaktor ändern sich um den Faktor 5. Die verschiedenen Prüfkörpergruppen unterscheiden sich in ihrer Mikrostruktur und zwar vor allem im Anteil der Porosität (vgl. Abbildung 6-22b). Der Leistungsfaktor steigt mit sinkender Porosität. Das Sinteradditiv CuO

senkt bei gleicher Dichte die elektrische Leitfähigkeit und daher auch den Leistungsfaktor, da es sich wahrscheinlich an den Korngrenzen anlagert. Gleichzeitig ermöglicht es allerdings ein Sintern bei wesentlich niedrigerer Sintertemperatur. Durch ein verbessertes Gefüge (Ref, f, 1250°C und CuO, f, 1100°C) übersteigen die in dieser Arbeit gezeigten Daten die Literaturwerte für gleichdotiertes $CaMnO_3$.

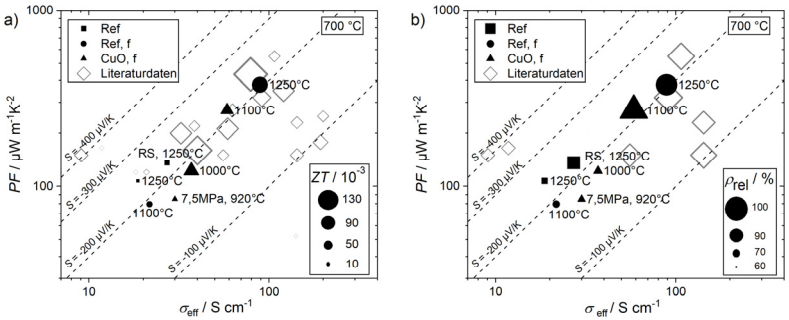

Abbildung 6-22: Zusammenfassung der thermoelektrischen Leistungen im Ioffe-Diagramm bei 700 °C, Literaturdaten als graue Raute – Quellen siehe Abbildung 2-7. In a) Symbolgröße in Abhängigkeit von *ZT* und in b) Symbolgröße in Abhängigkeit der rel. Dichte.

Diese Arbeit zeigt insbesondere den großen Einfluss der Mikrostruktur auf die thermoelektrischen Eigenschaften. Für eine zuverlässige Einordnung von Literaturdaten ist die Kenntnis der Mikrostruktur, insbesondere der Porosität unabdingbar. Gerade diese Informationen fehlen allerdings in vielen Arbeiten.

Für die verschiedenen Herstellungsvarianten ergeben sich unterschiedliche Einsatzmöglichkeiten. Feinvermahlenes $Ca_{0,98}Sm_{0,02}MnO_3$-Pulver, gesintert bei 1250 °C, könnte in herkömmlichen π-Typ-Generator (Energy Harvesting) zum Einsatz kommen, da es mit PF = 510 µW/mK² (bei 100 °C) sehr gute thermoelektrischen Eigenschaften aufweist. Die Zugabe von CuO senkt die Sintertemperatur unter Beibehaltung sehr guter thermoelektrischer Eigenschaften. Dieses Material würde sich für den Einsatz in co-gesinterten Unileggeneratoren auf der Basis von $Ca_{0,98}Sm_{0,02}MnO_3$ und AgPd anbieten. Die Sintertemperatur läge hierbei zwischen 1000 °C und 1100 °C. Für das Co-Sintern mit $Ca_3Co_4O_9$ zur Herstellung von Multilayergeneratoren wird in dieser Arbeit mit dem druckunterstützt bei 900 °C gesinterten Material aus feinvermahlenem Pulver mit 4 wt% CuO gearbeitet. Durch die im Vergleich geringe Dichte weist dieses Material allerdings unterdurchschnittliche Leistungsfaktoren im Bereich von 90 µW/mK² auf.

7 Isolationsschicht, Opferfolie und Metallisierung

Kapitel 5 und 6 zeigen die Entwicklung der thermoelektrischen Materialien und Folien für einen Mehrlagengenerator. Im folgenden Kapitel wird auf die Entwicklung der weiteren für einen thermoelektrischen Generator erforderlichen Komponenten eingegangen. Die Opferfolie dient dabei der Verhinderung einer Reaktion mit den Setterplatten der Sinterpresse während des druckunterstützten Sinterns. Die Isolationslage verhindert einen elektrischen Kontakt zwischen n- und p-Typ und die Metallisierung soll einen niederohmigen Kontakt zwischen den thermoelektrischen Oxiden gewährleisten.

7.1 Isolationsschicht

Die Isolationslage dient der elektrischen Isolation zwischen n- und p-Typ Werkstoffen. Sie sollte folgende Anforderungen erfüllen: hoher elektrischer Widerstand im Bereich der Anwendungstemperatur, Wärmeausdehnungskoeffizienten angepasst an den der thermoelektrischen Oxide, Sintertemperatur von 900 °C und möglichst geringe Reaktionsschichten mit den Thermoelektrika. Teile der im Folgenden dargestellten Ergebnisse wurden von der Autorin bereits in [BRE'22a] veröffentlicht.

Versatzentwicklung

Wie in Abbildung 7-3 (S. 100) dargestellt, weisen $Ca_3Co_4O_9$ und $CaMnO_3$ einen sehr hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten im Bereich von 10,7 bis 12,4 · 10^{-6} 1/K bei Temperaturen bis 500 °C auf. Der Isolationswerkstoff sollte nach Möglichkeit einen Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen denen der Thermoelektrika aufweisen, um Spannungen beim Abkühlen zu minimieren. In der Literatur werden bisher keramische Werkstoffe [KOL'17] als mögliche Kandidaten diskutiert: MgO (13 · 10^{-6} 1/K), $SrZrO_3$ (10 · 10^{-6} 1/K von 300 C bis 1000 °C) oder $LaAlO_3$ (9,7 · 10^{-6} 1/K von 400 °C bis 800 °C) [KAN'18]. Letzteres wurde bereits in einem Generator verwendet (hergestellt über SPS), führt dort allerdings zu Rissen entlang der Isolation und zum Versagen des n-typs. Eine gute Alternative zu Keramiken stellen Glas-Keramik-Komposite dar. Diese bestehen aus einem Glas und meist einer Dispersphase (20…50 Vol.-%). Während des Sinterns kristallisieren aus dem Glas eine oder mehrere Kristallphasen aus. Durch die Auswahl des Glassystems und der Dispersphase können gezielt die Sintertemperatur und die physikalischen Eigenschaften wie bspw. der Wärmeausdehnungskoeffizient beeinflusst werden [EBE'09]. Bei Raumtemperatur handelt es sich bei Glas-Keramik-Kompositen um Isolatoren, je nach Restglasgehalt nimmt der Widerstand über der Temperatur jedoch deutlich ab. Durch die Restglasphase können bis zu deren Transformationstemperatur Spannungen beim Abkühlen durch Fehlpassungen der Wärmeausdehnungskoeffizienten ausgeglichen werden.

In dieser Arbeit wird ein Glas-Keramik-Komposit (BAM397) mit einem für Stahl angepassten Wärmeausdehnungskoeffizienten [BRA'13, EBE'09] für die Anwendung als Isolationsmaterial in Multilayergeneratoren aus $Ca_3Co_4O_9$ und $CaMnO_3$ weiterentwickelt. BAM397 besteht aus einem BaO-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-Glas (G69250, Heraeus) und 35 vol% Quarz als Dispersphase, im Folgenden wird dieser Werkstoff als „in35“ bezeichnet. Während des Sinterns

kristallisiert Celsian ($BaAl_2Si_2O_8$) aus, das Glas hat eine Transformationstemperatur von 701 °C. Der Wärmeausdehnungskoeffizient für in35 liegt schon nah an dem der thermoelektrischen Materialien (siehe Abbildung 7-3 und Tabelle 7-2). Optimal wäre jedoch ein etwas höherer Wert. Der Wärmeausdehnungskoeffizient α eines Glas-Keramik-Komposites mit einer Matrixphase und einer Dispersphase berechnet sich nach Nazare [NAZ'78] wie folgt:

$$\alpha = \alpha_M + \frac{(\alpha_D - \alpha_M) \cdot V_D E_D \cdot (1 - 2\nu_M)}{V_M E_M \cdot (1 - 2\nu_D) + V_D E_D \cdot (1 - 2\nu_M)} \quad (44)$$

mit Volumenprozent *V*, E-Modul *E*, Poissonzahl *v* sowie der Matrix M und der Dispersphase D. Die Materialkennwerte finden sich im Anhang (S. 134). Wie in Tabelle 7-2 dargestellt, kann durch Erhöhung des SiO_2-Gehaltes der Wärmeausdehnungskoeffizient erhöht werden. Basierend auf dieser Berechnung wurden die Versätze in35, in45 und in55 mit unterschiedlichen SiO_2-Gehalten hergestellt (siehe Tabelle 7-1).

Tabelle 7-1: Herstellung der Isolatorprüfkörper.

Versatz in Vol-% (in35/in45/in55)		**Mahlung**	**Granulat-herstellung**	**Pressen**		**Sintern**
65 / 55 / 45	G69250	Attritor	SK, wässrig, < 200µm	uniaxial, 60 MPa	Stab: 18 mm x 5 mm x 5 mm	900 °C, 2h
35 / 45 / 55	SiO_2	1 h		uniaxial, 30 MPa	Tablette: d = 66 mm, h = 2 mm	

Materialeigenschaften

Tabelle 7-2: SiO_2-Gehalt und physikalische Eigenschaften der verschiedenen Isolatorwerkstoffe.

	Versatz	**Prüfkörper**				
	SiO_2 in Gew.-%	**Wärmeausdehnungskoeffizient von 20 °C bis 400 °C in 10^{-6} K^{-1}**		**Rohdichte in g/cm³**	**offene Porosität [33] in %**	**Quarz / Celsian / Glas [34] in Gew.-%**
		berechnet	**gemessen**			
in35	31	10,3	8,9	2,9	0,5±0,0	29 / 21 / 51
in45	41	10,9	10,5	2,6	2,9±0,8	36 / 13 / 51
in55	51	11,6	10,8	2,0	29,0±0,1	48 / 11 / 42

Die hergestellten Versätze haben eine mittleren Partikelgröße von 2,3 µm. Mit zunehmendem SiO_2-Gehalt verschieben sich die Schwindungskurven zu höheren Temperaturen (siehe Abbildung 0-5 im Anhang) und die offene Porosität der gesinterten Prüfkörper nimmt zu (vgl. Tabelle 7-2). In Abbildung 7-1 sind die an Pulverproben gemessenen Röntgendiffraktogramme dargestellt. Die Reflexe können den Phasen Tiefquarz und Celsian zugeordnet werden. Die Phasenanteile nach Rietveldanalyse für Celsian sind in Tabelle 7-2 zusammen-

[33] Die offene Porosität der Prüfkörper wurde über das Archimedesverfahren bestimmt.

[34] Bestimmung der Phasenanteile über das Rietveldverfahren aus den Röntgenpulverdiffraktogramme.

gefasst. Mit zunehmendem SiO_2-Gehalt sinkt der Celsiananteil. Daneben weisen die Diffraktogramme einen „Glasbuckel“ bei kleinen Winkeln auf.

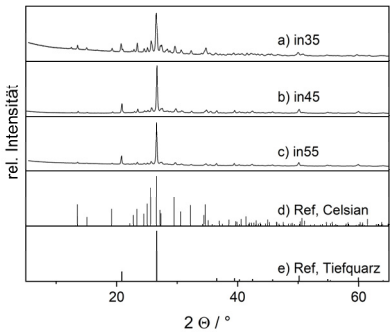

Abbildung 7-1: Röntgendiffraktogramme der gesinterten Isolatoren gemessen an Pulverproben mit Cu-K-α1 sowie die Referenzdiffraktogramme für Celsian (COD: 96-900-0509) und Tiefquarz (COD: 96-900-5018). Die Abbildung ist von der Autorin bereits in [BRE'22a] veröffentlicht.

REM

Wie in Abbildung 7-2 dargestellt, erscheint das Gefüge in der REM-Aufnahme als Komposit aus einer hellen Matrix, länglichen hellen Kristalliten, dunklen Kristalliten und schwarzen Poren. Mit steigendem Quarzgehalt nimmt der Porenanteil zu und die Menge der hellen Kristallite ab. Die dunklen Kristallite (siehe Abbildung 7-2d) - Indikation 1) sind Si-reich (30 Mol-%) und O-reich (65 Mol-%). Die hellen Kristallite (Indikation 2) enthalten auch Ba und Al. Zusammen mit den XRD-Ergebnissen ergibt sich für die Gefügezusammensetzung folgendes Bild: In einer Glasmatrix eingeschlossen sind einerseits die Dispersionsphase Quarz (dunkle Körner) und andererseits die sekundäre Phase Celsian (helle Körner). Letztere kristallisiert während des Sinterns aus.

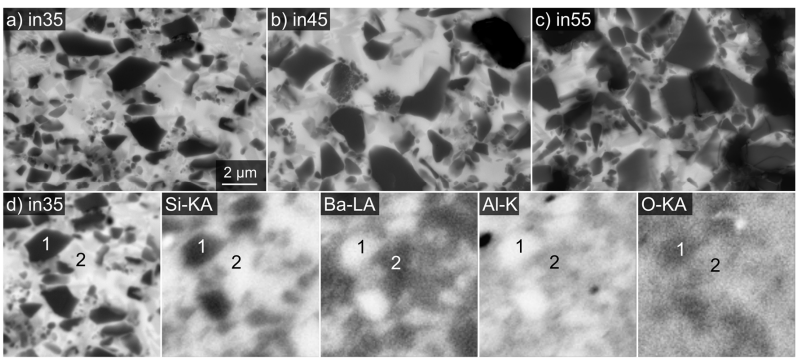

Abbildung 7-2: a-c) Gefügeaufnahmen (SE-Detektor) der polierten Prüfkörper, d) zeigt die EDS-Verteilungskarten von in35. In d) ist ein Quarzkristall (dunkel) mit 1 und ein Celsiankristall (hell) mit 2 gekennzeichnet. Teile der Abbildung wurden von der Autorin bereits in [BRE'22a] veröffentlicht.

Wärmeausdehnungskoeffizient

Abbildung 7-3 zeigt den technischen Wärmeausdehnungskoeffizienten α der thermoelektrischen Materialien und der Isolatoren, gemessen in ab-Richtung. Während der Wärmeausdehnungskoeffizient von $Ca_3Co_4O_9$ stark anisotrop ist, ist für die Isolationsmaterialien ein isotropes Ausdehnungsverhalten zu erwarten.

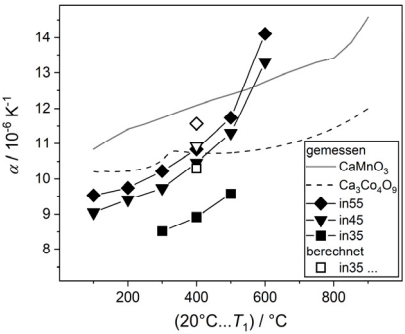

Abbildung 7-3: Aus der Zusammensetzung berechnete (offene Symbole) sowie gemessene (gefüllte Symbole) technischer Wärmeausdehnungskoeffizienten in ab-Richtung. Die Abbildung wurde von der Autorin bereits in [BRE'22a] veröffentlicht.

Die Wärmeausdehnungskoeffizienten der Isolationswerkstoffe sind in Abbildung 7-3 nur bis 500 °C bzw. 600 °C dargestellt. Bei höheren Temperaturen erreicht die Glasphase ihren Glasübergangsbereich, erweicht und eventuelle Abkühlspannungen können so abgebaut werden.

Der gemessene Wärmeausdehnungskoeffizient steigt in guter Übereinstimmung mit den Berechnungen mit zunehmendem SiO_2-Anteil. Der gemessene Wärmeausdehnungskoeffizient ist bei allen Zusammensetzungen niedriger als der berechnete. Die Unterschiede liegen zwischen $0{,}4 \cdot 10^{-6}$ 1/K für in45 und $1{,}4 \cdot 10^{-6}$ 1/K für in35. Durch die Kristallisation von Celsian verändert sich die Zusammensetzung des Isolators. Da Celsian nur einen sehr niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizient von $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ 1/K [EBE'09] hat, stimmen die berechneten und gemessenen Werte wahrscheinlich bei geringerem Celsiangehalt besser überein.

Sowohl in45 als auch in55 weisen einen Wärmeausdehnungskoeffizienten im Bereich der Thermoelektrika auf und sollten so prinzipiell als Isolationsmterial geeignet sein. Da in55 eine hohe offene Porosität aufweist, wird im Folgenden mit in45 gearbeitet.

Widerstand

Der Volumenwiderstand von in45 nimmt über der Messtemperatur ab, auch bei 800 °C beträgt er jedoch noch $>10^6$ Ω·cm (siehe Abbildung 7-4). Es handelt sich somit um einen elektrischen Isolator im gesamten Temperaturbereich [MOO'17]. Die Widerstandwerte oberhalb 300 °C können mit einer Arrheniusgleichung nach [KIN'76, S. 875] angepasst werden. Über den Anstieg der Arrheniusanpassung und der Gaskonstante R lässt sich so die Aktivierungsenergie E_a bestimmen. Diese ist mit 132 kJ/mol in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten für Gläser [OWE'59].

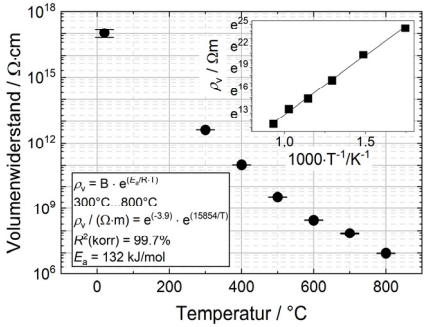

Abbildung 7-4: Volumenwiderstand ρ_v von in45 über der Temperatur. Das eingefügte Diagramm stellt die Arrheniusauftragung zur Berechnung der Aktivierungsenergie dar. Die Abbildung wurde von der Autorin bereits in [BRE'22a] veröffentlicht.

Gläser zeigen ein verändertes Leitungsverhalten im Bereich der Transformationstemperatur [SCH'88, S. 283] [STA'00]. Die Transformationstemperatur des Glases G69250 beträgt 701 °C. Für das Glas-Keramik-Komposit in45 ist diese Änderung im Leitungsverhalten nicht nachweisbar, da auch der hohe Temperaturbereich mit der identischen Gleichung beschrieben werden kann. Im Vergleich mit Literaturwerten für Keramiken und Glaskeramiken zeigt in45 einen höheren Volumenwiderstand als 96 % Al_2O_3 (10^6 Ω·cm bei 700 °C) und CT800 (kommerzielles LTCC, Heraeus - 10^4 Ω·cm bei 700 °C), sowie ähnliche Werte wie DP951 (kommerzielles LTCC, Dupont). Es sei darauf hingewiesen, dass die Literaturwerte über die Impedanzen bestimmt wurden [KIT'15].

Bei 800 °C ist der Volumenwiderstand von in45 um mehr als 8 Größenordnungen höher als der der thermoelektrischen Oxide (vgl. Kapitel 5.2 und 6.3). Für eine siebgedruckte Isolationsschicht mit einer Schichtdicke von 5 µm und einer Fläche von 360 mm², wie in den hergestellten Generatoren verwendet, ergibt sich $R = 1{,}3 \cdot 10^5\ \Omega$ bei 800 °C. Der Isolator in45 kann damit als elektrischer Isolationswerkstoff für Multilayergeneratoren aus $CaMnO_3$ und $Ca_3Co_4O_9$ verwendet werden.

Pastenherstellung und Siebdruck

Die Isolationslage kann entweder als Grünfolie oder als Siebdruckschicht in den Multilayergenerator eingebracht werden. Eine Isolationsfolie hätte nach dem Sintern eine Dicke im Bereich von 50 µm bis 200 µm und eine siebgedruckte Schicht eine Dicke zwischen 5 µm und 40 µm. Durch die Verwendung einer dünneren Isolationsschicht kann ein höherer Füllfaktor beim Generator erreicht werden. Da in45 einen ausreichend hohen spezifischen Widerstand aufweist, kann auch mit dünnen siebgedruckten Isolationsschichten gearbeitet werden, ohne dass die Gefahr eines Kurzschlusses entsteht. Im Folgenden wird die Entwicklung der Siebdruckpaste dargestellt.

Zur Herstellung der Siebdruckpasten wurden drei verschiedene kommerzielle Siebdruckmedien verwendet: S1 (801026, Ferro), S2 (80820, Ferro) und S3 (Decoflux WB110, Zschimmer & Schwartz). In Vorversuchen wurde zunächst die Eignung der Siebdruck-

medien für die Herstellung von Isolationspasten für den halbautomatischen Siebdruck im Labormaßstab untersucht. Hierfür wurden auf Grundlage der jeweiligen Herstellerempfehlungen verschiedenen Versätze hergestellt (S3 wurde mit in35 getestet) und von Hand 10 min lang im Achatmörser homogenisiert. Mit allen drei Siebdruckmedien konnten Siebdruckpasten hergestellt werden. Pasten auf Basis von S2 und S3 trocknen relativ zügig an Luft ein (noch während der Homogenisierung im Achatmörser) und sind somit für den Siebdruck im Labormaßstab nicht geeignet.

Tabelle 7-3: Herstellung Siebdruckpaste in45.

Einwaage		Mahlung	Versatz Paste		Homogenisierung	Siebdruck
65 Vol-%	G69250	Attritor	69 Gew.-%	in45	Achatmörser, 10 min	Flut-& Druckrakel
35 Vol-%	SiO_2	1 h	31 Gew.-%	S1	Planetenkugelmühle: 500 ml Achatbecher, 4 Achatkugeln (d = 20 mm), 60 min, 300 min^{-1}	Trocknung: 80 °C, 5 min

Für die Aufbereitung im Labormaßstab wurden die Siebdruckpasten nach einer Vormischung mit dem Achatmörser mittels Planetenkugelmühle homogenisiert (siehe Tabelle 7-3). Die Ausbeute beträgt 80 %. Die Homogenisierung wurde mit einem Grindometer bewertet. Nach der Homogenisierung mit dem Achatmörser (10 min) beträgt die maximale Agglomeratgröße 17 µm und nach der Homogenisierung mit der Planetenkugelmühle 8 µm. Die gewählte Aufbereitungstechnologie bietet demzufolge eine akzeptable Alternative zum üblicherweise verwendeten Dreiwalzwerk.

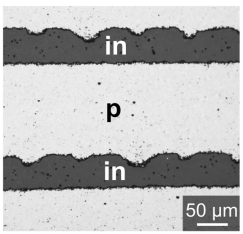

Abbildung 7-5: Querschliff der gesinterten Siebdruckschichten (in) zwischen $Ca_3Co_4O_9$-Lagen (p). Die Abbildung wurde von der Autorin bereits in [BRE'22a] veröffentlicht.

Die, wie in Tabelle 7-3 beschrieben, hergestellte Siebdruckpaste lässt sich gut verdrucken. Beim Einfachdruck werden je nach Einstellungen Schichtdicken von 22…24 µm nach dem Trocknen bzw. 10 µm nach dem Sintern erreicht. Durch Doppeldruck lässt sich die Trockenschichtdicke auf 28…34 µm erhöhen. Wie in Abbildung 7-5 dargestellt, zeigen die siebgedruckten Isolationsflächen nach dem Sintern im Querschliff ein deutliches Wellenprofil, welches auf das Siebgewebe zurückgeführt werden kann. Nach dem Siebdruck reichte das thixotrope Verhalten der Paste nicht aus, um die Gewebeabdrücke vollständig zu nivellieren. Im Vergleich mit kommerziellen Siebdruckpasten weist diese Paste somit eine ungenügende Thixotropie auf. In zukünftigen Arbeiten sollte sich durch die Verwendung

eines anderen Siebdruckmediums oder auch durch eine bessere Homogenisierung (Dreiwalzwerk) das rheologische Verhalten der Paste verbessern lassen.

Auf die sich bildenden Reaktionsschichten zwischen Isolationsmaterial, thermoelektrischen Oxiden und Metallisierung wird im Kapitel 8.3 detailliert eingegangen.

7.2 Opferfolie

Beim druckunterstützten Sintern verhindert die Opferfolie eine Reaktion des Substrates, hier der thermoelektrischen Oxide, mit den Setterplatten aus SiC. Die Opferfolie sollte gasdurchlässig sein, nicht mit den thermoelektrischen Oxiden reagieren und sich nach dem Sintern einfach entfernen lassen. Deshalb dürfen Opferfolien während des Brandes nicht verdichten.

Folienauswahl und -herstellung

Typische Materialien für Opferfolien im LTCC-Bereich sind Al_2O_3 oder ZrO_2, da diese im Sinterbereich um 900 °C nicht verdichten [RAB'05]. Für das druckunterstützte Sintern der thermoelektrischen Oxide wurden drei verschiedene Opferfolien verwendet: eine kommerzielle Al_2O_3-Folie (Ceramtape A, CeramTec) mit einer Gründicke von 300 µm und einer mittleren Partikelgröße von ca. 1 µm, eine selbstgegossene Al_2O_3-Folie mit einer Gründicke von 80 µm und einer mittleren Partikelgröße von 1,3 µm und eine selbstgegossene ZrO_2-Folie mit einer Gründicke von 100 µm und einer mittleren Partikelgröße von 1,6 µm. Die Folienrezepturen finden sich auf S. 29. Die Opferfolien werden unten und oben auf das jeweilige Laminat laminiert.

Opferfolien für $Ca_3Co_4O_9$

Sowohl die kommerzielle Folie aus Al_2O_3 als auch die selbstgegossene Folie aus ZrO_2 sind grundsätzlich als Opferfolie für das druckunterstützte Sintern von $Ca_3Co_4O_9$ geeignet. Die ZrO_2-Folie lässt sich nach dem Sintern allerdings wesentlich schlechter entfernen als die Al_2O_3-Folie. Bei letzterer reicht ein Abspülen mit Wasser, nachdem das Laminat einen Tag lang in Wasser gelagert wurde. Die ZrO_2-Folie muss hingegen abrasiv mit einem Schwamm entfernt werden. Bei beiden Opferfolientypen verbleibt eine Reaktionsschicht, welche mit Schleifpapier entfernt werden muss.

Die REM-Gefügeaufnahmen (vgl. Abbildung 7-6) zeigen, dass sowohl bei Einsatz von Al_2O_3- als auch ZrO_2-Opferfolien Reaktionsschichten gebildet werden. Die Zusammensetzungen und Dicken dieser Schichten sind in Tabelle 7-4 zusammengefasst. Wie in Abbildung 7-6a) dargestellt, bilden sich zwischen der ZrO_2-Opferfolie und $Ca_3Co_4O_9$ relativ dicke Reaktionsschichten. Auf $Ca_3Co_4O_9$ folgt eine 5 µm dicke Co- und O-reiche Schicht (Notation 1), wahrscheinlich Co_3O_4, und dann eine 15 µm dicke Ca-, Zr- und O-reiche Schicht (Notation 2), wahrscheinlich $CaZrO_3$. Die Reaktionsschichten zwischen $Ca_3Co_4O_9$ und der Al_2O_3-Opferfolie sind wesentlich schwächer ausgeprägt, wie in Abbildung 7-6b) gezeigt. Auf $Ca_3Co_4O_9$ folgt zunächst eine nicht durchgehende Co- und O-reiche Schicht (Notation 3), wahrscheinlich Co_3O_4-Körner. Darauf folgt eine ca. 3 µm dicke Schicht, die Ca und Al enthält (Notation 4). Zusätzlich zu den EDS-Verteilungskarten wurden die Reaktionsschichten im

Rahmen einer Masterarbeit [STA'20] mittels streifend einfallender Röntgendiffraktometrie untersucht. Dabei bestätigte sich die Ausbildung von $CaZrO_3$ und Co_3O_4 bei der ZrO_2-Opferfolie. Bei der Al_2O_3-Opferfolie konnten wiederum Co_3O_4 und $CaAl_2O_4$ nachgewiesen werden.

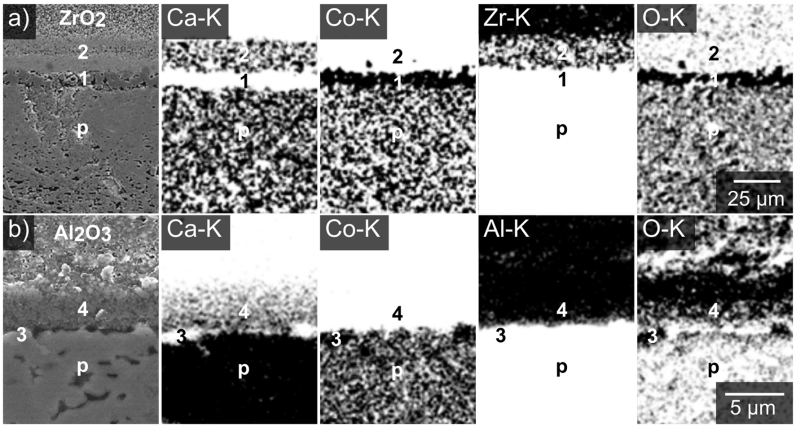

Abbildung 7-6: REM-Gefügeaufnahmen der Reaktionsschichten zwischen $Ca_3Co_4O_9$ und Opferfolie aus a) ZrO_2 und b) Al_2O_3 mit zugehörigen EDS-Verteilungskarten (Beschleunigungsspannung 15 kV). Die einzelnen Reaktionsschichten sind mit Zahlen und $Ca_3Co_4O_9$ mit p gekennzeichnet.

Die 20 µm dicken Reaktionsschichten zwischen der ZrO_2-Opferfolie und $Ca_3Co_4O_9$ scheinen zu einer unerwünscht stärkeren Haftung der Opferfolie zu führen. Dies erschwert deren Entfernung nach dem Sintern. Zudem ist insbesondere die Ausbildung einer 5 µm dicken Co_3O_4-Schicht auf Grund der Gesundheits- und Umweltgefahren [BUN'14] kritisch zu bewerten.

Tabelle 7-4: Zusammensetzung und Schichtdicke der Reaktionsschichten.

Reaktionsschichten zwischen	Elemente in Mol-%	vermutete Verbindung	Schichtdicke in µm
ZrO_2-Opferfolie + $Ca_3Co_4O_9$	Ca (15 %), Zr (20 %), O (65 %)	$CaZrO_3$	15
	Co (40 %), O (60 %)	Co_3O_4	5
Al_2O_3-Opferfolie + $Ca_3Co_4O_9$	Ca (4 %), Al (36 %), O (60 %)	$CaAl_2O_4$	3
	Co (39 %), O (61 %)	Co_3O_4	1

Die kommerzielle Al_2O_3-Opferfolie ist, aufgrund des besseren Ablöseverhaltens sowie der dünneren Reaktionsschichten, für das druckunterstützte Sintern von $Ca_3Co_4O_9$ besser geeignet.

Opferfolien für $CaMnO_3$

Das druckunterstützte Sintern von $CaMnO_3$ ist im Vergleich zu $Ca_3Co_4O_9$ wesentlich anspruchsvoller. Das druckunterstützte Sintern führt im untersuchten Temperaturbereich von 880 °C bis 950 °C immer zum Bruch der $CaMnO_3$-Multilayer. Je nach verwendeter Opferfolie unterscheidet sich das Versagensbild wie in Abbildung 7-7 dargestellt. Die entstehen-

den Bruchstücke weisen scharfe Kanten auf. Dicke Al_2O_3-Opferfolien (300 µm) führen zu sehr vielen kleinen Bruchstücken (vgl. Abbildung 7-7b), wohingegen dünne ZrO_2-Opferfolien (100 µm) zu wenigen, großen Bruchstücken führen (vgl. Abbildung 7-7a). Die Sintertemperatur hat keinen großen Einfluss auf die Anzahl der Bruchstücke, sowohl Sintern bei 880 °C als auch bei 950 °C führt zu einem Versagensbild ähnlich Abbildung 7-7a). Die Abkühlgeschwindigkeit (1 K/min oder 5 K/min) hat ebenfalls keinen Einfluss auf die Anzahl der Bruchstücke. Bis zu einer Sintertemperatur von 950 °C treten keine Reaktionsschichten zwischen den verschiedenen Opferfolien und $CaMnO_3$ auf.

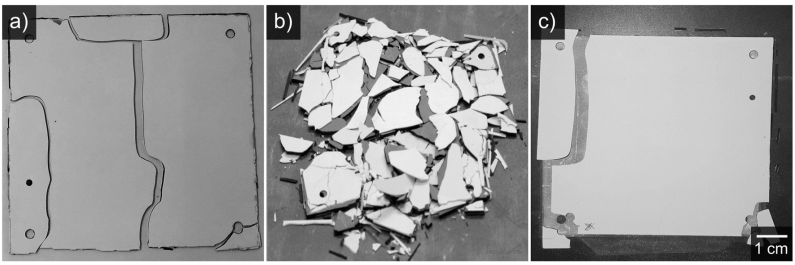

Abbildung 7-7: Versagensbilder von $CaMnO_3$-Laminaten nach Drucksintern mit 7,5 MPa bei 920 °C a) mit 100 µm ZrO_2-Opferfolie, b) mit 300 µm Al_2O_3-Opferfolie, c) mit 80 µm Al_2O_3-Opferfolie.

$CaMnO_3$ weist nach dem Drucksintern bei 900 °C und 7,5 MPa eine wesentlich geringere Festigkeit als $Ca_3Co_4O_9$ auf (Ball-on-Three-Balls: $CaMnO_3$ $\hat{\sigma}_0$ = 68 MPa, $Ca_3Co_4O_9$ $\hat{\sigma}_0$ = 227 MPa) [STA'20]. Zudem durchläuft $CaMnO_3$ zwei Phasensprünge von orthorhombisch zu tetragonal bei 896 °C und von tetragonal zu kubisch bei 913 °C [TAG'89]. Dabei ändert sich unter anderem der Wärmeausdehnungskoeffizient. Diese Phasensprünge werden in der Literatur mit Abkühlrissen in Verbindung gebracht [SRI'15].

Die Form der Bruchstücke deutet auf Abkühlrisse hin. Da eine In-situ-Untersuchung der Rissbildung beim druckunterstützten Sintern nicht möglich ist, wurde das Abkühlverhalten beim drucklosen Sintern unterhalb 1000 °C von Laminaten ohne Opferfolie, sowie mit ZrO_2-Opferfolie und Al_2O_3-Opferfolie mittels Hochtemperaturlaserprofilometrie untersucht. Dabei zersprangen die Laminate mit Al_2O_3-Opferfolie beim Abkühlen bei ca. 600 °C, wohingegen die Laminate ohne Opferfolie sowie die Laminate mit ZrO_2-Folie nicht versagten. Damit bestätigt die Laserprofilometrie die Vermutung, dass Risse entstehen, wenn die Abkühlspannungen die Festigkeit der $CaMnO_3$-Multilayer überschreiten.

Es kommt sowohl bei einer Sintertemperatur oberhalb als auch unterhalb der Phasensprünge zum Versagen der Laminate. Damit können die Phasensprünge als Ursache für die Risse ausgeschlossen werden. Ein ähnlicher Befund zeigte sich an $CaMnO_3$ auch beim Sparkplasmasintern mit 75 MPa [KOL'17].

Den größten Einfluss auf das Versagen der $CaMnO_3$-Laminate hat die verwendete Opferfolie. Zum besseren Verständnis wurde in einer von der Autorin betreuten Masterarbeit [STA'20] das Abkühlverhalten thermoelektrischer Multilayer aus $Ca_3Co_4O_9$ oder $CaMnO_3$ simuliert. Auf Grundlage von Wärmeausdehnungskoeffizienten, Poissonzahlen und *E*-Moduln der

einzelnen Schichten wurden mittels Finite-Elemente-Methode in ANSYS (R19.2, Academic) das Abkühlverhalten verschiedener Multilayer simuliert. Die Eingabedaten für die Simulation orientieren sich an den realen Laminaten. Die simulierten Laminate haben eine Kantenlänge von 70 mm und die Dicke des thermoelektrischen Oxides beträgt 0,6 mm. Das Laminat wird oben und unten von Opferfolien abgeschlossen. Zwischen Opferfolie und thermoelektrischem Material wird ein kraft- und stoffschlüssiger Verbund angenommen. Da die Laminate symmetrisch sind, reicht ein Viertelmodell für die Berechnung aus. Die verwendeten Eingabedaten und Randbedingungen finden sich im Anhang (S. 135f).

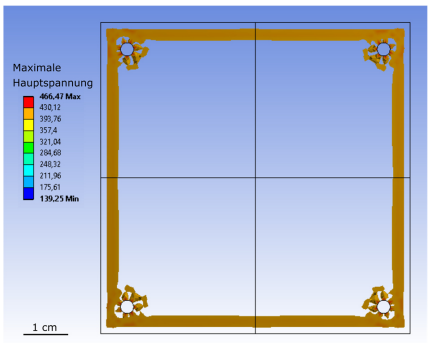

Abbildung 7-8: Hauptspannungsverlauf für ein Laminat aus $CaMnO_3$ mit 300 µm ZrO_2-Opferfolie.

Die simulierten Abkühlspannungen (Zugspannungen) übersteigen für alle Multilayer die an den gesinterten Multilayern bestimmten Festigkeiten. Bei der Simulation handelt es sich nur um eine Annäherung an die wahren Zusammenhänge, die zudem stets abhängig von den Eingabedaten ist. Die Eingabedaten lagen zum Großteil nicht in Abhängigkeit von der Temperatur vor. Trotzdem zeigen die simulierten Abkühlspannungen Tendenzen für die Abkühlspannungen im echten Multilayer auf. Die Simulationen bestätigten verschiedene Beobachtungen. In Abbildung 7-8 ist der Hauptspannungsverlauf in einem $CaMnO_3$-Multilayer dargestellt. Besonders hohe Spannung treten demnach im Bereich der Stanzlöcher sowie am Rand auf. Ein Vergleich dieser Hauptspannungsverläufe mit den realen Rissbildern (Abbildung 7-7) zeigt eine gute Übereinstimmung. Die berechneten Abkühlspannungen für unterschiedliche Opferfolientypen und Abkühlgeschwindigkeiten sind in Tabelle 7-5 zusammengefasst. Die berechneten Abkühlspannungen beim $Ca_3Co_4O_9$ sind nur etwa halb so hoch wie beim $CaMnO_3$. $Ca_3Co_4O_9$ versagt im Gegensatz zu $CaMnO_3$ nicht beim druckunterstützten Sintern. Soweit stimmen Simulation und Beobachtung überein. Außerdem zeigt sich, dass die Abkühlgeschwindigkeit kaum einen Einfluss auf die Abkühlspannungen hat. Auch experimentell hatte die Abkühlgeschwindigkeit keinen Einfluss auf das Versagensbild. Die simulierte Abkühlspannung ist bei Verwendung der 300 µm dicken Al_2O_3-Opferfolien doppelt so hoch wie bei der 100 µm dicken ZrO_2-Folie. Auch hier stimmen Simulation und Beobachtungen überein.

Tabelle 7-5: Simulierte Abkühlspannungen in druckgesinterten Laminaten in Abhängigkeit von Opferfolienmaterial, Opferfoliendicke und Abkühlgeschwindigkeit zwischen 800 °C und 400 °C. Die letzte Spalte gibt an, ob die jeweilige Simulation durch einen Versuch ergänzt wurde.

	Opferfolie	Opferfoliendicke in µm	Abkühlgeschwindigkeit in K min^{-1}	Abkühlspannung in MPa	validiert
$Ca_3Co_4O_9$	Al_2O_3	300	5	**195**	**ja**
$Ca_3Co_4O_9$	ZrO_2	300	5	**229**	**nein**
$CaMnO_3$	Al_2O_3	300	4	**404**	**ja**
$CaMnO_3$	Al_2O_3	300	0,4	**406**	**ja**
$CaMnO_3$	Al_2O_3	100	4	**194**	**ja**
$CaMnO_3$	ZrO_2	300	4	**402**	**nein**
$CaMnO_3$	ZrO_2	100	4	**242**	**ja**

Im nächsten Schritt wurde simuliert, ob die Art der Opferfolie oder die Opferfoliendicke den größeren Einfluss auf die Abkühlspannungen haben. Dabei zeigt sich, dass bei gleicher Foliendicke durch ZrO_2- und Al_2O_3-Opferfolien nahezu identische Abkühlspannungen verursacht werden. Durch Reduzierung der Opferfoliendicke von 300 µm auf 100 µm können unabhängig vom Opferfolienmaterial die Abkühlspannungen etwa halbiert werden. Das deutet daraufhin, dass vor allem die Dicke der Opferfolie und nicht ihre Werkstoffeigenschaften ausschlaggebend für die Abkühlspannungen im Multilayer ist. Zur Minimierung der Abkühlspannungen muss demzufolge eine dünnere Opferfolie verwendet werden.

Ein Validierungsversuch mit einer 80 µm Al_2O_3-Folie bestätigt die Simulation. Das Bruchbild dargestellt in Abbildung 7-7c) gleicht dem Laminat mit einer 100 µm ZrO_2-Folie (Abbildung 7-7a). Es ist anzunehmen, dass durch eine weitere Dickenreduktion der Opferfolie das Versagen der $CaMnO_3$-Laminate verhindert werden kann.

Ausgehend von den Simulationsergebnissen wurden die in Kapitel 6.3 beschriebenen Laminate mit der dünnen ZrO_2-Folie aufgebaut.

7.3 Metallisierung

Die Metallisierung stellt beim Multilayergenerator den elektrischen Kontakt zwischen p- und n-Typ her. Außerdem werden auf die Metallisierung die Litzen angelötet und somit ein elektrischer Kontakt vom Generator zum Verbraucher hergestellt. Beim Unileggenerator ersetzt die Metallisierung zudem den thermoelektrischen n- bzw. p-Typ. Die Metallisierung sollte die folgenden Anforderungen erfüllen: Co-Sinterfähigkeit mit den thermoelektrischen Oxiden, gute Haftung auf den thermoelektrischen Oxiden und geringe Übergangswiderstände zwischen den thermoelektrischen Oxiden und der Metallisierung. In der Literatur finden sich nach Kenntnisstand der Autorin keine systematischen Untersuchungen zu Metallisierungen für $Ca_3Co_4O_9$ oder $CaMnO_3$. Im folgenden Kapitel werden kommerzielle

Metallisierungspasten aus dem LTCC-Bereich auf ihre Eignung als Metallisierung im thermoelektrischen Generator hin untersucht. [35]

Tabelle 7-6: Eigenschaften der Metallisierungspasten und Reaktionsschichten mit $CaMnO_3$ (Zusammensetzung in Mol-% mit EDS Punktanalyse bestimmt, jeweils ±2 Mol-%). Für Details zu den Reaktionsschichten siehe Text und Abbildung 7-9.

Paste	*S* in µV/K	*κ* in W/mK	Reaktionsschichten mit n-Typ
DP6145	1…10	170…140	1: 0,5…1 µm - Ca (14%), Si (10%), O (70%)
Ag	0 °C…900 °C	0 °C…900 °C	2: 0,5…1 µm - Ca (9%), Mn (22%), O (64%), Si (5%)
	[CUS'58]	[DRE'17]	
DP6146	-5…-7	20…50	1: 0,5…2 µm - Ca (16%), Mn (20%), Bi (2%), O (62%)
Ag_8Pd_2	0 °C…300 °C	0 °C…900 °C	
	[DRE'17]	[DRE'17]	
DP6134	-5…-7	20…50	1: 5…10 µm - Ca (12%), Si (12%), Bi (12%), O (58%)
Ag_8Pd_1	0 °C…300 °C	0 °C…900 °C	2: 5 µm - Ca (13%), Bi (7%), Mn (19%), O (58%)
	[DRE'17]	[DRE'17]	
DPLL509	4…-17	26…76	keine
AuPt	0 °C…900 °C	25 °C	
	[CUS'58]	[POW'54]	

Als mögliche Metallisierungen für oxidische thermoelektrische Generatoren kommen Ag, AgPd und AuPt in Frage, da diese bei 900 °C in Luft co-gesintert werden können und diese mit entsprechenden Loten auch gut lötbar sind. Die untersuchten Pasten und ihre Eigenschaften sind in Tabelle 7-6 zusammengefasst. Zur Bestimmung des Übergangswiderstandes wurden Streifen der jeweiligen Pasten bei 900 °C auf gesinterte Stäbchen aus $CaMnO_3$ und $Ca_3Co_4O_9$ eingebrannt. Eine optische Bemusterung zeigte bei der AuPt-Paste im Gegensatz zu den anderen Pasten Haftungsprobleme wie Abplatzungen. Eine nähere Untersuchung der Haftung wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Metallisierungspasten für LTCC-Anwendungen enthalten neben den Metallen noch Haftvermittler wie Glasfritte oder Bi_2O_3. Diese Haftvermittler bilden typischerweise eine Reaktionsschicht mit dem LTCC und sorgen so für eine gute Haftung. Im Falle der thermoelektrischen Oxide können die sich bildenden Reaktionsschichten jedoch zu einem hohen Übergangswiderstand führen.

Mittels EDS wurden die Reaktionsschichten zwischen den unterschiedlichen Metallisierungen und $CaMnO_3$ analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7-6 und Abbildung 7-9 dargestellt. Zwischen DP6145 (Ag) und $CaMnO_3$ bzw. DP6146 (Ag_8Pd_2) und $CaMnO_3$ bilden sich nur sehr dünne Reaktionsschichten (bis 2 µm). Auf Grundlage der EDS-Analyse handelt es sich wahrscheinlich um $CaSiO_3$ (a) Schicht 1) und $CaMn_2O_4$ (a) Schicht 2) bzw. Bi-reiches $Ca_{0,9}Bi_{0,1}MnO_3$ (b) Schicht 1). Zwischen DP6134 (Ag_8Pd_1) und $CaMnO_3$ bilden sich dagegen

[35] Die experimentelle Durchführung übernahm in Teilen Herr Patryk Marucha während seiner Praktikumsarbeit unter der Anleitung der Autorin.

dickere Reaktionsschichten (5…10 µm). Anhand der EDS-Analysen lassen sich folgende Reaktionsschichten vermuten: auf $CaMnO_3$ folgt ein Bi-reiches $Ca_{0,7}Bi_{0,3}MnO_3$ (c) Schicht 2) und dann eine Bi_2O_3 haltige $CaSiO_3$-Schicht (c) Schicht 1), in die einzelne längliche Calciumaluminiumsilikat-Kristallite eingelagert sind. Der elektrische Widerstand ist vor allem bei der $CaSiO_3$-Schicht und den Calciumaluminaten hoch, da es sich hierbei um elektrische Isolatoren handelt [HOS'18] [TAK'13]. DP6134 enthält neben Ag_8Pd_1 noch einen sehr hohen Anteil an Haftvermittlern wie Bi (10 Mol-%) [LAU'12]. Der hohe Anteil an Haftvermittlern führt beim Co-Sintern mit $CaMnO_3$ wahrscheinlich zur Bildung sehr ausgeprägter Reaktionsschichten. DP6134 wurde bereits als Metallisierungspaste für verschiedenste thermoelektrische Materialien wie LSCO [TEI'16], $CaMnO_3$ [REI'17a] und $Ca_3Co_4O_9$ [BOC'19] verwendet. Zwischen $CaMnO_3$ und DPLL509 (AuPt) bilden sich keine Reaktionsschichten. Diese Paste wies auch Haftungsprobleme mit $CaMnO_3$ auf. Das Fehlen von Reaktionsschichten wirkt sich demnach negativ auf die Haftung der Metallisierung aus. Metallisierte $Ca_3Co_4O_9$-Prüfkörper wurden nicht im REM untersucht.

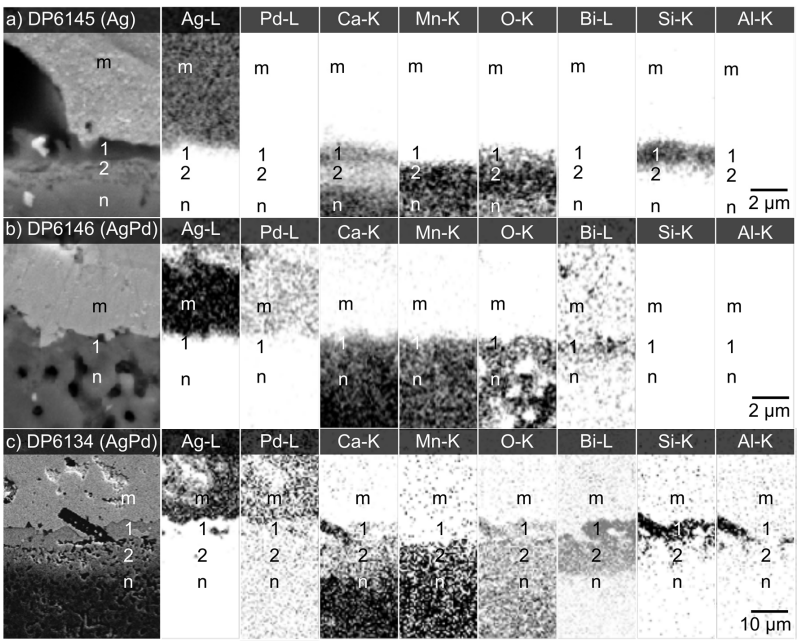

Abbildung 7-9: REM-Aufnahmen verschiedener Metallisierungen auf $CaMnO_3$ mit zugehörigen EDS-Verteilungskarten. Beschleunigungsspannung 20 kV, m für Metallisierung, n für $CaMnO_3$, Reaktionsschichten mit Zahlen.

Die Übergangswiderstände für ausgewählte Metallisierungspasten sind in Abbildung 7-10 dargestellt. Die geringsten Übergangswiderstände (2…5 mΩ) zeigen sich zwischen DP6146 (Ag_8Pd_2) und den thermoelektrischen Oxiden, die höchsten (11…16 mΩ) zwischen DP6134 (Ag_8Pd_1) und $CaMnO_3$ bzw. $Ca_3Co_4O_9$. Auffällig ist bei Metallisierungen mit DP6134 außerdem die sehr hohe Standardabweichung der Messwerte. Metallisierungen mit dicken Reak-

tionsschichten weisen somit einen hohen Übergangswiderstand auf. Damit bestätigt sich, dass dicke Reaktionsschichten aus schlecht leitenden Verbindungen wie $CaSiO_3$ zu einem höheren Übergangswiderstand führen. Bei der Auswahl einer geeigneten Metallisierung ist demnach vor allem auf die der Paste zugesetzten Haftvermittler zu achten da diese zur Ausbildung unterschiedlich dicker Reaktionsschichten führen. Dreßler [DRE'17] untersuchte bereits Übergangswiderstände zwischen LSCO und verschiedenen Metallisierungspasten u.a. DP6134 (Ag_8Pd_1). Dabei stimmen Dreßlers Werte gut mit den hier bestimmten überein.

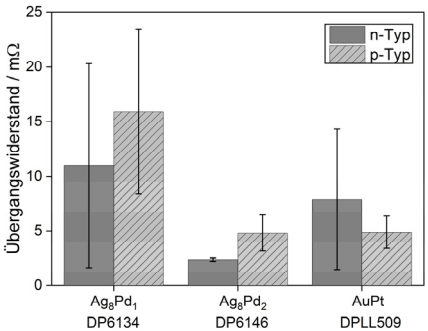

Abbildung 7-10: Übergangswiderstand zwischen Metallisierung und thermoelektrischen Oxiden

Der Einfluss der Übergangswiderstände auf die maximale elektrische Leistung eines Multilayergenerator lässt sich mit einer kurzen Berechnung einordnen. Hierbei wird als Modellgenerator der bis jetzt leistungsfähigste Multilayergenerator von Funahashi [FUN'11] herangezogen. Bei diesem Unileggenerator aus 50 Einzelpaaren, ergäben sich aus 100 Metall-Thermoelektrika-Übergängen je nach Paste ein Gesamtübergangswiderstand von 1,6 Ω für DP6134 bzw. 0,5 Ω für DP6146 (Produkt aus Übergangswiderstand und Anzahl der Metall-Thermoelektrika-Übergänge). Der rechnerische Widerstand des Generators durch die thermoelektrischen Schenkel beträgt bei der Materialkombination $Ca_3Co_4O_9$ und AgPd nach Gleichung (15) 15,5 Ω (vgl. Tabelle 0-13 im Anhang). Der Gesamtwiderstand des Generators erhöht sich also durch den Übergangswiderstand je nach verwendeter Paste um 10 % (DP6134) bzw. um 3 % (DP6146) und damit sinkt die maximale elektrische Leistung der Generatoren um eben diese Prozente. Dies verdeutlicht die Bedeutung der Auswahl einer geeigneten Metallisierung.

Insbesondere bei Unileggeneratoren spielt auch die Wärmeleitfähigkeit der Metallisierung eine Rolle. Diese sollte möglichst gering sein, um einen thermischen Kurzschluss des Generators zu vermeiden. Da Ag eine um den Faktor 8 höhere Wärmeleitfähigkeit (vgl. Tabelle 7-6) aufweist als AgPd, ist letzteres zu bevorzugen. AgPd kann im Gegensatz zu Ag im Unileg mit $Ca_3Co_4O_9$ auch als n-Typ fungieren.

Auf Grund der guten Haftung, der niedrigen Übergangswiderstände und der relativ geringen Wärmeleitfähigkeit wurde die Metallisierungspaste DP6146 (Ag_8Pd_2) für den Aufbau der Demonstratoren ausgewählt.

8 Multilayergeneratoren

Im folgenden Kapitel werden Multilayergeneratoren aus den thermoelektrischen Materialien $Ca_3Co_4O_9$ und $CaMnO_3$ hergestellt. Die bei 900 °C co-gesinterten Demonstratoren werden hinsichtlich ihrer Mikrostruktur und ihrer thermoelektrischen Leistung charakterisiert. Durch die Simulation der thermoelektrischen Kennwerte der Generatoren für verschiedene Temperaturverläufe werden die erreichten Kennwerte eingeordnet. Ausgehend von den defektfreien Unileggeneratoren werden Optimierungspotentiale aufgezeigt.

8.1 Demonstratorfertigung

Im folgenden Kapitel wird basierend auf der in Abbildung 3-1, S. 25 dargestellten Multilayertechnologie die Fertigung der Demonstratoren beschrieben. Es wird dabei insbesondere auf die Adaption des Generatordesigns zur Multilayerfertigung im Mehrfachnutzen eingegangen.

Materialauswahl

Tabelle 8-1: Übersicht der in den Generatoren verwendeten Materialien

Material	Pulverherstellung	Pulvereigenschaften	Materialeigenschaften
p-Typ	Kalzinierung:	d_{50} = 3,9 µm	900 °C, 2,5 MPa:
$Ca_3Co_4O_9$	900 °C, 12 h, 1x	S_m = 3,44 m^2/g	PF(600 °C) = 212 µW/mK^2
	15 min Attritormahlung	ρ_{rein} = 4,68 g/cm^3	ZT(600 °C) = 0,11
			900 °C, 7,5 MPa:
			PF(600 °C) = 315 µW/mK^2
			ZT(600 °C) = 0,068
n-Typ	Kalzinierung:	d_{VSSA} = 0,09 µm[36]	900 °C, 7,5 MPa:
$Ca_{0,98}Sm_{0,02}MnO_3$ + 4 Gew.-% CuO	1250 °C, 2 h, 1x	S_m = 14,14 m^2/g	PF(600 °C) = 86 µW/mK^2
	4 h Attritormahlung	ρ_{rein} = 4,63 g/cm^3	ZT(600 °C) = 0,03
Isolator in45	45 Vol-% SiO_2 + 55 Vol-% G69250	d_{50} = 2,3 µm	R_v(600 °C) = 2,9 · 10^8 Ωcm
	1 h Attritormahlung	ρ_{rein} = 2,89 g/cm^3	
Metallisierung Ag_8Pd_2 (DP6146)	kommerzielle Paste		$R_ü$ < 5 mΩ
Opferfolie Al_2O_3 (Ceramtape A)	kommerzielle Folie	d_{50} ≈ 1 µm	

Die Sintertemperatur für die Multilayergeneratoren ist durch die Phasenstabilität des $Ca_3Co_4O_9$ auf 900 °C beschränkt. Durch druckunterstütztes Sintern sollen $CaMnO_3$ und $Ca_3Co_4O_9$ co-gesintert werden. Als Nebeneffekt wird $Ca_3Co_4O_9$ texturiert. Die hergestellten Generatoren sollten ihre Nutzrichtung orthogonal zur Pressrichtung haben, um von den verbesserten thermoelektrischen Eigenschaften zu profitieren. Es sei noch einmal darauf

[36] Abgeschätzter Partikeldurchmesser über die volumenspezifische Oberfläche nach (25), S. 33.

hingewiesen, dass die thermoelektrischen Eigenschaften des bei 900 °C gesinterten $CaMnO_3$ auf Grund der geringen Dichte deutlich schlechter sind als die vom $Ca_3Co_4O_9$. Basierend auf den Untersuchungen in Kapitel 5 bis 7 wurden die in Tabelle 8-1 dargestellten Materialien für die thermoelektrischen Generatoren ausgewählt. Die Pulverherstellung für die einzelnen Materialien ist jeweils detailliert in Tabelle 5-3, Tabelle 6-5 und Tabelle 7-3 in den vorherigen Kapiteln beschrieben.

Generatordesigns

Für die Herstellung der Multilayergeneratoren werden zwei verschiedene Generatordesigns verwendet: der pn-Generator ($Ca_3Co_4O_9$ und $Ca_{0,98}Sm_{0,02}MnO_3$) und der Unileggenerator (schematische Darstellung in Abbildung 2-9, maßstabsgerechte Darstellung in Abbildung 8-1). Für letzteren wird nur der p-Typ ($Ca_3Co_4O_9$) als thermoelektrisches Material eingesetzt, anstelle des n-Typs wird die Metallisierung verwendet. Durch diese Bauweise wird die Komplexität des Generators vereinfacht, insbesondere, da der thermoelektrische n-Typ ($CaMnO_3$) zum Versagen während des druckunterstützten Sinterns neigt.

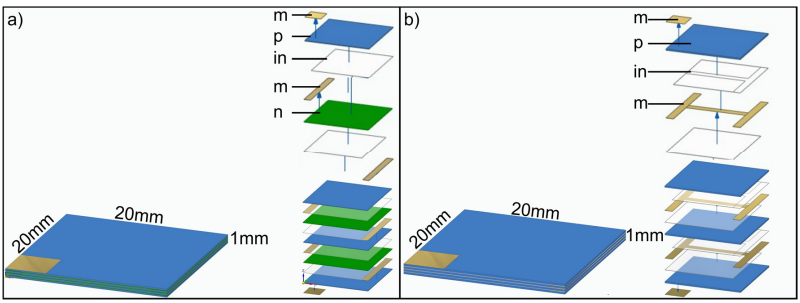

Abbildung 8-1: Modell und Explosionsdarstellung der einzelnen Lagen des a) pn-Generators und b) Unileggenerators mit m…Metallisierung, p…$Ca_3Co_4O_9$, n…$CaMnO_3$ und in…Isolationslage.

Bei beiden Designs werden die thermoelektrischen Oxide als Grünfolie eingebracht. Die Isolation und die Metallisierung werden auf die Grünfolien siebgedruckt. Die Dimensionierung des Generators basiert auf den Anforderungen des verwendeten Prüfstandes sowie den Vorgaben durch die verwendete Prozesstechnik (Foliengießanlage, Siebdrucker, Presse für das druckunterstützte Sintern). Die Generatoren haben eine Breite von 20 mm und eine Länge von 20 mm. Es wird eine Dicke von 1…1,5 mm angestrebt, diese ist vom verwendeten Druck abhängig. Die Generatoren bestehen aus je drei elektrisch in Reihe geschalteten thermoelektrischen Paaren. Die pn-Generatoren werden mit 7,5 MPa, die Unileggeneratoren mit 2,5 MPa oder 7,5 MPa bei 900 °C druckunterstützt gesintert. Einen Überblick gibt Tabelle 8-3.

Multilayerlayout

Zur Kostenersparnis wird in der Multilayertechnologie im Nutzen gefertigt. Das Generatordesign muss deshalb auf die einzelnen Fertigungsschritte Stanzen, Siebdruck, Laminieren und Sintern übertragen werden. In Abbildung 0-6 im Anhang ist das Layout für Stanzen und

Siebdruck für eine Lage exemplarisch dargestellt. Es handelt sich dabei um einen 8-fach Nutzen auf 6" × 6" Einzelfolien.

Das entwickelte Generatordesign erfordert keine vertikalen Kontaktierungen durch die Folien (Vias), so dass im Stanzlayout auch keine entsprechenden Stanzlöcher erforderlich waren. In der Multilayertechnologie werden Stanzungen allerdings auch als Schnitt- und Positioniermarkierungen für die nachfolgenden Technologieschritte wie Siebdruck, Laminieren und Vereinzelung eingesetzt. Im vorliegenden Layout werden die einzelnen Siebdrucklagen durch die in Abbildung 0-6 im Anhang dargestellten gestanzten und siebgedruckten Markierungen positioniert. Je nach Lage sind zwischen ein bis drei Siebdruckschritte notwendig. Eine Übersicht über die verschiedenen Siebdrucklayouts für die einzelnen Lagen bietet Abbildung 0-7 im Anhang. Insgesamt wurden fünf verschiedene Siebe für den Siebdruck genutzt.

Laminieren und Sintern erfolgen im 4-fach Nutzen auf einer Grundfläche von 70 mm × 70 mm.

Foliengießen und Siebdruck

Die Folienschlicker für n- und p-Typ wurden anhand der Folienrezepturen auf S. 29 hergestellt, die weiteren Parameter sind in Tabelle 8-2 zusammengefasst. In Kapitel 5 und 6 wurden Folienschlickerrezepturen für 90 mm breite Folien entwickelt. Für den verwendeten Siebdrucker werden 6“ breite Folien benötigt, sodass nun 160 mm breite Folien vergossen wurden. Durch das erhöhte Folienoberflächen-Volumenverhältnis ändert sich das Trocknungsverhalten der Folie nach dem Schlickerguss. Zur Vermeidung von Trocknungsrissen ist deshalb ein um 5 Vol.-% erhöhter Anteil an Binder-Weichmacher-Lösung nötig. Die so hergestellten und für den Generatoraufbau verwendeten Grünfolien haben eine Dicke von 86 µm ($CaMnO_3$) bzw. 150 µm ($Ca_3Co_4O_9$).

Tabelle 8-2: Herstellungsparameter für die Multilayergeneratoren.

Schlicker	Folienguss	Siebdruck	Laminieren	Sintern
Einwaage laut Gleichung (S. 29)	160 mm Breite	6" × 6"-Folie	70 mm×70 mm	900 °C, 2 h
	0,4 m/min	Flut-& Druckrakel		2,5 MPa oder 7,5 MPa
Rollieren: 20 h, Entlüften: 15 min	Vorrakel: 450 µm	Trocknung: 80 °C, 5 min	20 MPa, 20 min, 70 °C	
	Gießrakel: 300 µm			

Für die Isolationslage wurden insgesamt 100 g Siebdruckpaste, wie in Tabelle 7-3 beschrieben, hergestellt. Isolations- und Metallisierungspaste ließen sich auf den thermoelektrischen Folien gut verdrucken. Ein Mehrfachdruck ist möglich. Bei der $CaMnO_3$-Folie haften die siebgedruckten Schichten schlecht, da die Folienoberfläche durch die Partikel im Submikronbereich sehr glatt ist. Die bedruckten Einzelfolien müssen entsprechend vorsichtig gehandhabt werden. Die Trockenschichtdicke der Isolationspaste ist mit 52 µm im Vergleich zu der der Metallisierungspaste mit 10 µm sehr hoch. Dies deutet auf eine zu hohe

Pastenviskosität und einen zu hohen Füllgrad hin. Die unterschiedlichen Schichtdicken führen im Mehrfachdruck mit unterschiedlichen Pasten zu Problemen. So ergibt sich innerhalb der Metallisierungsfläche eine Höhendifferenz von 30…40 µm. Diese ist in Abbildung 8-2 mit Pfeilen markiert. Eine Verringerung der Viskosität der Isolationspaste und angepasste Siebdruckparameter führen bei der zweiten Siebdruckcharge (Folien für den pn-Generator) zu Trockenschichtdicken von 18 µm. Aufgrund der begrenzten Ressourcen war es nicht möglich, den Siebdruck für die Unilegfolien zu wiederholen. Daraus resultieren sehr hohe Gesamtdicken der Siebdruckschichten bis 120 µm, sowie große Höhendifferenzen in der Metallisierungsebene.

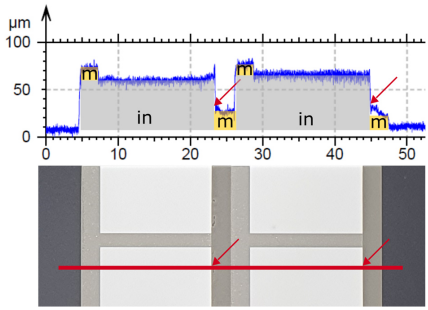

Abbildung 8-2: Siebdruck mit zugehörigem Höhenprofil der mittleren Lage des Unilegs. Kritische Stellen sind mit Pfeilen markiert. Im Höhenprofil sind zur besseren Visualisierung farbige Flächen für die Metallisierungsschicht (m) und die Isolationsschicht (in) eingezeichnet.

Laminieren und Sintern

Die Laminierparameter sind in Tabelle 8-2 zusammengefasst. Zwischen die bedruckten Folien wurden im Wechsel unbedruckte Folien eingebracht, um die Dicke der thermoelektrischen Schichten zu erhöhen. Im Unilegdesign erfolgte eine Kompensation der Höhenunterschiede zwischen bedruckten und unbedruckten Flächen durch das Einbringen von Grünfolien auf die unbedruckten Flächen. Dadurch konnten Risse während des Laminierens vermieden werden. Die Gründicke der Laminate für die Unileggeneratoren lag zwischen 2,05…2,25 mm, die der pn-Generatoren bei 1,55 mm.

Tabelle 8-3: Übersicht zu den gefertigten Generatoren

Bezeichnung	Lagen (Paare)	Druck in MPa	Dickenschwindung in %	Ergebnisse der optischen Begutachtung
pn-a	14 (3)	7,5	36 ± 2	nach Sintern i.O.
pn-b[37]	14 (3)	7,5	36 ± 2	nach Sintern Risse ausgehend vom Rand
UNI-1	17 (3)	2,5	30 ± 3	nach Sintern i.O.
UNI-2	17 (3)	7,5	31 ± 6	nach Sintern Risse

[37] Wiederholungsversuch von pn-a

Die Laminate wurden bei 900 °C für 2 h mit entweder 2,5 MPa oder 7,5 MPa gesintert (vgl. Tabelle 8-2 und Tabelle 8-3). Der Unilegmultilayer UNI-1 war nach dem Sintern rissfrei (siehe Abbildung 8-3a). Der mit 7,5 MPa gesinterte Multilayer (UNI-2) wies dagegen Risse und zum Teil auch großflächige Delamination auf. Eine genauere Analyse der inneren Struktur erfolgt in Kapitel 8.3.

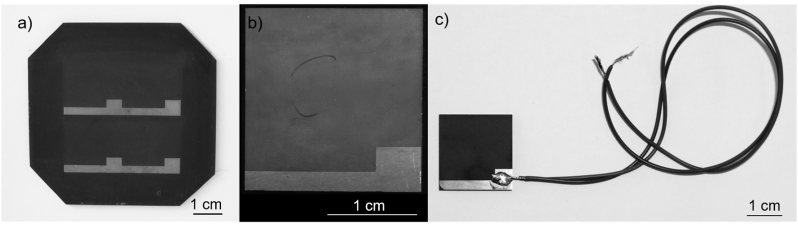

Abbildung 8-3: UNI-1 a) Sinterteil, b) getrennter Generator und c) gelöteter Generator.

Nach Entfernung der Opferfolie wurden je Sinterteil 4 Generatoren vereinzelt (siehe Abbildung 8-3b) und Litzen an die Kontaktpads angelötet (Abbildung 8-3c). Aufgrund der ausgeprägten Risse im Laminat UNI-2 konnten aus diesem keine funktionsfähigen Generatoren vereinzelt werden.

8.2 Berechnung und Simulation der thermoelektrischen Leistungen

Analytische Berechnung

Sind die geometrischen Dimensionen des Generators und die thermoelektrischen Eigenschaften der Materialien bekannt, kann die maximale elektrische Leistung für eine bekannte Temperaturdifferenz nach Gleichung (15) berechnet werden. Die detaillierten Berechnungen finden sich im Anhang auf S. 140. Die Materialdaten für $Ca_3Co_4O_9$ wurden Kapitel 5.2 entnommen, die der Metallisierung stammen von [DRE'17]. Es wurden je zwei verschiedene Temperaturverteilungen berechnet. Zum einen eine mittlere Temperatur von 135 °C und eine Temperaturdifferenz von 200 K, was einem Punkt der Generatorvermessung entspricht, und zum anderen eine mittlere Temperatur von 700 °C und eine Temperaturdifferenz von 300 K, um das Potential des Generators im Hochtemperaturbereich aufzuzeigen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8-4 zusammengefasst.

Erwartungsgemäß ist die berechnete Leerlaufspannung U_{oc} für den pn-Generator am höchsten (vgl. Tabelle 8-4). Durch die geringe elektrische Leitfähigkeit des $CaMnO_3$ (n-Typ) ergibt sich für den pn-Generator allerdings auch ein sehr hoher Innenwiderstand R_{TEG}. Insgesamt unterscheiden sich daher die elektrischen Leistungen zwischen pn- und Unilegenerator kaum. Das bedeutet, dass das pn-Design im Vergleich mit dem Unileg keinen Vorteil bietet, wenn der Leistungsfaktor des einen Materials (hier $CaMnO_3$) deutlich schlechter ist als der des anderen Materials (hier $Ca_3Co_4O_9$, 4 × höherer *PF*). Ein ähnlicher Zusammenhang wurde bereits von Dreßler et al. [DRE'15] für transversale Generatoren gezeigt. Aufgrund der geringeren Schwindung bei 2,5 MPa ergibt sich für UNI-1 eine geringere Leis-

tungsdichte als für UNI-2. Für die Generatoren (pn und UNI-2) liegt die berechnete, auf die Temperaturdifferenz bezogene Leistungsdichte ($\psi_{max}/\Delta T$) bei etwa 0,04 mW/cm²K bei einer mittleren Temperatur von 700 °C und damit leicht über den Kennwerten, die für transversale Generatoren erreicht wurden (vgl. Tabelle 2-1).

Tabelle 8-4: Berechnete thermoelektrische Kenngrößen der Generatoren bei einer mittleren Temperatur von 135 °C und einem Temperaturunterschied von 200 K sowie bei einer mittleren Temperatur von 700 °C und einem Temperaturunterschied von 300 K.

	UNI-1	UNI-2	pn	UNI-1	UNI-2	pn
p in MPa	2,5	7,5	7,5	2,5	7,5	7,5
T_m in °C	135	135	135	700	700	700
ΔT in K	200	200	200	300	300	300
U_{oc} in mV	77	83	168	150	141	286
I_{sc} in mA	22	24	14	42	41	25
R_{TEG} in Ω	3,5	3,4	11,7	3,5	3,4	11,4
$P_{el,max}$ in mW	0,4	0,5	0,6	1,6	1,4	1,8
$\psi_{el,max}$ in mW/cm²	2,3	4,2	3,9	8,8	12,0	11,5

Bei der analytischen Berechnung werden die Materialkennwerte für die mittlere Temperatur genutzt. Da es sich bei den Kennwerten jedoch um temperaturabhängige Größen handelt, ist die analytische Berechnung immer nur eine Abschätzung. Im nächsten Abschnitt werden deshalb die Berechnungen der thermoelektrischen Kennwerte numerisch mittels Finite-Elemente-Methode wiederholt, da dabei die Temperaturabhängigkeit der Materialkennwerte miteinbezogen werden kann.

Finite-Elemente-Methode[38]

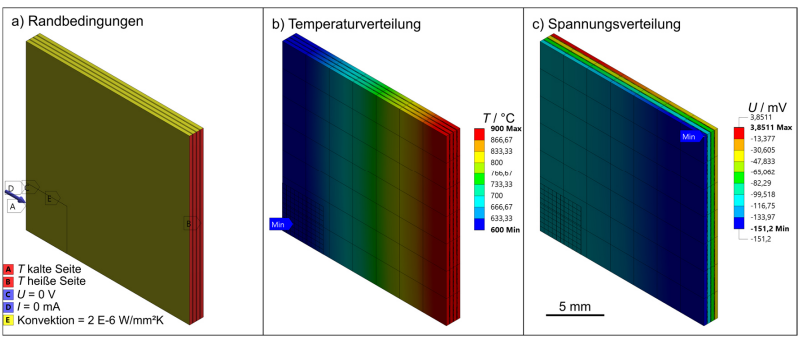

Abbildung 8-4: a) Randbedingungen, b) Temperaturverteilung und c) Spannungsverteilung der Simulation von UNI2

Die bei vorgegebener Stromstärke I und Temperaturdifferenz ΔT im Generator induzierten Spannungen U wurden mithilfe von ANSYS 19.2 – Thermisch-Elektrische Analyse - für die drei Generatordesigns simuliert. Die geometrischen Modelle der Generatoren wurden mit

[38] Die Simulationen der thermoelektrischen Leistungen wurden zusammen mit Patrick Stargardt durchgeführt.

SolidEdge ST10 gezeichnet, die verwendet Abmaße sind in Tabelle 0-8 im Anhang zusammengefasst. Den einzelnen Lagen wurden dann die jeweiligen temperaturabhängigen Materialdaten zugewiesen (Seebeckkoeffizient, elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit, siehe Tabelle 0-9 und Tabelle 0-10 im Anhang). AgPd wurde mit einer Elementgröße von 0,5 mm und die restlichen Lagen mit einer Elementgröße von 3 mm vernetzt. Somit ergaben sich insgesamt 11169 Elemente. Die Randbedingungen sind in Abbildung 8-4a) grafisch dargestellt. Für die Stirnflächen wurde der Temperaturverlauf über der Zeit vorgegeben (siehe Tabelle 0-11 im Anhang). Bis zu einer Temperaturdifferenz von 300 K orientiert sich dieser an dem realen Temperaturverlauf während der Vermessung der Generatoren, ist die Temperaturdifferenz etabliert, erhöht sich die Temperatur der heißen Seite alle 500 s um je 50 K bis zu einer maximalen Temperatur T_h von 900 °C, die Temperaturdifferenz von 300 K wird dabei aufrechterhalten. Die Wärmekonvektion an den Außenflächen wurde auf $2 \cdot 10^{-6}$ W/mm²K festgelegt. Die elektrische Spannung wurde auf der Stirnfläche der ersten Metallisierungsfläche auf null gesetzt $U = 0$ V, der Stirnfläche der zweiten Metallisierungsfläche wurden die Stromstärken vorgegeben (0 mA und 3 mA, bei UNI-2 zusätzlich 10 mA, 30 mA und 50 mA).

Das Ergebnis der Simulation für $T_h = 900$ °C ist in Abbildung 8-4b-c) visualisiert. Als Ergebnis der Simulation wird die Spannung an der zweiten Metallisierungsfläche über der Zeit ausgegeben. Aus diesen Spannungen und den vorgegebenen Stromstärken können nun, wie in Abbildung 8-5 exemplarisch dargestellt, aus dem *U-I*-Diagramm U_{oc}, I_{sc}, R_{TEG} und $P_{el,max}$ berechnet werden (vgl. Abbildung 2-10, S. 13).

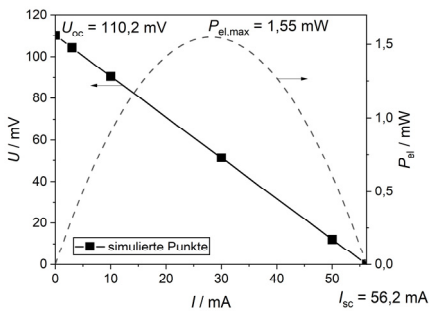

Abbildung 8-5: Spannung-Stromstärkendiagramm für den UNI-2 bei einer mittleren Temperatur von 700 °C und einer Temperaturdifferenz von 300 K. Die simulierten Punkte sind eingezeichnet.

Die numerische Lösung der thermoelektrischen Kenngrößen unterscheidet sich wie folgt von der analytischen: die Leerlaufspannungen sind um ca. 15 % niedriger, die Kurzschlussströme um 10…25 % höher und die maximalen Leistungen in einem ähnlichen Bereich. Dies zeigt, dass die temperaturabhängigen Materialkennwerte keinen sehr großen Einfluss auf die simulierten thermoelektrischen Kenngrößen haben. Für Designoptimierungen ist eine analytische Lösung ausreichend. In Kapitel 8.4 werden die analytischen und numerischen Lösungen mit den gemessenen Kennwerten der Demonstratoren verglichen.

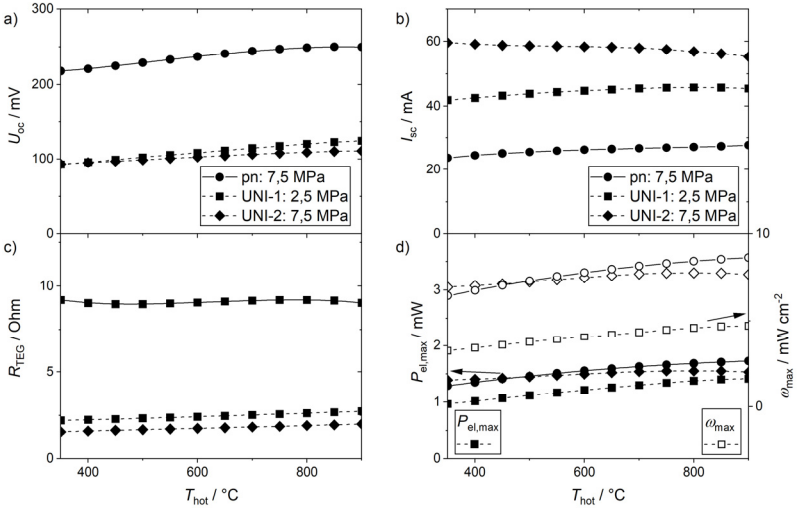

Abbildung 8-6: Simulierte thermoelektrische Kenngrößen für die verschiedene Generatordesigns bei ΔT = 300 K.

8.3 Eigenschaften der gesinterten Generatoren

Im folgenden Kapitel werden die innere Struktur der Laminate sowie die Mikrostruktur der Generatoren analysiert. Außerdem werden die Innenwiderstände aller Generatoren vermessen und für eine Auswahl die thermoelektrischen Leistungen über der Temperatur bestimmt.

8.3.1 Generatoren im pn-Design

Innere Struktur und Mikrostruktur

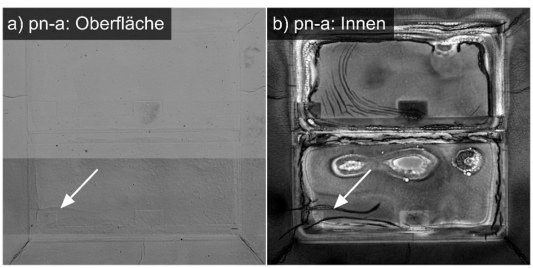

Abbildung 8-7: Ultraschallmikroskopie a) der Oberfläche sowie b) des Inneren am Beispiel des Sinterteils pn-a.

Zur Untersuchung der Delamination und der Risse wurden die Sinterteile im Ultraschallmikroskop analysiert. Zusätzlich wurden Anschliffe hergestellt und diese mit dem Lichtmikroskop sowie dem REM untersucht.

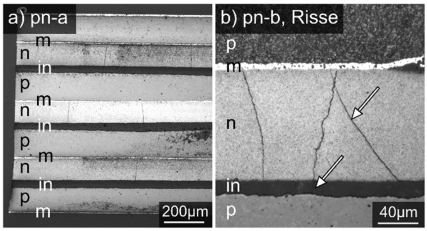

Abbildung 8-8: Lichtmikroskopische Gefügeaufnahmen des pn-Generators: a) Übersichtsaufnahme und b) Detailaufnahme der Risse im n-Typ und im Isolator. Risse sind mit Pfeilen markiert, die einzelnen Lagen durch p, n, in und m abgekürzt.

Die US-Mikroskopie (siehe Abbildung 8-7a) zeigt das Relief der Probenoberflächen sehr deutlich und hilft so Risse und Delaminationen zu detektieren. Bei den pn-Sinterteilen zeigen sich Risse ausgehend von den Ecken der bedruckten Flächen, außerdem weist das Sinterteil einen feinen Riss auf (mit Pfeil markiert). Abbildung 8-7b) zeigt eine zugehörige Aufnahme mit Informationen über Gefügedefekte im Inneren. Die genaue Ebene der Aufnahme kann nicht präzise bestimmt werden. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass das ausgewertete US-Signal zumindest die Defekte im oberen thermoelektrischen Paar sichtbar macht. Die Metallisierungsflächen erscheinen dunkler und die Isolationsflächen heller. Der an der Oberfläche festgestellte Haarriss zeigt sich auch im Inneren. Zusätzlich finden sich große Risse rings um die bedruckten Flächen. In den Randbereichen der bedruckten Fläche ist die Aufnahme zudem heller, was auf Delaminationen hindeuten kann. Zusätzlich weist das gesamte Sinterteil eine Krakelee-Struktur auf.

Tabelle 8-5: Schichtdicken der einzelnen Lagen der Generatoren nach dem Sintern

Bezeichnung	Dicke p-Typ in µm	Dicke n-Typ in µm	Dicke Isolation in µm	Dicke Metallisierung in µm
pn-a	159 ± 6	99 ± 5	15	6 ± 1
pn-b	161 ± 5	100 ± 6	13	5 ± 1
UNI-1	345 ± 14		50 ± 8	7 ± 2
UNI-2	231 ± 6		51 ± 5	7 ± 3

Zusammen mit den lichtmikroskopischen Aufnahmen ergibt sich folgendes Bild: die feine Rissstruktur hat ihren Ursprung im n-Typ. Wie in Abbildung 8-8b) gezeigt, ist der n-Typ durchgehend kleinteilig zersprungen, die Risse setzen sich teilweise im Isolator fort. Delamination findet am Rand vor allem zwischen den thermoelektrischen Oxiden und dem Isolator statt. Die Schichtdicken nach dem Sintern sind in Tabelle 8-5 zusammengefasst.

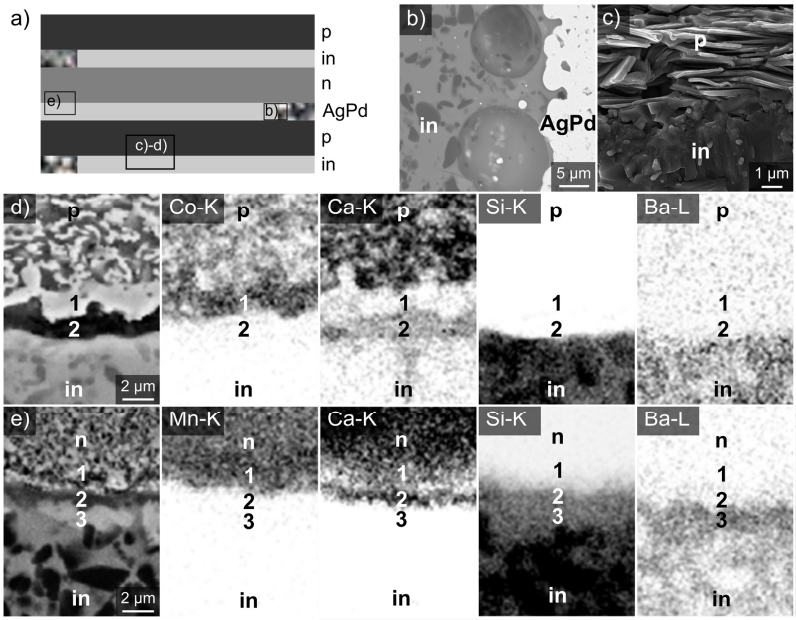

Abbildung 8-9: Gefügeaufnahmen (REM) des pn-Generators mit SE-Detektor. a) schematische Darstellung des Mulilayers. b) Porenbildung im in45 an der Kontaktfläche mit der Metallisierung (DP6145), c) Bruchfläche Reaktionsbereich zwischen $Ca_3Co_4O_9$ und in45 (InLense-Detektor), d) Reaktionsbereich zwischen $Ca_3Co_4O_9$ und in45 mit zugehörigen EDS-Verteilungskarten, e) Reaktionsbereich zwischen $CaMnO_3$ und in45 mit zugehörigem EDS-Verteilungskarten. Teile der Abbildung wurde von der Autorin bereits in [BRE'22a] veröffentlicht.

Beim druckunterstützten Co-Sintern der pn-Generatoren bilden sich zwischen den verschiedenen Lagen unterschiedliche Reaktionsschichten aus (siehe Abbildung 8-9d-e). Die Elementzusammensetzungen wurden mit EDS an jeweils 3 Punkten der Schicht analysiert und sind in Tabelle 8-6 zusammengefasst. Zwischen $Ca_3Co_4O_9$ und in45 bilden sich zwei verschiedene Reaktionsschichten (siehe Abbildung 8-9d). Auf den p-Typ folgt zunächst eine Co-reiche Schicht von 1…2 µm (vermutlich Co_3O_4) und dann eine Ca-reiche Schicht (wahrscheinlich CaO, 1…2 µm), die beim Anschliff teilweise herausgelöst wird (vgl. Abbildung 8-9c-d). Zwischen n-typ und in45 bilden sich drei Reaktionsschichten. Auf $CaMnO_3$ folgt eine Mn-reichere Schicht (vermutlich $CaMn_2O_4$) von 2 µm und dann eine Ca- und Si-reiche Schicht (vermutlich $CaSiO_3$, 1 µm). Im in45 bilden sich an der Reaktionsfläche weiße Kristallite mit einem Durchmesser von 2 µm bis 4 µm, diese Kristallite sind Ba-reich. Anhand der Zusammensetzung mittels EDS könnte es sich um ein calciumhaltiges Bariumsilikat handeln.

Tabelle 8-6: Reaktionsschichten im Multilayer, bestimmt aus den REM-Aufnahmen.

Reaktionsschicht zw.	Elemente in Mol-%	vermutete Verbindung	Schichtdicke in µm	Generator
in45 + $Ca_3Co_4O_9$	Ca – O	CaO	1	pn
	33 – 67			UNI-1
	Co – O	Co_3O_4	2	UNI-2
	55 - 44			
in45 + $CaMnO_3$	Ba – Ca – Si – O	Bariumsilikat,	Kristallite	pn
	6 – 5 – 30 – 59	calciumhaltig		
	Ca – Si – O	$CaSiO_3$	1	
	16 – 22 - 62			
	Ca – Mn – O	$CaMn_2O_4$	2	
	12 – 25 - 63			
in45 + AgPd	-	Poren	d = 3…30	pn, UNI-1, UNI-2

An den Kontaktstellen zwischen der AgPd-Metallisierung und in45 kommt es während des druckunterstützen Sinterns zu einer Porenbildung im in45 (vgl. Abbildung 8-9b). Die Poren haben einen Durchmesser bis zu 30 µm. Diese Problematik ist für LTCC mit AgPd bekannt [WAN'94]. Pd oxidiert an Luft bei 350 °C zu PdO, bei 800 °C tritt eine Reduktion zu Pd auf. Mischungen von Ag und Pd zeigen ebenfalls dieses Oxidations- und Reduktionsverhalten, der Stabilitätsbereich des PdO ist allerdings kleiner [WAN'94]. Zudem ist auch für die sich bildende Legierung aus AgPd eine Oxidation beschrieben, die für 20 Mol-% Pd ihr Maximum erreicht [GAR'00]. Es kann also davon ausgegangen werden, dass es sich bei den Poren im in45 um Sauerstoff handelt, der durch die Reduktion der AgPd-Mischung bei etwa 800 °C freigesetzt wird. Im Gegensatz zu den thermoelektrischen Oxiden ist die Isolationsschicht bei der Temperatur, bei der die Reduktion von PdO zu Pd stattfindet, schon so dicht gesintert, dass die Gasphase nicht mehr entweichen kann. Es bilden sich Poren, die sich im weiteren Aufheizprozess ausdehnen.

Innenwiderstand

Tabelle 8-7: Innenwiderstand der Generatoren bei Raumtemperatur

Bezeichnung	Druck in MPa	R_{TEG} bei 25 °C in Ω
pn-a	7,5	$8 \cdot 10^4 \pm 1 \cdot 10^5$
pn-b	7,5	$2 \cdot 10^5 \pm 3 \cdot 10^3$
UNI-1	2,5	2,2 ± 0,2
UNI-2	7,5	-

An den vereinzelten pn-Generatoren wurde der Innenwiderstand R_{TEG} mittels 4-Leitermethode bei Raumtemperatur bestimmt. Die Messwerte sind in Tabelle 8-7 zusammengefasst. Sowohl pn-1 als auch pn-2 weisen sehr hohe Innenwiderstände auf, mehrere Größenordnungen über den simulierten Ergebnissen (vgl. Abbildung 8-6). Durch die hohen Innen-

widerstände war es nicht möglich die elektrischen Eigenschaften wie Kurzschlussstrom und Leerlaufleistung der pn-Generatoren zu bestimmen.

8.3.2 Unileggeneratoren

Mikrostruktur

An dem mit 2,5 MPa gesinterten Multilayer UNI-1 waren sowohl mittels US-Mikroskop als auch in den Mikroskopaufnahmen in Abbildung 8-10a-b) keine Risse und keine Delaminationen nachweisbar. Im Gegensatz dazu ist der mit 7,5 MPa gesinterte Generator stark delaminiert und zeigt zudem Risse ausgehend von der Isolationslage (vgl. Abbildung 8-10c-d). Durch den geringeren Druck während des Sinterns sind die $Ca_3Co_4O_9$-Lagen beim UNI-1 ungefähr 1,5 x so dick wie bei UNI-2 (vgl. Tabelle 8-5). Im Vergleich mit den pn-Generatoren sind die Isolationslagen bei den Unileggeneratoren wesentlich dicker. Wie in Kapitel 8.1 beschrieben, wurden für die Unileggeneratoren die erste Siebdruckcharge verwendet. Diese zeichnete sich, aufgrund einer zu hohen Pastenviskosität, durch besonders hohe Schichtdicken aus. In den pn-Generatoren wurde die zweite Siebdruckcharge mit dünneren Schichtdicken verwendet.

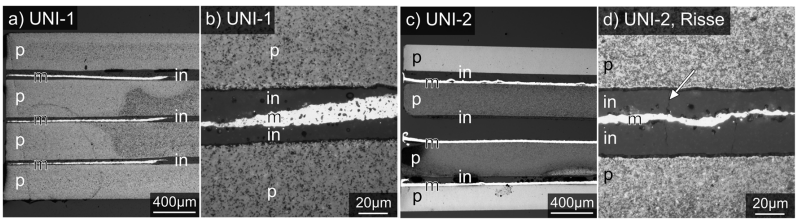

Abbildung 8-10: Lichtmikroskopische Gefügeaufnahmen der Unilegeneratoren. a-b) UNI-1 defektfrei, c-d) UNI-2 mit Delamination und Rissen.

Die sich bildendenden Reaktionsschichten beim Unileggeneratoren sind ebenfalls in Tabelle 8-6 zusammengefasst. Hervorzuheben sind die sich im Isolator bildenden Poren, wenn die Isolationsschicht in Kontakt mit AgPd ist. Der Durchmesser dieser Poren variiert von wenigen Mikrometern bis 30 µm. Die Poren durchbrechen die Isolationsschicht allerdings nie komplett.

Elektrische Leistung

Für UNI-1 stimmen die Innenwiderstände der drei Generatoren bei Raumtemperatur (vgl. Tabelle 8-3) gut mit den simulierten Werten überein (ca. 20 % höher). Für UNI-2 war keine Vermessung möglich.

Die Messdaten als Funktion der Temperaturdifferenz der drei UNI-1 Generatoren im Vergleich mit den simulierten Werten sind in Abbildung 8-11 dargestellt. Die Messwerte schwanken dabei kaum zwischen den einzelnen Generatoren. So beträgt die Standardabweichung bei der maximalen Leistung zwischen den drei Generatoren nur etwa 1 % des Messwertes. Im Vergleich mit den simulierten Werten sind Leerlaufspannung, Kurzschlussstrom und maximale Leistung etwas niedriger und der Innenwiderstand etwas höher. Der

Unterschied beträgt bei der Leerlaufleistung U_{oc} etwa 10 %, beim Innenwiderstand R_{TEG} 20 % und bei der maximalen Leistung $P_{el,max}$ 20 %. Die analytische Berechnung überschätzt vor allem den Innenwiderstand. Bei einer Temperaturdifferenz von 200 K ergibt sich ein Wert von 0,006 mW/cm²K (auf den Temperaturunterschied bezogene Leistungsdichte $\psi_{max}/\Delta T$).

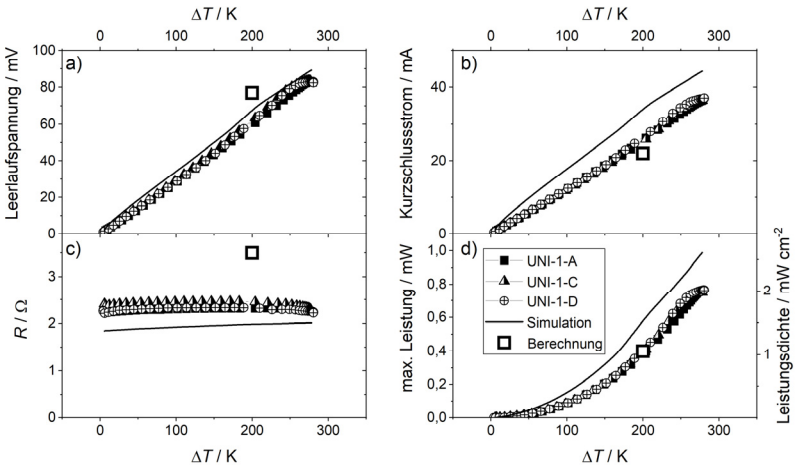

Abbildung 8-11: Elektrische Eigenschaften der drei Einzelgeneratoren von UNI-1 als Funktion der Temperaturdifferenz. Die Temperatur der kalten Seite driftet während der Messung von 11 °C zu 40 °C. Zum Vergleich sind die Daten der Simulation sowie der analytischen Berechnung angegeben.

8.4 Diskussion

Bewertung der Multilayertechnologie

Die Multilayertechnologie in Kombination mit druckunterstütztem Sintern (2,5 MPa) ermöglicht nach den vorangestellten Ergebnissen die defektfreie Herstellung von texturierten Unileggeneratoren (UNI-1) mit reproduzierbaren Eigenschaften. Dieses Ergebnis wurde erreicht, obwohl die erste, zum Aufbau der Unileggeneratoren verwendete Siebdruckcharge starke Mängel aufwies (vgl. Kapitel 8.1). Die Kennwerte der gefertigten Demonstratoren erreichen 80-90 % der simulierten Werte. Dies zeigt das große Potential der Technologie zur Herstellung von Multilayergeneratoren auf Basis von $Ca_3Co_4O_9$.

Die Simulation der theoretisch erreichbaren Leistungen (vgl. Kapitel 8.2) für unterschiedliche Generatortypen ergab, dass durch eine Erhöhung des uniaxialen Sinterdrucks von 2,5 MPa auf 7,5 MPa die Leistungsdichte beim Unileggenerator um bis zu 65% verbessert werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit war es aber nicht möglich, defektfreie Generatoren mit 7,5 MPa herzustellen. Die Defekte der Unileggeneratoren lassen sich auf zu dicke Siebdruckschichten bei der Isolationslage zurückführen. Durch eine verringerte Pastenviskosität, optimierte Siebdruckparameter und eine veränderte Anzahl der Siebdruckschichten (zwei statt drei Drucke auf einer Folie) konnten bei der zweiten Siebdruckcharge

deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden. Aufgrund begrenzter Folienressourcen im Rahmen dieser Arbeit stand die zweite Siebdruckcharge nur für den Aufbau der pn-Generatoren zur Verfügung, die Unileggenatoren konnten nur mit der ersten Charge aufgebaut werden. Eine weitere Option wäre das Einbringen der Isolationslage als Folie statt als Siebdruckschicht. In35 wurde bereits erfolgreich zu Folien vergossen [EBE'09], sodass dies auch mit in45 möglich sein sollte. Isolationsfolien hätten auch den Vorteil, dass die Rissbildung beim Laminieren aufgrund der unterschiedlichen Siebdruckhöhen vermieden werden kann.

$CaMnO_3$ konnte bereits als Einzelmaterial aufgrund der geringen Festigkeit nicht rissfrei druckunterstützt gesintert werden (vgl. Kapitel 7.2). Auch im pn-Generator führt $CaMnO_3$ zum Versagen des Multilayers beim Abkühlen. Für ein rissfreies Sintern der pn-Generatoren wäre ein verbesserter $CaMnO_3$-Werkstoff mit höherer Festigkeit wünschenswert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden viele verschiedene Additivkombination getestet, um die Dichte des bei 900 °C gesinterten $CaMnO_3$ zu erhöhen (vgl. Kapitel 6.2). Auf Grundlage dieser Ergebnisse ist das verwendete CuO die Vorzugsvariante. Weiteres Potenzial, um die Abkühlspannungen im pn-Laminat zu minimieren, eröffnet eine Anpassung der Lagendicke. Simulation und Experiment zeigten übereinstimmend einen großen Einfluss der Opferfoliendicke auf die Abkühlspannungen im einkomponentigen Laminat (vgl. Kapitel 7.2). Inwieweit sich so auch die Spannungen im pn-Laminat minimieren lassen, bedarf weiterer Simulationen und praktischer Überprüfungen.

Eine interessante Ergänzung zur Multilayertechnologie wäre die Aerosol-Depositions-Methode [HAN'15]. Mit diesem Beschichtungsverfahren können bis zu 300 µm dicke, dichte, keramische Schichten bei Raumtemperatur auf nahezu jeder Oberfläche abgeschieden werden. Denkbar wäre beispielsweise das Abscheiden dichter $CaMnO_3$-Schichten auf $Ca_3Co_4O_9$-Folien und das anschließende Co-Sintern dieses Verbundes. Damit wäre die Herstellung von pn-Multilayergeneratoren auf Basis von $CaMnO_3$ und $Ca_3Co_4O_9$ eventuell doch möglich.

Bewertung der Mikrostruktur

Die Mikrostruktur der einzelnen Lagen in den Multilayergeneratoren gleicht der Mikrostruktur der Einzelmaterialien. Zwischen den einzelnen Lagen bilden sich Reaktionsschichten. Diese sind in allen Fällen sehr dünn (< 2 µm). Als kritisch ist das Reaktionsprodukt CaO zu bewerten, welches sich zwischen $Ca_3Co_4O_9$ und Isolation bildet, da CaO in Gegenwart von Wasser unter Volumenzunahme zu $Ca(OH)_2$ reagiert. Allerdings ist im Anwendungsfall eine Wasserexposition der inneren Reaktionsschichten unwahrscheinlich.

Bei einer Weiterentwicklung der Generatoren muss ein besonderes Augenmerk auf die Wechselwirkungen zwischen Isolationslage und Metallisierung gelegt werden. Aufgrund der in Kapitel 8.3.1 beschriebenen Redoxreaktionen der AgPd-Legierung bilden sich im Isolationsmaterial in45 bis zu 30 µm große Poren. In den gefertigten Generatoren führten diese Poren nicht zu Kurzschlüssen, bei Einsatz der für den Fertigungsprozess notwendigen dünneren Isolationslagen können Poren dieser Größe allerdings problematisch werden. Die Bildung der Poren könnte durch zwei verschiedene Maßnahmen verhindert werden. Die erste Option wäre die Verwendung von Ag statt AgPd als Metallisierung. Die zweite Option

wäre die Substitution der Isolationsschicht in45 durch in55, da letztere bei 900 °C nicht dicht sintert und damit die gasförmigen Reaktionsprodukte der Redoxreaktion entweichen können. In55 könnte allerdings durch die hohe offene Porosität von 29 % wiederum zu Kurzschlüssen führen.

Bewertung der Berechnung und Simulation

Die thermoelektrischen Eigenschaften der Generatoren wurde aus den Materialdaten mithilfe analytischer Berechnungen und Simulationen abgeschätzt.

Der Vergleich von Berechnung, Simulation und Messwerten für UNI-1 in Abbildung 8-11 zeigt zunächst, dass die analytische Berechnung trotz der Nichtbeachtung der Temperaturabhängigkeit der Materialdaten praxisrelevant ist. Während die Leerlaufspannung und insbesondere der Innenwiderstand überschätzt werden, stimmt die berechnete elektrische Leistung bei einer Temperaturdifferenz von 200 K mit $P_{el,max}$ = 0,41 mW sehr gut mit der gemessenen überein (0,4 mW). Damit eignet sich die Berechnung gut zur Abschätzung von thermoelektrischen Eigenschaften von Generatoren aus $Ca_3Co_4O_9$ und AgPd.

Wie in Abbildung 8-11 dargestellt, stimmen auch die simulierten Größen gut mit den bei Generator UNI-1 gemessenen überein. Dies zeigt, dass durch die Multilayerfertigung nahezu defektfreie Generatoren hergestellt werden können. Die geringen Unterschiede können wie folgt erklärt werden: Der Unterschied bei der Leerlaufspannung (-10 %) könnte durch eine zu groß angenommene Temperaturdifferenz begründet sein. Die Messung der Temperatur findet durch eingeklemmte Thermoelemente zwischen Heizer bzw. Kühler und Generator an einem Punkt statt. Die wahre Temperaturdifferenz zwischen heißer und kalter Seite des Generators dürfte so überschätzt werden. Die Simulation zeigt einen um 200 mΩ niedrigeren Innenwiderstand für UNI-1. Zwar werden die Kontaktwiderstände in der Simulation nicht beachtet, diese sind aber mit einigen mΩ so gering, dass sie die Differenz nicht vollständig erklären. Sowohl in der Berechnung als auch in der Simulation wurden Literaturwerte für AgPd verwendet. Möglicherweise weichen die tatsächlichen Materialeigenschaften der Metallisierung von den Literaturwerten ab. Daneben können auch Risse den realen Innenwiderstand erhöhen.

Trotz der Abweichungen wird eingeschätzt, dass beim UNI-1 eine gute Übereinstimmung zwischen Messung, Berechnung und Simulation vorliegt. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass sowohl Simulation als auch Berechnung geeignet sind, um auch für alternativ gefertigte Generatoren aus den gleichen Materialkombinationen die Leistung abzuschätzen. Voraussetzung ist hierbei immer eine defektfreie Fertigung.

Bewertung der Generatorleistung und des Generatordesigns

Die Simulationen von pn und UNI-2 ergeben für beide Generatortypen ähnliche Leistungen und Leistungsdichten (vgl. Abbildung 8-6). Berücksichtigt man insbesondere die Schwierigkeiten beim Sintern von $CaMnO_3$ bei 900 °C, erscheint die Fertigung von pn-Generatoren in Multilayertechnologie wenig sinnvoll. Das Problem ist hierbei, dass die guten thermoelektrischen Eigenschaften des $CaMnO_3$ (1250°C, f) bei einer Absenkung der Sintertemperatur bis 900 °C nicht beibehalten werden können. Wäre ein Co-Sintern zum Beispiel

durch den Einsatz der Aerosol-Depositions-Methode von $CaMnO_3$ und $Ca_3Co_4O_9$ mit den höchsten in dieser Arbeit erreichten Leistungsfaktoren erfolgreich, ergäben sich die in Abbildung 8-12 dargestellten Leistungen (3× $P_{el,max}$(pn)).

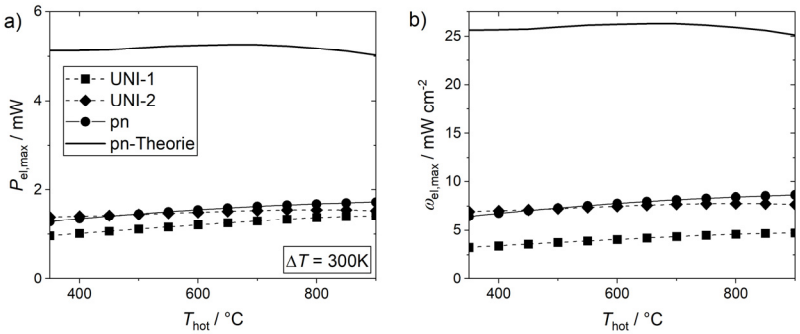

Abbildung 8-12: Hypothetische a) Leistung und b) Leistungsdichte des pn-Generators bei Verwendung der Werkstoffkombination mit den höchsten Leistungsfaktoren *PF* dieser Arbeit. $CaMnO_3$ – feinvermahlenes Pulver, Sintern bei 1250 °C. $Ca_3Co_4O_9$ – Sintern bei 900 °C mit 7,5 MPa

Kriterien für das Design der Generatoren waren in der vorliegenden Arbeit die Anpassung an die vorhandenen Multilayer-Fertigungsaggregate und den Generator-Prüfstand. Eine Designentwicklung mit dem expliziten Ziel, die thermoelektrische Leistung des Generators zu optimieren, wurde nicht durchgeführt.

Bei einem realen Bauteil wären Vorgaben hinsichtlich der Dimensionierung, der zu erwartenden Temperaturdifferenz, des Temperaturbereichs sowie der benötigten Spannung und Leistung zu berücksichtigen. Bei vorgegebener Materialauswahl ist die Spannung hierbei von der Anzahl der thermoelektrischen Paare abhängig (vgl. Gleichung (14)). Die maximale elektrische Leistung $P_{el,max}$ wird nach Gleichung (15) von der Dimensionierung des Generators bestimmt. So ist $P_{el,max}$ proportional zu $1/l$. Dies bedeutet, dass mit abnehmender Generatorlänge die Leistung zunimmt. Da gleichzeitig auch der Wärmestrom durch den Generator zunimmt, besteht allerdings die Gefahr eines thermischen Kurzschlusses mit abnehmender Generatorlänge.

Im Vergleich mit anderen thermoelektrischen Generatoren (siehe Tabelle 2-1) sind die Generatoren ist dieser Arbeit mit 20 mm sehr lang. Dadurch sind die maximale elektrische Leistung $P_{el,max}$, die maximale Leistungsdichte ψ_{max} und die auf die Temperaturdifferenz bezogene Leistungsdichte $\psi_{max}/\Delta T$ im Vergleich mit anderen Generatoren sehr niedrig. Mit Gleichung (15) lässt sich nun abschätzen, inwiefern eine Geometrieänderung die Leistungen bei gleichen Werkstoffeigenschaften beeinflussen würde. Die detaillierten Rechnungen sind im Anhang in Tabelle Tabelle 0-13 zusammengefasst.

Funahashi et al. [FUN'11] erreicht mit einem Unileggenerator auf Basis von $SrTiO_3$ die mit Abstand höchste Leistungsdichte ψ_{max} und auch auf die Temperaturdifferenz bezogen die höchste Leistungsdichte $\psi_{max}/\Delta T$ aller oxidischen Multilayergeneratoren (vgl. Tabelle 2-1). Der Generator hat folgende Abmaße (l x d x b): 2,6 mm × 7 mm × 5,9 mm. Die n-Schicht ist

100 µm ($SrTiO_3$), die p-Schicht 25 µm (Metallisierung) und die Isolation 5 µm dick. Der Generator besteht aus 50 Paaren. Könnte man nun einen Generator auf $Ca_3Co_4O_9$-Basis mit dieser Dimensionierung herstellen, ergäben sich mit den Werkstoffkennwerte von UNI-1 (2,5 MPa) nach Gleichung (15) mit einer Temperaturdifferenz von 300 K und einer mittleren Temperatur von 700 °C: eine Spannung von 2,5 V, eine Leistung von 61 mW, eine Leistungsdichte von 150 mW/cm² und eine auf die Temperaturdifferenz bezogene Leistungsdichte $\psi_{max}/\Delta T$ von 0,5 mW/cm²K. Für die Werkstoffkennwerte von UNI-2 (7,5MPa) ergäben sich sogar eine Leistung von 88 mW, eine Leistungsdichte von 215 mW/cm² und eine auf die Temperaturdifferenz bezogene Leistungsdichte $\psi_{max}/\Delta T$ von 0,7 mW/cm²K. Dies ist in Abbildung 8-13 im Vergleich mit den in dieser Arbeit hergestellten Unileggeneratoren dargestellt.

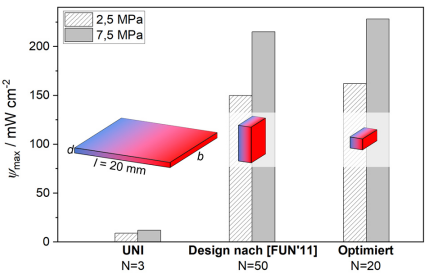

Abbildung 8-13: Theoretische Leistungsdichten für verschiedene Designoptimierungen nach Gleichung (14) für Unileggeneratoren mit $Ca_3Co_4O_9$ als p-Typ mit ΔT = 300 K, T_m = 700 °C. „UNI“ entspricht den in dieser Arbeit hergestellten Unileggeneratoren, „Design nach [FUN'11]“ zeigt die Designoptimierung basierend auf [FUN'11] und „Optimiert“ zeigt die für die Multilayertechnologie angepassten Designoptimierung. Die jeweiligen Generatoren sind maßstabsgerecht dargestellt, der Farbverlauf symbolisiert die angelegten Temperaturgradienten.

Aufgrund der Rohstoffpreise (AgPd) wäre eine genaue Kopie der Dimensionen von Funahashi wenig sinnvoll, zudem ist die Realisierung von 7 mm dicken druckunterstützt gesinterten Multilayern im Labormaßstab schwierig. Verringerte man nun die Dicke des Generators von 7 mm auf 2,1 mm (für ein besseres Sintern) und somit Anzahl der thermoelektrischen Paare von 50 auf 20 und passte die Lagendicken den realisierbaren Dicken an (Dicke der Metallisierung 7 µm statt 25 µm und Dicke der Isolationsschicht 15 µm statt 5 µm), erhielte man bei einem Sintern mit 2,5 MPa folgende Kennwerte: 1 V, 20 mW, 162 mW/cm² und 0,5 mW/cm²K; und bei einem Sintern mit 7,5 MPa folgende Kennwerte: 0,9 V, 28 mW, 228 mW/cm² und 0,7 mW/cm²K. Die Generatorgeometrie und die Leistungsdichten sind in Abbildung 8-13 als „optimiert“ bezeichnet. Im Gegensatz zum ersten Beispiel (Design nach [Fun‘11]) sollte die Herstellung dieser Generatoren zumindest mit 2,5 MPa möglich sein.

In Tabelle 2-1 auf S. 17 sind die Literaturwerte oxidischer Schichtgeneratoren zusammengefasst. Hierbei lassen sich drei Gruppen formulieren. Zum einen der auf $SrTiO_3$ basierende und damit nicht oxidationsbeständige Unileggenerator von Funahashi et al. [FUN'11] mit 1,25 mW/cm²K, dann der nichtreproduzierbare pn-Generator auf Delafossitbasis mit 0,1 mW/cm²K [FUJ'10] und die transversalen Generatoren der Jenaer Forschergruppe mit

einer auf die Temperaturdifferenz bezogene Leistungsdichte $\psi_{max}/\Delta T$ zwischen 0,01…0,03 mW/cm²K aus verschiedenen Oxiden wie Delafossit [TEI'15], Calciumcobaltit [BOC'19] oder Calciummanganat [REI'17a]. Multilayergeneratoren auf Basis oxidischer Thermoelektrika bieten neben der kostengünstigen und reproduzierbaren Fertigung den Vorteil auch in oxidierender Atmosphäre hochtemperaturstabil zu sein. Analoges Potenzial besitzen nur die transversalen Generatoren. Die theoretischen auf die Temperaturdifferenz bezogenen Leistungsdichten $\psi_{max}/\Delta T$ der hier vorgestellten Unileggeneratoren mit optimiertem Design lägen mit 0,5…0,7 mW/cm²K deutlich um den Faktor 16 bis Faktor 50 über den publizierten Werten für transversale Generatoren. Diese Rechenbeispiele zeigen das Potential, der in dieser Arbeit entwickelten Werkstoffkombinationen in Verbindung mit der Multilayertechnologie: druckunterstützt gesintertes $Ca_3Co_4O_9$, Isolator in45 und DP6145 (AgPd) als Metallisierung. Dabei können alle Materialsysteme in einem Schritt co-gesintert werden. Durch das druckunterstützte Sintern wird $Ca_3Co_4O_9$ gleichzeitig gezielt texturiert und erhält eine ausreichend hohe Festigkeit.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von oxidkeramischen Werkstoffen und Folien für Multilayergeneratoren aus $Ca_3Co_4O_9$ und $CaMnO_3$. Das Co-Sintern dieser beiden zum jetzigen Zeitpunkt vielversprechendsten oxidischen thermoelektrischen Materialien bei 900 °C ist schwierig, da sich die Sintertemperaturen der beiden um 350 K unterscheiden. Konventionell gesintertes $Ca_3Co_4O_9$ hat einen hohen Gütefaktor, aber gleichzeitig eine hohe Porosität und eine sehr geringe Festigkeit. Der Einsatz in einem kommerziellen Generator ist somit ohne weiteres nicht möglich. Die drei Schwerpunkte dieser Arbeit lagen auf der Absenkung der Sintertemperatur des $CaMnO_3$ durch die Kombination von Sinteradditiven und druckunterstütztem Sintern, auf der gezielten Einstellung der Mikrostruktur des $Ca_3Co_4O_9$ insbesondere durch Texturierung für optimierte thermoelektrische Eigenschaften und auf der Demonstratorfertigung in Multilayertechnologie.

Die Literaturrecherche zeigte zunächst, dass Energierückgewinnung mit thermoelektrischen Generatoren auf Grund des geringen Wirkungsgrades nur für Nischenanwendungen sinnvoll ist. Größere Möglichkeiten ergeben sich im Bereich des „Energy Harvestings“. Daraus folgt eine Materialoptimierung hinsichtlich Leistungsfaktor statt Gütefaktor.

CuO ist, ausgehend von einem breiten Sinteradditivscreening, das beste Sinteradditiv für $CaMnO_3$. Durch CuO kann die Sintertemperatur bei gleicher Sinterdichte von 1250 °C auf 1050 °C abgesenkt werden. Die Kombination von druckunterstütztem Sintern mit 7,5 MPa und CuO ermöglichen das Absenken der Sintertemperatur auf 950 °C. Ein Sintern bei 900 °C ist durch diese Kombination möglich, führt aber zu geringerer Sinterdichte und geringerem Leistungsfaktor. Dies ist verbunden mit einer sehr geringen Festigkeit (70 MPa) und einer hohen Versagenswahrscheinlichkeit der Bauteile beim Abkühlen. Durch die systematische Untersuchung von Pulversynthese, Sinteradditiven und druckunterstütztem Sintern konnte der Einfluss von Sintertriebkraft und Sinterkinetik auf die Mikrostruktur und die thermoelektrischen Eigenschaften gezeigt werden. Bei gleicher Dotierung können durch die Erhöhung der Sintertriebkräfte, die relative Dichte um 35 % und der Leistungsfaktor um den Faktor 5 verbessert werden.

Durch die Kombination von Foliengießen und druckunterstütztem Sintern von $Ca_3Co_4O_9$ kann ein p-Typ Material mit hoher Dichte und hoher Festigkeit (230 MPa) hergestellt werden. Auch lassen sich durch Pulversynthese, Formgebung und Sintern die thermoelektrischen Eigenschaften um den Faktor 12 verbessern. Erstmals wird der kombinierte Einfluss von Textur und Sinterdichte auf die thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Vor allem in Hinblick auf die lückenhaften Literaturdaten erscheint es sinnvoll, in zukünftigen Arbeiten den Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und thermoelektrischen Eigenschaften, wie elektrischer Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit, auch für andere Materialsysteme zu untersuchen.

Für die Herstellung von Multilayergeneratoren werden neben thermoelektrischen Materialien auch eine Isolationslage und eine Metallisierung benötigt. Auf Grundlage eines Glas-Keramik-Kompositversatzes wurde eine Isolationslage mit passendem Sinterintervall

und angepasstem Wärmeausdehnungskoeffizienten entwickelt. Beim Co-Sintern von Isolation und AgPd Metallisierung kommt es zur Porenbildung im Isolator durch Oxidation und Reduktionen des Pd. Durch die Verwendung einer Ag-Metallisierung könnte dies zukünftig wahrscheinlich vermieden werden.

Aus $Ca_3Co_4O_9$, $CaMnO_3$, Isolation und Metallisierung wurden Demonstratoren in Multilayertechnologie gefertigt und in einem Schritt co-gesintert. Hierbei wurden zwei Generatorkonzepte verfolgt: der pn-Generator und der Unileggenerator. Letzterer nutzt einzig $Ca_3Co_4O_9$ als thermoelektrisches Material. Simulationen mit den thermoelektrischen Daten der entwickelten Materialsysteme zeigen, dass der pn-Generator auf Grund des geringen Leistungsfaktors des bei 900 °C gesinterten $CaMnO_3$ keine höhere Leistungsdichte erreicht als der Unileggenerator. Solange die thermoelektrischen Eigenschaften des niedrigsinternden $CaMnO_3$ nicht gesteigert werden können, erscheint eine Herstellung von co-gesinterten pn-Multilayergeneratoren aus $Ca_3Co_4O_9$ und $CaMnO_3$ wenig sinnvoll. Dies bestätigte sich auch in der Fertigung und Vermessung der pn-Demonstratoren. Unileggeneratoren konnten erfolgreich defektfrei mit 2,5 MPa co-gesintert werden. Deren thermoelektrische Eigenschaften entsprechen nahezu der Simulation. Die Fertigung ist dabei gut reproduzierbar und die Unterschiede zwischen den Demonstratoren einer Charge liegen nur bei wenigen %. Die hier vorgestellten Unileggeneratoren sind die ersten $Ca_3Co_4O_9$-Generatoren mit einer texturierten Mikrostruktur und hoher Sinterdichte bei gleichzeitiger Möglichkeit zur kostengünstigen Serienfertigung über die Multilayertechnologie. Aufgrund der in Bezug auf die Leistungsdichte ungünstigen Geometrie der Demonstratoren, konnten nur durchschnittliche Leistungen erzielt werden. Erste Überschlagsrechnungen zeigen jedoch, dass durch eine Designoptimierung deutlich höhere Leistungsdichten möglich wären als bisher für oxidische Generatoren publiziert wurden. Dies sollte in zukünftigen Arbeiten mittels Simulation und praktischer Umsetzung überprüft werden.

Diese Arbeit erbringt den generellen Machbarkeitsnachweis zur Herstellung von Multilayergeneratoren über Foliengießen und druckunterstütztem Sintern. Die in der Literatur beschriebenen Multilayergeneratoren sind entweder nicht oxidationsbeständig oder bestehen aus suboptimalen Werkstoffen mit geringem Leistungsfaktor oder geringer Festigkeit. Im Gegensatz zu diesen bekannten Multilayergeneratoren konnten Unileggeneratoren auf der Basis von texturiertem $Ca_3Co_4O_9$ mit hohem Leistungsfaktor, hoher Dichte und hoher Festigkeit in einem Schritt co-gesintert werden. Damit gelingt erstmals der Einsatz eines oxidationsbeständigen, oxidischen Werkstoffes mit hohem Leistungsfaktor in Multilayergeneratoren.

Anhang

Tabelle 0-1: Übersicht zu den verwendeten Rohstoffen und Vorprodukte.

Rohstoff	Lieferant	Bemerkung	Kapitel
801026	Ferro	S1	7.1
80820	Ferro	S2	7.1
BBSZ-Glas	BAM	hergestellt 2005	6.2
B_2O_3	Merck	for silicate analysis	6.2
Bi_2O_3	ChemPur		6.2
$CaCO_3$	Riedel-de Häen	99 %, low-alkali	5, 6, 8
Ceramtape A	CeramTec		5.2, 6.3, 7.2, 8
Co_3O_4	ChemPUR	>99.97 %	5, 8
$CuCl_2 \cdot H_2O$	AppliChem		6.2
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$	Merck	99,5 %	6.2
CuO	abcr	99,5 %	6, 8
Cyclohexanon	Merck		5.2, 6.3, 7.2, 8
Decoflux WB110	Zschimmer & Schwartz	S3	7.1
Dibutylphthalat (DBP)	ACROS organics		5.2, 6.3, 7.2, 8
DP6134	DuPont		7.3
DP6145	DuPont		7.3
DP6146	DuPont		7.3, 8
DPLL509	DuPont		7.3
Ethanol	Merck		5, 6, 7, 8
G69250	Heraeus		7.1, 8
Li_2CO_3	AppliChem	98,5 %	6.2
LiF	Fluka	99 %	6.2
Methylethylketon	Merck		5.2, 6.3, 7.2, 8
$MnCO_3$	Aldrich Chemistry	≥ 99,9 %	6, 8
NiO	Alfa Aesar	99 %	6.2
OptapixAC95	Zschimmer & Schwartz		5, 6, 7
Polyvinylbutyral (PVB)	Eastman		5.2, 6.3, 7.2, 8
Rhodafac RE-610	Solvay		5.2, 6.3, 7.2, 8
SiO_2	Quarzwerke Frechen	Sikron SF600	7.1, 8
$Sm(OH)_3$	Alfa-Ventron	99,9 %	6, 8
Zusoplast 9002	Zschimmer & Schwartz		5, 6, 7
ZnO	Merck	99 %	6.2
ZrO_2	United Ceramics Inc.	PYT08.0-010H	7.2

Kapitel 4

Tabelle 0-2: Prüfkörperdimensionierungen für die einzelnen Messverfahren.

Verfahren	l in mm	b in mm	h in mm	Anmerkung
S bei T_R	>30	>5		Kontaktfläche abschleifen
σ bei T_R	>30	>3	>3	Kontaktflächen planparallel
S, σ bei erhöhter T	15	3	<1	
κ mittels Laserflash	6	6	1	
κ mittels Hotdisc	50	50	0,5	Kontaktflächen abgeschliffen, 2 Proben je Messung
α	25	>4	>4	Stirnflächen planparallel

Kapitel 5

Tabelle 0-3: Partikelgrößen der verwendeten Pulver.

	Versuchspunkt	d_{10}	d_{50}	d_{90}
Statistischer Versuchsplan	1	1,4 µm	3,4 µm	7,6 µm
	2	1,4 µm	3,0 µm	8,5 µm
	3	1,4 µm	3,3 µm	7,9 µm
	4	1,3 µm	2,9 µm	7,6 µm
	5	1,8 µm	3,8 µm	8,4 µm
	6	1,8 µm	3,8 µm	10,0 µm
	7	2,0 µm	4,5 µm	10,0 µm
	8	1,7 µm	3,7 µm	8,9 µm
Kalzinierzyklen	9	0,9 µm	2,0 µm	3,9 µm
	10	1,4 µm	3,3 µm	9,7 µm
	11	1,5 µm	3,4 µm	8,7 µm
	12	1,5 µm	3,3 µm	8,4 µm

Kapitel 6

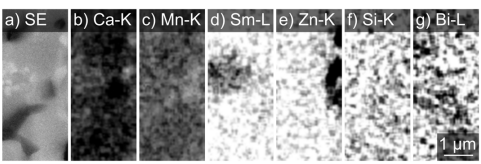

Abbildung 0-1: REM Gefügeaufnahmen von einem bei 1200 °C gesinterten Prüfkörper mit 4 Gew.-% BBSZ-Glas a) polierter Querschliff mit SE-Detektor und b)-g) zugehörigen EDS-Verteilungskarten mit 20 kV Beschleunigungsspannung. Teile der Abbildung wurden von der Autorin bereits in [BRE'22b] veröffentlicht.

Tabelle 0-4: Übersicht der verwendeten Sinteradditive.

Sinteradditiv	Schmelzpunkt oder Transformationspunkt in °C	Quelle
Li_2O (als $LiCO_3$)	1700 °C [RÖM'07b] (723 °C [RÖM'06])	$BaTiO_3$ [VAL'06]
LiF	845 °C [POL'03]	$Ba(Zr_{0,8-x}Ce_xY_{0,2})O_{3-\delta}$ [TSA'10], $CaZrO_3$ [POL'03]
B_2O_3	450 °C [RÖM'11b]	$Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ [KIM'06]
Bi_2O_3	830 °C [FEI'00]	$BaTiO_3$ [WU'10]
BBSZ	403 °C (T_g)	$BaNd_2Ti_4O_{12}$ [DER'01]
NiO	2090 °C [RÖM'14]	$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ [COS'09]
ZnO	1300 °C [RÖM'16] (verdampft)	$0.41Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$0.36PbTiO_3$–$0.23PbZrO_3$ [CHE'04]
CuO	1235 °C (als Cu_2O) [RÖM'11a]	$CaMnO_3$ [REI'17a], TiO_2 [VAL'06], SnO_2 [DOL'95]
$CuCl_2$	100 °C (als Dihydrat) 500 °C [RÖM'07a]	
$2CuO\text{-}3B_2O_3$		$Ba_4Nd_{9,3}Ti_{18}O_{54}$ [WU'11]
CuO-BBSZ		
CuO-ZnO		$0,41Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$0,36PbTiO_3$–$0,23PbZrO_3$ [CHE'04], $BaZrO_3$[KOS'20]
CuO-NiO	1090 °C [ERI'79]	
2CuO-ZnO-BBSZ		
2CuO-ZnO-NiO		

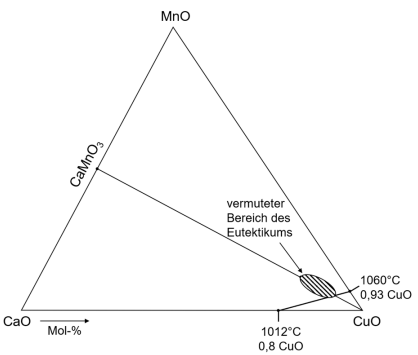

Abbildung 0-2: Ternäres Phasendiagramm CaO-MnO-CuO mit dem ungefähren Lagebereiches des Eutektikums $CaMnO_3$-CuO.

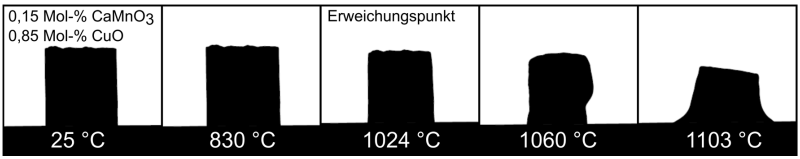

Abbildung 0-3: Aufschmelzverhalten einer quasi-eutektischen Mischung aus CuO und $CaMnO_3$.

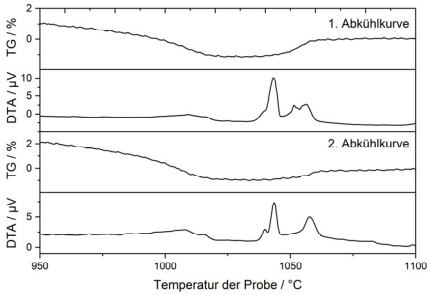

Abbildung 0-4: DTA der eutektischen Mischung aus CuO und $CaMnO_3$ beim Abkühlen.

Kapitel 7

Tabelle 0-5: Materialkennwerte zur Berechnung von $\alpha_{20...400°C}$ in Tabelle 7-2.

	$\alpha_{20...400°C}$ in 10^{-6} K^{-1}	E in MPa	ν
SiO_2 [EBE'09]	15	80	0,14
G69250 [39]	8,4	81	0,22

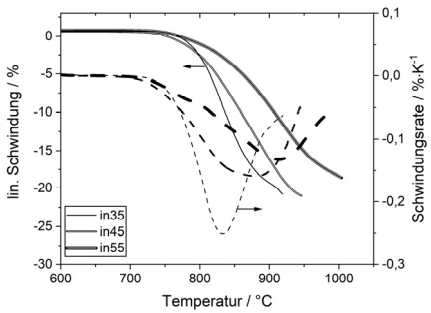

Abbildung 0-5: Schwindungskurven (linke Ordinate) und Schwindungsratenkurven (rechte Ordinate) der Isolatorwerkstoffe bei einer Heizrate von 10 K/min

[39] Die Kennwerte des Glases G69250 wurden aus der vertraulichen Glaszusammensetzung nach dem Berechnungsmodell von Priven [PRI'04] (mit der Software SciGlass 6.5) berechnet.

Eingabedaten für die Simulation

Tabelle 0-6: Eingabedaten Abkühlsimulation - Abkühlprogramm des Drucksinterns

$Ca_3Co_4O_9$			$CaMnO_3$		
Zeit / s	*T* / °C	Druck / MPa	Zeit / s	*T* / °C	Druck / MPa
0	900	7,41	0	900	7,43
89	892,8	0,08	600	890,2	7,43
600	850	0,08	1200	880,1	7,43
1200	799,9	0,08	1800	870	7,43
1800	749,9	0,08	2400	860	7,41
2400	704,6	0,08	3000	850	7,43
3000	649,8	0,08	3086	846	0,08
3600	604,8	0,08	3600	813,8	0,08
4200	549,7	0,08	4200	773,2	0,08
4800	504,8	0,08	4800	731,1	0,08
5400	449,6	0,08	5400	689	0,08
6000	399,8	0,08	6000	646,3	0,08
6600	374,8	0,08	6600	604,6	0,08
7200	349,7	0,08	7200	554,5	0,08
7800	324,7	0,08	7800	504,5	0,08
8400	299,7	0,08	8400	446,8	0,08
9000	274,7	0,08	9000	404,5	0,08
9600	249,6	0,08	9600	379,4	0,08
10200	224,6	0,08	10200	354,4	0,08
10800	199,6	0,08	10800	329,7	0,08
11400	174,6	0,08	11400	304,6	0,08
12000	149,6	0,08	12000	278,5	0,08
12600	124,5	0,08	12600	253,5	0,08
13200	100	0,08	13200	229,7	0,08
			16200	109,4	0,08
			16800	100	0,08

Tabelle 0-7: Eingabedaten Abkühlsimulation – mechanische Kennwerte

	$CaMnO_3$ [40]		$Ca_3Co_4O_9$ [KEN'14]		Al_2O_3 [SHA'00]		ZrO_2 [SHA'00]	
T / °C	E /GPa	υ	E /GPa	υ	E /GPa	υ	E /GPa	υ
24	83	0,24	52	0,25	360	0,23	200	0,31
100	82	0,24	52	0,25	360	0,23	200	0,31
200	80	0,24	52	0,25	360	0,23	200	0,31
300	78	0,24	52	0,25	360	0,23	200	0,31
400	74	0,24	52	0,25	360	0,23	200	0,31
500	70	0,24	52	0,25	360	0,23	200	0,31
600	64	0,24	52	0,25	360	0,23	200	0,31
700	59	0,24	52	0,25	360	0,23	200	0,31
800	56	0,24	52	0,25	360	0,23	200	0,31
900	59	0,24	52	0,25	360	0,23	200	0,31

Kapitel 8

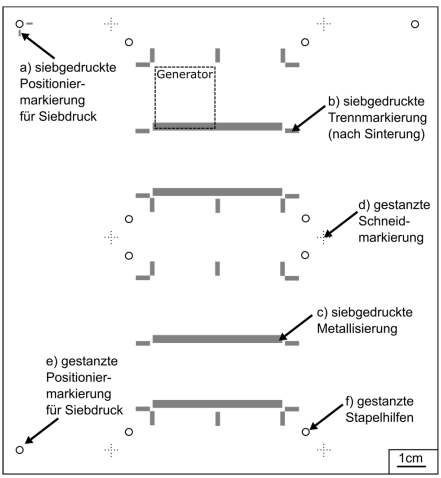

Abbildung 0-6: Kombiniertes Stanz- und Siebdrucklayout für eine Einzelfolie am Beispiel der obersten Folie im 8-fach Nutzen. Die Position eines einzelnen Generators ist gestrichelt eingezeichnet.

[40] E-Modul und Poissonzahl des $CaMnO_3$ über der Temperatur wurden von Patrick Stargardt im Rahmen seiner Masterarbeit unter Anleitung der Autorin bestimmt.

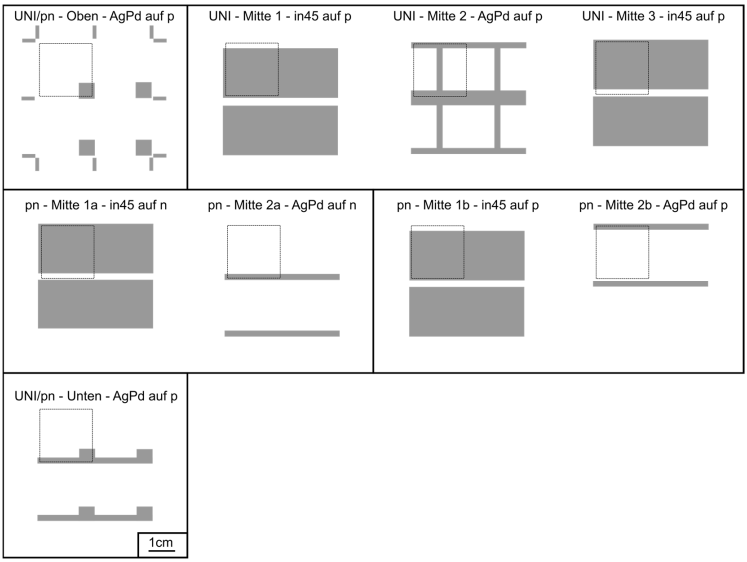

Abbildung 0-7: Siebdrucklayouts für die Stapelfolien. Die Position eines einzelnen Generators ist zur Orientierung gestrichelt markiert.

Eingabedaten Simulation

Tabelle 0-8: Geometriedaten für die Simulation.

	UNI_1	UNI_2	pn	
Lage	**Dicke in µm**	**Dicke in µm**	**Dicke in µm**	**Abmaße**
$Ca_3Co_4O_9$	340	230	160	20 mm × 20 mm
$CaMnO_3$	-	-	100	20 mm × 20 mm
Isolation	50	50	20	18 mm × 20 mm
AgPd	10	10	10	2 mm × 20 mm

Tabelle 0-9: Thermoelektrische Eingabedaten für Simulation von $Ca_3Co_4O_9$ und $CaMnO_3$.

	p-Typ, 2,5 MPa			p-Typ, 7,5 MPa			n-Typ, 7,5 MPa		
***T* in °C**	***S* in µV/K**	***σ* in S/m**	***κ* in W/mK²**	***S* in µV/K**	***σ* in S/m**	***κ* in W/mK²**	***S* in µV/K**	***σ* in S/m**	***κ* in W/mK²**
25	126,2	9033	1,7	140,9	14646	4,0	-173,9	2437	2,5
100	121,2	8662	1,6	131,1	14646	3,4	-149,4	2881	2,5
200	126,4	8850	1,5	132,6	14002	3,0	-153,1	3102	2,6
300	133,3	8918	1,4	135,1	13858	2,7	-158,3	3131	2,5
400	139,7	9020	1,3	138,6	14230	2,5	-162,2	3068	2,4
500	146,3	9111	1,2	143,2	14518	2,3	-167,3	3013	2,4
600	153,7	9004	1,2	146,2	14763	2,3	-170,0	2975	2,3
700	159,5	8831	1,1	149,2	14710	2,2	-168,7	2974	2,3
800	163,6	8630	1,1	150,8	14335	2,2	-165,5	3151	2,2
900	162,3	8416	1,1	147,4	13906	2,2	-152,8	3870	2,2

Tabelle 0-10: Thermoelektrische Eingabedaten für Simulation von Metallisierung und Isolation.

	AgPd [DRE'17]			Isolation		
***T* in °C**	***S* in µV/K**	***σ* in S/m**	***κ* in W/mK²**	***S* in µV/K**	***σ* in S/m**	***κ* in W/mK²**
25	-5	3045510	21,7		9,2E-16	3
100	-5	2843470	27,0			3
200	-6	2686190	32,4			3
300	-7	2470590	36,3		2,5E-11	3
400	-7	2326860	41,0		9,7E-10	3
500	-7	2204830	43,0		2,9E-08	3
600	-7	2100000	46,8		3,4E-07	3
700	-7	1900000	48,8		1,3E-06	3
800	-7	1788560	50,5		1,0E-05	3
900	-7	1680080	51,4		1,0E-05	3

Tabelle 0-11: Eingabedaten Simulation Temperatur und Zeitverlauf.

Zeit in s	*T* kalte Seite in °C	*T* heiße Seite in °C
6	12	17
78	11	17
150	11	17
222	11	17
294	12	19
366	12	24
438	13	31
510	14	39
582	15	49
654	16	59
726	17	71
797	19	83
869	20	95
941	21	108
1013	22	121
1085	24	134
1157	25	147
1229	26	161
1301	28	174
1373	29	188
1445	30	201
1517	31	214
1648	34	238
1780	36	256
1912	37	271
2044	38	283
2175	39	292
2307	40	298
2438	40	303
2570	40	307
2702	40	310
2833	41	312
3000	50	350
3500	100	400
4000	150	450
4500	200	500
5000	250	550
5500	300	600
6000	350	650
6500	400	700
7000	450	750
7500	500	800
8000	550	850
8500	600	900

Analytische Berechnung der thermoelektrischen Leistung

$$I_{\mathrm{sc}} = \frac{U_{\mathrm{oc}}}{R_{\mathrm{TEG}}} \tag{45}$$

Tabelle 0-12: Analytische Berechnung der thermoelektrischen Generatoren.

	UNI-1	UNI-2	pn	UNI-1	UNI-2	pn	Nach Gleichung
p in MPa	2,5	7,5	7,5	2,5	7,5	7,5	
Eingabedaten							
T_m in °C	135	135	135	700	700	700	
ΔT in K	200	200	200	300	300	300	
N	3	3	3	3	3	3	
S_p in µV/K	121	131	131	159	149	149	
S_n in µV/K	-7	-7	-149	-7	-7	-169	
σ_p in S/m	8662	14647	14647	8831	14710	14710	
σ_n in S/m	1788560	1788560	2881	1788560	1788560	2974	
l_p in mm	20	20	20	20	20	20	
A_p in mm²	6,0	4,0	3,2	6,0	4,0	3,2	
l_n in mm	20	20	20	20	20	20	
A_n in mm²	0,014	0,014	2,000	0,014	0,014	2,000	
Berechnung							
$P_{el,max}$ in mW	0,4	0,5	0,6	1,6	1,4	1,8	(15)
U_{oc} in mV	77	83	168	150	141	286	(14)
I_{sc} in mA	22	24	14	42	41	25	(45)
R_{TEG} in Ω	3,5	3,4	11,7	3,5	3,4	11,4	(36)
ψ_{max} in mW/cm²	2,3	4,2	3,9	8,8	12,0	11,5	(21)

Tabelle 0-13: Analytische Berechnung der thermoelektrischen Kenngrößen für optimierte Unileggeneratoren aus $Ca_3Co_4O_9$.

	Design nach [FUN'11]	Design nach [FUN'11]	optimiert	optimiert	Nach Gleichung
p in MPa	2,5	7,5	2,5	7,5	
Eingabedaten					
T_m in °C	700	700	700	700	
ΔT in K	300	300	300	300	
N	50	50	20	20	
S_p in µV/K	160	149	160	149	
S_n in µV/K	-7	-7	-7	-7	
σ_p in S/m	8831	14710	8831	14710	
σ_n in S/m	1788560	1788560	1788560	1788560	
l_p in mm	2,6	2,6	2,6	2,6	
A_p in mm²	0,59	0,59	0,50	0,50	
l_n in mm	2,6	2,6	2,6	2,6	
A_n in mm²	0,1475	0,1475	0,035	0,035	
Berechnung					
$P_{el,max}$ in mW	61	89	20	28	(15)
U_{oc} in mV	2497	2342	998	936	(14)
I_{sc} in mA	98	151	79	119	(45)
R_{TEG} in Ω	25	15	13	8	(36)
ψ_{max} in mW/cm²	166	240	162	260	(21)

Abkürzungen und Formelzeichen

Tabelle 0-1: Verwendete Indizes

Index	Bedeutung
0	vor dem Sintern
1	nach dem Sintern
ab	ab-Richtung
c	c-Richtung
D	Dispersphase
eff	effektive
max	maximal
M	Matrixwerkstoff
n	n-Typ
p	p-Typ
TEG	thermoelektrischer Generator

α^*	Signifikanzniveau
α	technischer Wärmeausdehnungskoeffizient
a	Temperaturleitfähigkeit
A	Fläche
b	Breite
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BBSZ	Bi_2O_3-B_2O_3-SiO_2-ZnO
bspw.	beispielsweise
BW	Binder-Weichmacher
χ	Kippwinkel
c	spezifische Wärme
c_p	spezifische Wärmekapazität
COD	crystallography open database
$\Delta l/l_0$	lineare Längenschwindung (geometrisch)
ΔT	Temperaturdifferenz
d	Durchmesser
D	Scherrate
d_{10}	Partikeldurchmesser: 10. Perzentil der Summenverteilungskurve

d_{50}	Partikeldurchmesser: Medianwert der Summenverteilungskurve
d_{90}	Partikeldurchmesser: 90. Perzentil der Summenverteilungskurve
dl/l_0	lineare Schwindung (Dilatometer)
d_{Rakel}	Abstand zwischen Trägerfolie und Rakel (Rakelhöhe)
d_{VSSA}	mittlerer Partikeldurchmesser über S_{V}
DTA	Differentialthermoanalyse
dTG	Differentialthermogravimetrie
η	Wirkungsgrad
η_{gen}	Wirkungsgrad Generator
η_{carnot}	Carnotwirkungsgrad
e	Elementarladung
E	E-Modul
E^*	Elektrische Energie
E_{F}	Fermieenergie bezogen auf die Leitungsbandunterkante
E_{a}	Aktivierungsenergie
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
engl.	Englisch
f	feinvermahlen
f	Faktoren
F	Kraft
F_{Bruch}	Kraft beim Bruch
γ	Sintertriebkraft
h	Höhe
H_0	Nullhypothese
H_{A}	Alternativhypothese
I	Stromstärke
I_{sc}	Kurzschlussstromstärke
in	Isolator
κ	Wärmeleitfähigkeit
κ_{el}	Elektronenanteil der Wärmeleitfähigkeit
κ_{f}	Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes

κ_{ges}	gesamte Wärmeleitfähigkeit
κ_{gitter}	Gitterschwingungsanteil der Wärmeleitfähigkeit
k	Anzahl der Faktorstufen
k_B	Bolzmannkonstante
Kalz	Kalzinierung
λ	Wellenlänge
l	Länge
L	Laminat
L	Lorenzzahl
lin.	linear
LM	Lösungsmittel
l_{ph}	mittlere Weglänge der Phononen
l_r	Länge bei Raumtemperatur
l_s	Abstand zwischen den Messspitzen
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit
m_f	Masse des feuchten Probekörpers
m_t	Trockenmasse
m_w	Wasse unter Wasser
MRD	*multiples of random distribution* in c-Richtung
n	Ladungsträgerdichte
N	Anzahl der thermoelektrischen Paare
N_c	effektive Zustandsdichte im Leitungsband
ODF	Orientierungsdichtefunktion
φ	Formfaktor
Φ	Drehwinkel
p	Druck
P	Pulver
P	Porosität
P_{el}	elektrische Leistung
PAS	druckunterstütztes Sintern
PDF	powder diffraction file

PF	Leistungsfaktor (Power Factor)
Pk	Prüfkörper, Pressformgebung, gesintert
PKM	Planetenkugelmühle
pn	pn-Generator
ψ	Leistungsdichte
q	Streuvektor
Q	Wärme
$\dot{Q}$	Wärmestrom
ρ	Rohdichte
ρ_{rein}	Reindichte
ρ_{rel}	relative Dichte
ρ_{v}	Volumenwiderstand
ρ_{w}	Dichte des Wassers
r	Radius
R	Widerstand
$R_{\mathrm{ges,2}}$	Gesamtwiderstand bestimmt über 2-Leitermethode
R_{i}	Innenwiderstand
$R_{\mathrm{leit,4}}$	Widerstand der Messleitung bestimmt über 4-Leitermethode
R_{metal}	Widerstand der Metallisierung
$R_{\mathrm{probe,4}}$	Widerstand der Prüfkörpers bestimmt über 4-Leitermethode
$R_{\mathrm{ü}}$	Übergangswiderstand
$R_{\mathrm{ü,löt}}$	Übergangswiderstand zwischen Metallisierung und Lötstelle
$R_{\mathrm{ü,TEO}}$	Übergangswiderstand zwischen Metallisierung und thermoelektrischem Oxid
R_{v}	Volumenwiderstand
R^2	Bestimmtheitsmaß
R^2(korr.)	korrigiertes Bestimmtheitsmaß
Ref	Referenz
rel.	relativ
REM	Rasterelektronenmikroskop
Rs	Reaktionssintern / reaktionsgesintert
R&R	Auflösung des Messsystems

σ	elektrische Leitfähigkeit
$\hat{\sigma}$	Festigkeit
$\hat{\sigma}_0$	charakteristische Festigkeit
σ_e	Preexponentialfaktor
σ_f	elektrische Leitfähigkeit des Feststoffes
σ_{max}	Maximale Zugspannung
σ_p	elektrische Leitfähigkeit des Gases in den Poren
s	Streuparameter (Ladungsträger)
s_f	Fehler nach Gaußscher Fehlerfortpflanzung
S	Seebeckkoeffizient
S_M	massebezogene spezifische Oberfläche des Pulvers
S_v	volumenbezogene spezifische Oberfläche des Pulvers
SE	Sekundärelektronen
SK	Splitterkorn
SPS	Sparkplasmasintern
τ	mittlere Stoßzeit
Θ	Winkel Theta
t	Zeit
t_{mahl}	Mahldauer
T	Temperatur
T_h	Temperatur an der heißen Seite
T_k	Temperatur an der kalten Seite
T_{kalz}	Kalziniertemperatur
T_m	mittlere Temperatur
T_R	Raumtemperatur
T_{sinter}	Sintertemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
trans	transversaler Generator
U	Spannung
U_{oc}	Leerlaufspannung

U_s	Thermospannung
u.a.	unter anderem
UNI	Unileggenerator
v_{Band}	Bandgeschwindigkeit
v_{ph}	Phononengeschwindigkeit
V	Volumenanteil in %
vol-%	Volumenprozent
VP	Versuchspunkt
vs	versus
XRD	Röntgendiffraktometrie
υ	Poissonzahl
z.B.	zum Beispiel
ZT	Gütefaktor (Figure of Merit)

Literaturverzeichnis

[ALF'09] D. Alfarug und A. Weidenkaff, *Efficient direct conversion of heat into electricity by innovative layered structures (LTEC).* in *Jahresbericht des Bundesamts für Energie*, 2009.

[AST'14] ASTM D257 - 14 Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials. 2014.

[BER'06] V. Berbenni, C. Milanese, G. Bruni, et al., *Solid State Synthesis of $CaMnO_3$ from $CaCO_3$-$MnCO_3$ Mixtures by Mechanical Energy.* Zeitschrift für Naturforschung B 61(3), 2006, S. 281-286. DOI: 10.1515/znb-2006-0307.

[BHA'12] A. Bhaskar, C.-J. Liu und J. J. Yuan, *Thermoelectric and Magnetic Properties of $Ca_{0.98}RE_{0.02}MnO_{3-\delta}$ (RE = Sm, Gd, and Dy).* Journal of Electronic Materials 41(9), 2012, S. 2338-2344. DOI: 10.1007/s11664-012-2159-6.

[BIE'17] S. Bierlich, F. Gellersen, A. Jacob, et al., *Low-temperature sintering and magnetic properties of Sc- and In-substituted M-type hexagonal barium ferrites for microwave applications.* Materials Research Bulletin 86, 2017, S. 19-23. DOI: 10.1016/j.materresbull.2016.09.025.

[BIT'19] M. Bittner, N. Kanas, R. Hinterding, et al., *Triple-phase ceramic 2D nanocomposite with enhanced thermoelectric properties.* Journal of the European Ceramic Society 39(4), 2019, S. 1237-1244. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.10.023.

[BOC'08] L. Bocher, M. H. Aguirre, D. Logvinovich, et al., *$CaMn_{1-x}Nb_xO_3$ ($x \leq 0.08$) Perovskite-Type Phases As Promising New High-Temperature n-Type Thermoelectric Materials.* Inorganic Chemistry 47(18), 2008, S. 8077-8085. DOI: 10.1021/ic800463s.

[BOC'19] A. Bochmann, T. Reimann, T. Schulz, et al., *Transverse thermoelectric multilayer generator with bismuth-substituted calcium cobaltite: Design optimization through variation of tilt angle.* Journal of the European Ceramic Society 39(9), 2019, S. 2923-2929. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.036.

[BOY'16] C. Boyle, P. Carvillo, Y. Chen, et al., *Grain boundary segregation and thermoelectric performance enhancement of bismuth doped calcium cobaltite.* Journal of the European Ceramic Society 36(3), 2016, S. 601-607. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.042.

[BRA'13] B. Brandt, M. Gemeinert, T. Rabe, et al., *Low-Temperature Co-Fired Ceramic Substrates for High-Performance Strain Gauges.* International Journal of Applied Ceramic Technology 10(3), 2013, S. 413-420. DOI: 10.1111/ijac.12052.

[BRA'15] B. Brandt, *Modellierungsansätze und neue Brennhilfsmittelkonzepte für die LTCC-Drucksintertechnologie.* Dissertation, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 2015.

[BRE'18a] S. Bresch, B. Mieller, F. Delorme, et al., *Influence of Reaction-Sintering and Calcination Conditions on Thermoelectric Properties of Sm-doped Calcium Manganate $CaMnO_3$.* Journal of Ceramic Science and Technology 9(3), 2018, S. 289-299. DOI: 10.4416/Jcst2018-00017.

[BRE'18b] S. Bresch, B. Mieller, C. Selleng, et al., *Influence of the calcination procedure on the thermoelectric properties of calcium cobaltite $Ca_3Co_4O_9$.* Journal of Electroceramics 40(3), 2018, S. 225-234. DOI: 10.1007/s10832-018-0124-3.

[BRE'19] S. Bresch, B. Mieller, D. Schoenauer-Kamin, et al., *Influence of pressure assisted sintering and reaction sintering on microstructure and thermoelectric properties of bi-doped and undoped calcium cobaltite.* Journal of Applied Physics 126(7), 2019, Art. Nr. 075102. DOI: 10.1063/1.5107476.

[BRE'21] S. Bresch, B. Mieller, D. Schönauer-Kamin, et al., *Influence of pressure and dwell time on pressure-assisted sintering of calcium cobaltite.* Journal of the American Ceramic Society 104(2), 2021, S. 917-927. DOI: 10.1111/jace.17541.

[BRE'22a] S. Bresch, B. Mieller, P. Mrkwitschka, et al., *Glass-ceramic composites as insulation material for thermoelectric oxide multilayer generators*. Journal of the American Ceramic Society 105(3), 2022, S. 2140-2149. DOI: 10.1111/jace.18235.

[BRE'22b] S. Bresch, B. Mieller, R. Moos und T. Rabe, *Lowering the sintering temperature of calcium manganate for thermoelectric applications.* AIP Advances 12(8), 2022, Art. Nr. 085116. DOI: 10.1063/5.0098015.

[BUN'14] Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, *Begründungen zur Bewertung von Stoffen, Tätigkeiten und Verfahren als krebserzeugend, erbgutverändernd oder fortpflanzungsgefährdend.* in *TRGS 905,* 2014.

[CAM'71] M. Campari und S. Garribba, *The Behavior of Type K Thermocouples in Temperature Measurement: The Chromel P-Alumel Thermocouples.* Review of Scientific Instruments 42(5), 1971, S. 644-653. DOI: 10.1063/1.1685192.

[CHE'04] A. Cheol-Woo, N. Sahn, R. Jungho, et al., *Effects of CuO and ZnO Additives on Sintering Temperature and Piezoelectric Properties of 0.41Pb($Ni_{1/3}Nb_{2/3}$)O_3 – 0.36$PbTiO_3$ – 0.23$PbZrO_3$ Ceramics.* Japanese Journal of Applied Physics 43(1R), 2004, S. 205-210. DOI: 10.1143/JJAP.43.205.

[CON'13] G. Constantinescu, S. Rasekh, M. A. Torres, et al., *Effect of Sr substitution for Ca on the $Ca_3Co_4O_9$ thermoelectric properties.* Journal of Alloys and Compounds 577, 2013, S. 511-515. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.07.005.

[CON'14] G. Constantinescu, M. A. Madre, S. Rasekh, et al., *Effect of Ga addition on Ca-deficient $Ca_3Co_4O_y$ thermoelectric materials.* Ceramics International 40(4), 2014, S. 6255-6260. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.11.083.

[COS'09] R. Costa, N. Grünbaum, M. H. Berger, et al., *On the use of NiO as sintering additive for $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$.* Solid State Ionics 180(11-13), 2009, S. 891-895. DOI: 10.1016/j.ssi.2009.02.018.

[CUS'58] N. Cusack und P. Kendall, *The Absolute Scale of Thermoelectric Power at High Temperature.* Proceedings of the Physical Society of London 72(467), 1958, S. 898-901. DOI: 10.1088/0370-1328/72/5/429.

[CZY'07] G. Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik: Von den klassischen Modellen zu modernen Forschungsthemen*. 3. Auflage, Berlin, Heidelberg: Springer, 2007.

[DAN'07] R. Danzer, W. Harrer, P. Supancic, et al., *The ball on three balls test—Strength and failure analysis of different materials.* Journal of the European Ceramic Society 27(2), 2007, S. 1481-1485. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.034.

[DEA'99] J. Dean, *Lange's handbook of chemistry*. 15. Auflage, New York, United States of America: MvGraw-Hill, Inc., 1999.

[DER'01] O. Dernovsek, A. Naeini, G. Preu, et al., *LTCC glass-ceramic composites for microwave application.* Journal of the European Ceramic Society 21(10-11), 2001, S. 1693-1697. DOI: 10.1016/S0955-2219(01)00096-6.

[DIN'93] DIN EN 623-2:1993-11, Hochleistungskeramik; Monolithische Keramik; Allgemeine und strukturelle Eigenschaften; Teil 2: Bestimmung von Dichte und Porosität; Deutsche Fassung EN 623-2:1993. 1993.

[DIN'14] DIN ISO 9277:2014-01, Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption - BET-Verfahren (ISO 9277:2010). 2014.

[DIN'19] DIN 66137-3:2019-03, Bestimmung der Dichte fester Stoffe - Teil 3: Gasauftriebsverfahren. 2019.

[DIN'20] DIN 51911:2020-12, Prüfung von Kohlenstoffmaterialien - Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstandes nach dem Strom-Spannungsverfahren - Feststoffe. 2020.

[DOL'95] N. Dolet, J. M. Heintz, L. Rabardel, et al., *Sintering Mechanisms of 0.99-SnO_2-0.01-CuO Mixtures.* Journal of Materials Science 30(2), 1995, S. 365-368. DOI: 10.1007/Bf00354397.

[DRE'15] C. Dreßler, A. Bochmann, T. Schulz, et al., *Transversal Oxide-Metal Thermoelectric Device for Low-Power Energy Harvesting.* Energy Harvesting and Systems 2(1-2), 2015, S. 25-35. DOI: 10.1515/ehs-2014-0056.

[DRE'17] C. Dreßler, *Herstellung, Simulation und Charakterisierung thermoelektrischer Generatoren auf Basis anisotroper Oxidmaterialien.* Dissertation, Technischen Universität Bergakademie Freiberg, 2017.

[DRI'67] F. C. M. Driessens und G. D. Rieck, *Phase Equilibria in the System Cu-Mn-O.* Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 351(1-2), 1967, S. 48-62. DOI: 10.1002/zaac.19673510108.

[DUV'48] T. Duval und C. Duval, *Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques: Dosage du samarium.* Analytica Chimica Acta 2(3), 1948, S. 228-229. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)93792-4.

[EBE'09] M. Eberstein, C. Glitzky, M. Gemeinert, et al., *Design of LTCC with High Thermal Expansion.* International Journal of Applied Ceramic Technology 6(1), 2009, S. 1-8. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2008.02316.x.

[ERI'79] H. Eric und M. Timucin, *Equilibrium Relations in the System Nickel Oxide-Copper Oxide.* Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy 10(4), 1979, S. 561-563. DOI: 10.1007/Bf02662558.

[FEI'00] Y. T. Fei, S. J. Fan, R. Y. Sun, et al., *Crystallizing behavior of Bi_2O_3-SiO_2 system.* Journal of Materials Science Letters 19(10), 2000, S. 893-895. DOI: 10.1023/A:1006701901976.

[FEL'15] A. Feldhoff, *Entropy Counts.* Energy Harvesting and Systems 2(1-2), 2015, S. 3-4. DOI: 10.1515/ehs-2015-0007.

[FEL'20] A. Feldhoff, *Power Conversion and Its Efficiency in Thermoelectric Materials.* Entropy 22(8), 2020, S. 803-843. DOI: 10.3390/e22080803.

[FER'12] J. W. Fergus, *Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion.* Journal of the European Ceramic Society 32(3), 2012, S. 525-540. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.007.

[FER'19] N. M. Ferreira, M. C. Ferro, A. R. Sarabando, et al., *Improvement of thermoelectric properties of $Ca_{0.9}Gd_{0.1}MnO_3$ by powder engineering through K_2CO_3 additions.* Journal of Materials Science 54(4), 2019, S. 3252-3261. DOI: 10.1007/s10853-018-3058-x.

[FRA'53] R. Franz und G. Wiedemann, *Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle.* Annalen der Physik und Chemie 165(8), 1853, S. 497-531. DOI: 10.1002/andp.18531650802.

[FUJ'10] S. Fujii Hayashi, T. Nakamura, K. Kageyama, et al., *Monolithic Thermoelectric Devices Prepared with Multilayer Cofired Ceramics Technology.* Japanese Journal of Applied Physics 49(9), 2010, Art. Nr. 096505. DOI: 10.1143/jjap.49.096505.

[FUN'00] R. Funahashi, M. Ichiro, I. Hiroshi, et al., *An Oxide Single Crystal with High Thermoelectric Performance in Air.* Japanese Journal of Applied Physics 39(11B), 2000, Art. Nr. L1127. DOI: 10.1143/Jjap.39.L1127.

[FUN'07] R. Funahashi und S. Urata, *Fabrication and Application of an Oxide Thermoelectric System.* International Journal of Applied Ceramic Technology 4(4), 2007, S. 297-307. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2007.02144.x.

[FUN'15] R. Funahashi, T. Barbier und E. Combe, *Thermoelectric materials for middle and high temperature ranges.* Journal of Materials Research 30(17), 2015, S. 2544-2557. DOI: 10.1557/jmr.2015.145.

[FUN'11] S. Funahashi, T. Nakamura, K. Kageyama, et al., *Monolithic oxide–metal composite thermoelectric generators for energy harvesting.* Journal of Applied Physics 109(12), 2011, Art. Nr. 124509. DOI: 10.1063/1.3599890.

[FUN'17] S. Funahashi, H. Guo, J. Guo, et al., *Cold sintering and co-firing of a multilayer device with thermoelectric materials.* Journal of the American Ceramic Society 100(8), 2017, S. 3488-3496. DOI: 10.1111/jace.14852.

[GAR'00] T. Garino und M. Rodriguez, *Behavior of Silver and Palladium Mixtures during Heating.* Journal of the American Ceramic Society 83(11), 2000, S. 2709-2714. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01621.x.

[GAU'13] M. W. Gaultois, T. D. Sparks, C. K. H. Borg, et al., *Data-Driven Review of Thermoelectric Materials: Performance and Resource Considerations.* Chemistry of Materials 25(15), 2013, S. 2911-2920. DOI: 10.1021/cm400893e.

[GER'09] R. M. German, P. Suri und S. J. Park, *Review: liquid phase sintering.* Journal of Materials Science 44(1), 2009, S. 1-39. DOI: 10.1007/s10853-008-3008-0.

[GER'72] P. Gerthsen, K. H. Härdtl und A. Csillag, *Mobility determinations from weight measurements in solid solutions of (Ba, Sr)TiO_3.* physica status solidi (a) 13(1), 1972, S. 127-133. DOI: 10.1002/pssa.2210130113.

[HAN'11] L. Han, Y. Jiang, S. Li, et al., *High temperature thermoelectric properties and energy transfer devices of $Ca_3Co_{4-x}Ag_xO_9$ and $Ca_{1-y}Sm_yMnO_3$.* Journal of Alloys and Compounds 509(36), 2011, S. 8970-8977. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.06.113.

[HAR'07] W. Harrer, R. Danzer, P. Supancic, et al., *The ball on three balls test: strength testing of specimens of different sizes and geometries*. in *Proceedings of 10th European Ceramic Society Conference*, 2007

[HE'18] R. He, G. Schierning und K. Nielsch, *Thermoelectric Devices: A Review of Devices, Architectures, and Contact Optimization.* Advanced Materials Technologies 3(4), 2018, Art. Nr. 1700256. DOI: 10.1002/admt.201700256.

[HOR'13] E. Hornbogen und H. Warlimont, *Metallkunde: Eine kurze Einführung in den Aufbau und die Eigenschaften von Metallen und Legierungen*. 1. Auflage, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2013.

[HOS'18] S. S. Hossain und P. K. Roy, *Study of physical and dielectric properties of bio-waste-derived synthetic wollastonite.* Journal of Asian Ceramic Societies 6(3), 2018, S. 289-298. DOI: 10.1080/21870764.2018.1508549

[HUA'13] Y. Huang, B. Zhao, R. Ang, et al., *Structure, magnetic and transport properties in $Ca_3Co_{4-x}Sb_xO_9$ ceramics.* Journal of Alloys and Compounds 574, 2013, S. 233-239. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.04.202.

[HUA'14] Y. Huang, B. Zhao, S. Lin, et al., *Enhanced Thermoelectric Performance Induced by Cr Doping at Ca-Sites in $Ca_3Co_4O_9$ System.* Journal of the American Ceramic Society 97(11), 2014, S. 3589-3596. DOI: 10.1111/jace.13144.

[IMA'05] Y. Imanaka, *Multilayered low temperature cofired ceramics (LTCC) technology*. 1. Auflage, US: Springer Science & Business Media, 2005.

[IOF'57] A. F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*. 1. Auflage, London: Infosearch Ltd., 1957.

[ISO'20] ISO 13320:2020-01, Partikelgrößenanalyse - Partikelmessung durch Laserlichtbeugung. 2020.

[IVE'07] E. Ivers-Tiffée und W. Von Münch, *Werkstoffe der Elektrotechnik*. 10. Auflage, Wiesbaden: Springer-Verlag, 2007.

[JAF'12] B. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. 1. Auflage, London, England: Elsevier Science, 2012.

[KAB'14] R. Kabir, D. Wang, T. Zhang, et al., *Tunable thermoelectric properties of $Ca_{0.9}Yb_{0.1}MnO_3$ through controlling the particle size via ball mill processing.* Ceramics International 40(10), 2014, S. 16701-16706. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.08.033.

[KAN'18] N. Kanas, M. Bittner, T. D. Desissa, et al., *All-oxide thermoelectric module with in situ formed non-rectifying complex p–p–n junction and transverse thermoelectric effect.* ACS Omega 3(8), 2018, S. 9899-9906. DOI: 10.1021/acsomega.8b01357.

[KEN'11] D. Kenfaui, D. Chateigner, M. Gomina, et al., *Anisotropy of the Mechanical and Thermoelectric Properties of Hot-Pressed Single-Layer and Multilayer Thick $Ca_3Co_4O_9$ Ceramics.* International Journal of Applied Ceramic Technology 8(1), 2011, S. 214-226. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2009.02431.x.

[KEN'12] D. Kenfaui, B. Lenoir, D. Chateigner, et al., *Development of multilayer textured $Ca_3Co_4O_9$ materials for thermoelectric generators: Influence of the anisotropy on the transport*

properties. Journal of the European Ceramic Society 32(10), 2012, S. 2405-2414. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.03.022.

[KEN'14] D. Kenfaui, M. Gomina, D. Chateigner, et al., *Mechanical properties of $Ca_3Co_4O_9$ bulk oxides intended to be used in thermoelectric generators*. Ceramics International 40(7), 2014, S. 10237-10246. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.02.112.

[KEN'18] D. Kenfaui, M. Gomina, J. Noudem, et al., *Anisotropy of Transport Properties Correlated to Grain Boundary Density and Quantified Texture in Thick Oriented $Ca_3Co_4O_9$ Ceramics*. Materials 11(7), 2018, Art. Nr. 1224. DOI: 10.3390/ma11071224.

[KIM'06] M.-H. Kim, Y.-H. Jeong, S. Nahm, et al., *Effect of B_2O_3 and CuO additives on the sintering temperature and microwave dielectric properties of $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramics*. Journal of the European Ceramic Society 26(10-11), 2006, S. 2139-2142. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.09.072.

[KIN'76] W. D. Kingery, H. K. Bowen und D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*. 2. Auflage, New York: Wiley, 1976.

[KIT'15] J. Kita, A. Engelbrecht, F. Schubert, et al., *Some practical points to consider with respect to thermal conductivity and electrical resistivity of ceramic substrates for high-temperature gas sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical 213, 2015, S. 541-546. DOI: 10.1016/j.snb.2015.01.041.

[KIT'02] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. 13. Auflage, Oldenburg: Wissenschaftsverlag, 2002

[KOB'91] T. Kobayashi, H. Takizawa, T. Endo, et al., *Metal-insulator transition and thermoelectric properties in the system $(R_{1-x}Ca_x)MnO_{3-\delta}$ (R: Tb, Ho, Y)*. Journal of Solid State Chemistry 92(1), 1991, S. 116-129. DOI: 10.1016/0022-4596(91)90248-g.

[KOH'10] H. Kohri, M. Kato, I. J. Ohsugi, et al., *Thermoelectric Generating Properties of Perovskite Like Materials*. Advances in Science and Technology 74, 2010, S. 72-76. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AST.74.72.

[KOL'17] S. H. Kolobekken, *All oxide thermoelectric device based on $Ca_{0.931}Mn_{0.98}Ta_{0.02}O_{3-\delta}$-$Ca_3Co_4O_9$ pn-junction*. Master thesis, Norwegian University of Science and Technology, 2017.

[KOS'20] O. Kosasang, R. Jareun, S. Phongsathit, et al., *Influence of CuO and ZnO additions on grain growth and proton conductivity of Y-doped $BaZrO_3$*. Journal of the Australian Ceramic Society 56(2), 2020, S. 441-446. DOI: 10.1007/s41779-019-00347-1.

[KOU'13] K. Koumoto, R. Funahashi, E. Guilmeau, et al., *Thermoelectric Ceramics for Energy Harvesting*. Journal of the American Ceramic Society 96(1), 2013, S. 1-23. DOI: 10.1111/jace.12076.

[LAU'12] J. Lau, *Thermal Stress and Strain in Microelectronics Packaging*. 2. Auflage, New York: Springer, 2012.

[LED'17] K. E. Ledezma, *The relation between microstructure and thermoelectric properties in Ta-substituted A-site deficient $CaMnO_3$*. Master thesis, Norwegian University of Science and Technology, 2017.

[LEE'17] H. Lee, R. Chidambaram Seshadri, S. J. Han, et al., *TiO_{2-X} based thermoelectric generators enabled by additive and layered manufacturing*. Applied Energy 192, 2017, S. 24-32. DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.02.001.

[LEM'08] S. b. Lemonnier, C. Goupil, J. Noudem, et al., *Four-leg $Ca_{0.95}Sm_{0.05}MnO_3$ unileg thermoelectric device*. Journal of Applied Physics 104(1), 2008, Art. Nr. 014505. DOI: 10.1063/1.2951796.

[LEN'13] E. Lenz, S. Haupt und F. Edler, *Messplatz zur Bestimmung absoluter Seebeck-Koeffizienten*. in *TEMPERATUR 2013 - Verfahren und Geräte in der Temperatur- und Feuchtemesstechnik*, Berlin, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, 2013.

[LEO'11] E. I. Leonidova, I. A. Leonidov, M. V. Patrakeev, et al., *Oxygen non-stoichiometry, high-temperature properties, and phase diagram of $CaMnO_{3-\delta}$*. Journal of Solid State Electrochemistry 15(5), 2011, S. 1071-1075. DOI: 10.1007/s10008-010-1288-1.

[LIN'07] Y.-H. Lin, C.-W. Nan, Y. Liu, et al., *High-Temperature Electrical Transport and Thermoelectric Power of Partially Substituted $Ca_3Co_4O_9$-Based Ceramics.* Journal of the American Ceramic Society 90(1), 2007, S. 132-136. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01370.x.

[LIO'12] Y.-C. Liou, L.-S. Chang, Y.-M. Lu, et al., *Effects of mechanical milling on preparation and properties of $CuAl_{1-x}Fe_xO_2$ thermoelectric ceramics.* Ceramics International 38(5), 2012, S. 3619-3624. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.12.079.

[LÖH'15] R. Löhnert, H. Bartsch, R. Schmidt, et al., *Microstructure and Electric Properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ Multilayer Capacitors.* Journal of the American Ceramic Society 98(1), 2015, S. 141-147. DOI: 10.1111/jace.13260.

[LÖH'17] R. Löhnert, M. Stelter und J. Töpfer, *Evaluation of soft chemistry methods to synthesize Gd-doped $CaMnO_{3-\delta}$ with improved thermoelectric properties.* Materials Science and Engineering: B 223(Supplement C), 2017, S. 185-193. DOI: 10.1016/j.mseb.2017.06.014.

[MAD'13] M. A. Madre, F. M. Costa, N. M. Ferreira, et al., *Preparation of high-performance $Ca_3Co_4O_9$ thermoelectric ceramics produced by a new two-step method.* Journal of the European Ceramic Society 33(10), 2013, S. 1747-1754. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.029.

[MAR'13] U. Marzok, R. Müller, R. Schadrack, et al., *Hochtemperatur-Laserprofilometrie an keramischen Bauteilen.* in *DKG-Handbuch 'Technische keramische Werkstoffe'*, J. Kriegesmann (Hrsg.), Ellerau: HvB-Verlag, 2013.

[MAS'00] A. C. Masset, C. Michel, A. Maignan, et al., *Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $Ca_3Co_4O_9$.* Physical Review B 62(1), 2000, S. 166-175. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.166.

[MAT'01] I. Matsubara, R. Funahashi, T. Takeuchi, et al., *Fabrication of an all-oxide thermoelectric power generator.* Applied Physics Letters 78(23), 2001, S. 3627-3629. DOI: 10.1063/1.1376155.

[MAT'16] I. V. Matsukevich, A. I. Klyndyuk, E. A. Tugova, et al., *Thermoelectric properties of $Ca_{3-x}Bi_xCo_4O_{9+\delta}$ ($0.0 \le x \le 1.5$) ceramics.* Inorganic Materials 52(6), 2016, S. 593-599. DOI: 10.1134/s0020168516060091.

[MET'00] T. Metzger, *Das Rheologie-Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*. 1. Auflage, Hannover: Vincentz, 2000.

[MIE'17] B. Mieller, T. Rabe und V. Rangelov, *In situ shrinkage measurement during pressure-assisted sintering of low temperature co-fired ceramic panels.* International Journal of Applied Ceramic Technology 14(2), 2017, S. 245-251. DOI: 10.1111/ijac.12634.

[MIE'18] B. Mieller, *Sintern.* in *Technische Keramik*, W. Kollenberg (Hrsg.), Essen: Vulkan Verlag GmbH, 2018, S. 510-525.

[MIS'00] R. E. Mistler und E. R. Twiname, *Tape casting: theory and practice*. 1. Auflage, Westerville, Ohio: American Ceramic Society, 2000.

[MOO'17] R. Moos, *Elektrische Eigenschaften.* in *Technische Keramik*, W. Kollenberg (Hrsg.), Essen: Vulkan-Verlag, 2017, S. 133-147.

[MOT'12] N. F. Mott und E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. 2. Auflage, Oxford: OUP, 2012.

[MOU'03] A. J. Moulson und J. M. Herbert, *Electroceramics*. 2. Auflage, Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd, 2003.

[NAG'20] A. Nag und K. Sathiyamoorthy, *An Energy Harvesting Perspective of a Perovskite Based Thermoelectric Module: Fabrication and Evaluation.* Journal of Electronic Materials 49(12), 2020, S. 7036-7043. DOI: 10.1007/s11664-020-08516-w.

[NAR'11] D. Narducci, *Do we really need high thermoelectric figures of merit? A critical appraisal to the power conversion efficiency of thermoelectric materials.* Applied Physics Letters 99(10), 2011, Art. Nr. 102104. DOI: 10.1063/1.3634018.

[NAZ'78] S. Nazare und G. Ondracek, *Zum Zusammenhang zwischen Eigenschaften und Gefügestruktur mehrphasiger Werkstoffe. Teil IV: Gefügestruktur und thermischer Ausdehnungskoeffizient.* Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 9(4), 1978, S. 140-147. DOI: 10.1002/mawe.19780090408.

[NIE'74] L. E. Nielsen, *The thermal and electrical conductivity of two-phase systems.* Industrial & Engineering chemistry fundamentals 13(1), 1974, S. 17-20.

[NOL'01] G. S. S. Nolas, J.; Goldsmid, J., *Thermoelectrics - Basic Principles and New Materials Developments*. 1. Auflage, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2001.

[NOU'08] J. G. Noudem, S. Lemonnier, M. Prevel, et al., *Thermoelectric ceramics for generators.* Journal of the European Ceramic Society 28(1), 2008, S. 41-48. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.05.012.

[OHT'95] M. Ohtaki, H. Koga, T. Tokunaga, et al., *Electrical Transport Properties and High-Temperature Thermoelectric Performance of* $(Ca_{0.9}M_{0.1})MnO_3$ *(M = Y, La, Ce, Sm, In, Sn, Sb, Pb, Bi)*. Journal of Solid State Chemistry 120(1), 1995, S. 105-111. DOI: 10.1006/jssc.1995.1384.

[OWE'59] A. Owen und R. Douglas, *The electrical properties of vitreous silica.* Journal of the Society of Glass Technology 43(211), 1959, S. 159-178.

[PAE'17] S. Paengson, P. Pilasuta, K. Singsoog, et al., *Improvement in thermoelectric properties of* $CaMnO_3$ *by Bi doping and hot pressing.* Materials Today-Proceedings 4(5), 2017, S. 6289-6295. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.06.129.

[PAP'17] L. Papula, *Mathematische Formelsammlung*. 12. Auflage, Wiesbaden: Springer, 2017.

[PAR'09] J. W. Park, D. H. Kwak, S. H. Yoon, et al., *Thermoelectric properties of Bi, Nb co-substituted* $CaMnO_3$ *at high temperature.* Journal of Alloys and Compounds 487(1), 2009, S. 550-555. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.08.012.

[PET'91] A. Petzold, *Physikalische Chemie der Silicate und nichtoxidischen Siliciumverbindungen: mit 30 Tabellen*. 1. Auflage, Leipzig: Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, 1991.

[POL'03] M. Pollet und S. Marinel, *Low temperature sintering of* $CaZrO_3$ *using lithium fluoride addition.* Journal of the European Ceramic Society 23(11), 2003, S. 1925-1933. DOI: 10.1016/S0955-2219(03)00013-X.

[POP'11] S. Populoh, M. Trottmann, M. H. Aguire, et al., *Nanostructured Nb-substituted* $CaMnO_3$ *n-type thermoelectric material prepared in a continuous process by ultrasonic spray combustion.* Journal of Materials Research 26(15), 2011, S. 1947-1952. DOI: 10.1557/jmr.2011.140.

[POW'54] R. L. Powell und W. A. Blanpied, *Thermal Conductivity of Metals and Alloys at low Temperatures: a Review of the Literature*. 1. Auflage, Washington: National Bureau of Standards, 1954.

[PRI'04] A. I. Priven, *General method for calculating the properties of oxide glasses and glass forming melts from their composition and temperature.* Glass Technology 45(6), 2004, S. 244-254.

[RAB'05] T. Rabe, W. A. Schiller, T. Hochheimer, et al., *Zero shrinkage of LTCC by self-constrained sintering.* International Journal of Applied Ceramic Technology 2(5), 2005, S. 374-382. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2005.02038.x.

[REI'17a] T. Reimann, A. Bochmann, A. Vogel, et al., *Fabrication of a transversal multilayer thermoelectric generator with substituted calcium manganite.* Journal of the American Ceramic Society 100(12), 2017, S. 5700-5708. DOI: 10.1111/jace.15119.

[REI'17b] T. Reimann und J. Töpfer, *Thermoelectric properties of Gd/W double substituted calcium manganite.* Journal of Alloys and Compounds 699, 2017, S. 788-795. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.12.359.

[RÖM'06] RÖMPP, *Lithiumcarbonat*. Stuttgart: Thieme Gruppe, https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-12-01356 [Stand: 2006/12/17], 2006.

[RÖM'07a] RÖMPP, *Kupferchloride*. Stuttgart: Thieme Gruppe, https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-11-02433 [Stand: 2007/12/09], 2007.

[RÖM'07b] RÖMPP, *Lithiumoxide*. Stuttgart: Thieme Gruppe, https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-12-01369 [Stand: 2007/04/15], 2007.

[RÖM'11a] RÖMPP, *Bortrioxid*. Stuttgart: Thieme Gruppe, https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-02-02348 [Stand: 2011/10/31], 2011.

[RÖM'11b] RÖMPP, *Kupferoxide*. Stuttgart: Thieme Gruppe, https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-11-02453 [Stand: 2011/03/30], 2011.

[RÖM'14] RÖMPP, *Nickeloxide*. Stuttgart: Thieme Gruppe, https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-14-01117 [Stand: 2014/07/24], 2014.

[RÖM'16] RÖMPP, *Zinkoxid*. Stuttgart: Thieme Gruppe, https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-26-00386 [Stand: 2016/01/28], 2016.

[ROO'04] A. Roosen, *Folliengießen*. in *Technische Keramik*, W. Kollenberg (Hrsg.), Essen: Vulkan-Verlag, 2004, S. 401-416.

[ROT'91] R. S. Roth, N. M. Hwang, C. J. Rawn, et al., *Phase-Equilibria in the Systems CaO-CuO and CaO-Bi_2O_3.* Journal of the American Ceramic Society 74(9), 1991, S. 2148-2151. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb08274.x.

[SAB'86] A. I. Sabry, A. M. Mahdy und M. F. Abadir, *Thermal decomposition of $MnCO_3$ (in air).* Thermochimica Acta 98, 1986, S. 269-276. DOI: 10.1016/0040-6031(86)87097-6.

[SAD'11a] K. Sadaoka, *Method for producing sintered body.* US Patent Application Publication, US 2011/0001278 A1, 2011.

[SAD'11b] K. Sadaoka, Y. Hiroyama und Y. Sawabe, *Sintered compact and thermoelectric conversion material.* US Patent Application Publication, US 2011/0024700 A1, 2011.

[SAL'06] H. Salmang, R. Telle und H. Scholze, *Keramik*. 7. Auflage, Berlin, Heidelberg: Springer, 2006.

[SAN'10] C. S. Sanmathi, Y. Takahashi, D. Sawaki, et al., *Microstructure control on thermoelectric properties of $Ca_{0.96}Sm_{0.04}MnO_3$ synthesised by co-precipitation technique.* Materials Research Bulletin 45(5), 2010, S. 558-563. DOI: 10.1016/j.materresbull.2010.01.023.

[SCH'74] R. D. Schmidt-Whitley, M. Martinez-Clemente und A. Revcolevschi, *Growth and microstructural control of single crystal cuprous oxide Cu_2O.* Journal of Crystal Growth 23(2), 1974, S. 113-120. DOI: 10.1016/0022-0248(74)90110-9.

[SCH'88] H. Scholze, *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften*. 3. Auflage, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1988.

[SCH'16] T. Schulz und J. Töpfer, *Thermoelectric properties of $Ca_3Co_4O_9$ ceramics prepared by an alternative pressure-less sintering/annealing method.* Journal of Alloys and Compounds 659, 2016, S. 122-126. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.11.001.

[SCH'18] T. Schulz, T. Reimann, A. Bochmann, et al., *Sintering behavior, microstructure and thermoelectric properties of calcium cobaltite thick films for transversal thermoelectric multilayer generators.* Journal of the European Ceramic Society 38(4), 2018, S. 1600-1607. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.017.

[SED'12] D. Sedmidubský, V. Jakeš, O. Jankovský, et al., *Phase equilibria in Ca–Co–O system.* Journal of Solid State Chemistry 194, 2012, S. 199-205. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.05.014.

[SEE'14] T. Seetawan, K. Singsoog, S. Srichai, et al., *Thermoelectric Energy Conversion of p-$Ca_3Co_4O_9$/n-$CaMnO_3$ Module.* International Conference on Applied Energy, 2014, S. 1067-1070. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.1024.

[SEG'97] D. Segal, *Chemical synthesis of ceramic materials.* Journal of Materials Chemistry 7(8), 1997, S. 1297-1305. DOI: 10.1039/a700881c.

[SHA'17] P. A. Sharma, H. J. Brown-Shaklee und J. F. Ihlefeld, *Oxygen partial pressure dependence of thermoelectric power factor in polycrystalline n-type $SrTiO_3$: Consequences for long*

term stability in thermoelectric oxides. Applied Physics Letters 110(17), 2017, Art. Nr. 173901. DOI: 10.1063/1.4982239.

[SMI'13] D. S. Smith, A. Alzina, J. Bourret, et al., *Thermal conductivity of porous materials.* Journal of Materials Research 28(17), 2013, S. 2260-2272. DOI: 10.1557/jmr.2013.179.

[SON'18] X. Song, S. Paredes Navia, L. Liang, et al., *Grain Boundary Phase Segregation for Dramatic Improvement of the Thermoelectric Performance of Oxide Ceramics.* ACS Applied Materials & Interfaces 10(45), 2018, S. 39018-39024. DOI: 10.1021/acsami.8b12710.

[SOT'16] A. Sotelo, F. M. Costa, N. M. Ferreira, et al., *Tailoring $Ca_3Co_4O_9$ microstructure and performances using a transient liquid phase sintering additive.* Journal of the European Ceramic Society 36(4), 2016, S. 1025-1032. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.024.

[SRI'15] D. Srivastava, F. Azough, R. Freer, et al., *Crystal structure and thermoelectric properties of Sr-Mo substituted $CaMnO_3$: a combined experimental and computational study.* J Mater Chem C Mater 3(47), 2015, S. 12245-12259. DOI: 10.1039/c5tc02318a.

[STA'20] P. Stargardt, *Modellierung des Abkühlverhaltens thermoelektrischer Multilayer.* Masterarbeit, Technische Universität Berlin, 2020.

[STÖ'16] T. Stöcker, J. Exner, M. Schubert, et al., *Influence of Oxygen Partial Pressure during Processing on the Thermoelectric Properties of Aerosol-Deposited $CuFeO_2$.* Materials 9(4), 2016, Art. Nr. 227. DOI: 10.3390/ma9040227

[STO'04] S. Stolz, *Siebdruck von elektrisch leitfähigen Keramiken zur Entwicklung heizbarer keramischer Mikrokomponenten.* Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2004.

[SU'11] H. Su, Y. Jiang, X. Lan, et al., *$Ca_{3-x}Bi_xCo_4O_9$ and $Ca_{1-y}Sm_yMnO_3$ thermoelectric materials and their power-generation devices.* physica status solidi (a) 208(1), 2011, S. 147-155. DOI: 10.1002/pssa.201026347.

[TAG'89] H. Taguchi, M. Nagao, T. Sato, et al., *High-temperature phase transition of $CaMnO_{3-\delta}$.* Journal of Solid State Chemistry 78(2), 1989, S. 312-315. DOI: 10.1016/0022-4596(89)90113-8.

[TAK'13] H. Takeda, M. Hagiwara, H. Noguchi, et al., *Calcium aluminate silicate $Ca_2Al_2SiO_7$ single crystal applicable to piezoelectric sensors at high temperature.* Applied Physics Letters 102(24), 2013, Art. Nr. 242907. DOI: 10.1063/1.4811163.

[TAN'16] G. Tan, L.-D. Zhao und M. G. Kanatzidis, *Rationally Designing High-Performance Bulk Thermoelectric Materials.* Chemical Reviews 116(19), 2016, S. 12123-12149. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00255.

[TEI'15] S. Teichert, A. Bochmann, T. Reimann, et al., *An oxide-based thermoelectric generator: Transversal thermoelectric strip-device.* AIP Advances 5(7), 2015, Art. Nr. 077105. DOI: 10.1063/1.4926384.

[TEI'16] S. Teichert, A. Bochmann, T. Reimann, et al., *A Monolithic Oxide-Based Transversal Thermoelectric Energy Harvester.* Journal of Electronic Materials 45(3), 2016, S. 1966-1969. DOI: 10.1007/s11664-016-4335-6.

[THI'13] P. Thiel, J. Eilertsen, S. Populoh, et al., *Influence of tungsten substitution and oxygen deficiency on the thermoelectric properties of $CaMnO_{3-\delta}$.* Journal of Applied Physics 114(24), 2013, Art. Nr. 243707. DOI: 10.1063/1.4854475.

[TÖP'17] J. Töpfer, T. Reimann, T. Schulz, et al., *Oxide multilayer thermoelectric generators.* International Journal of Applied Ceramic Technology 15(3), 2017, S. 716-722. DOI: 10.1111/ijac.12822.

[TSA'10] C. L. Tsai, M. Kopczyk, R. J. Smith, et al., *Low temperature sintering of $Ba(Zr_{0.8-x}Ce_xY_{0.2})O_{3-\delta}$ using lithium fluoride additive.* Solid State Ionics 181(23-24), 2010, S. 1083-1090. DOI: 10.1016/j.ssi.2010.06.028.

[UCH'10] Y. Uchida, T. Tohma und K. Sadaoka, *Thermoelectric Conversion Material, Method for Producing the Same, Thermoelectric Conversion Device and Method of Improving Strength of Thermoelectric Conversion Material.* U.S. Patent Application Publication, US 2010/0132755 A1, 2010.

[VAL'06] M. Valant, D. Suvorov, R. C. Pullar, et al., *A mechanism for low-temperature sintering.* Journal of the European Ceramic Society 26(13), 2006, S. 2777-2783. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.06.026.

[VIN'09] C. B. Vining, *An inconvenient truth about thermoelectrics.* Nature Materials 8(2), 2009, S. 83-85. DOI: 10.1038/nmat2361.

[VUL'09] R. Vullers, R. van Schaijk, I. Doms, et al., *Micropower energy harvesting.* Solid-State Electronics 53(7), 2009, S. 684-693. DOI: 10.1016/j.sse.2008.12.011.

[WAN'94] S. F. Wang, J. P. Dougherty, W. Huebner, et al., *Silver-Palladium Thick-Film Conductors.* Journal of the American Ceramic Society 77(12), 1994, S. 3051-3072. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1994.tb04549.x.

[WAN'09a] L. L. Wang, L. Miao, Z. Y. Wang, et al., *Thermoelectric performance of half-Heusler compounds TiNiSn and TiCoSb.* Journal of Applied Physics 105(1), 2009, Art. Nr. 013709. DOI: 10.1063/1.3056384.

[WAN'09b] Y. Wang, Y. Sui, H. Fan, et al., *High Temperature Thermoelectric Response of Electron-Doped $CaMnO_3$.* Chemistry of Materials 21(19), 2009, S. 4653-4660. DOI: 10.1021/cm901766y.

[WAN'11] W. S. Wang, W. Magnin, N. Wang, et al., *Bulk Material Based Thermoelectric Energy Harvesting for Wireless Sensor Applications.* Journal of Physics: Conference Series 307, 2011, Art. Nr. 012030. DOI: 10.1088/1742-6596/307/1/012030.

[WAP'16] J. Wappis und B. Jung, *Null-Fehler-Management.* 1. Auflage, München: Carl Hanser, 2016.

[WER'20] R. Werner, J. Kita, M. Gollner, et al., *Development of a New Low-Cost Measurement System for Electrical Conductivity, Hall Constant and Seebeck Coefficient at Temperatures up to 800° C*. in *Virtual Conference on Thermoelectrics (VCT)*, 2020.

[WOE'70] E. Woermann und A. Muan, *Phase equilibria in the system CaO-cobalt oxide in air.* Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 32(5), 1970, S. 1455-1459. DOI: 10.1016/0022-1902(70)80631-5.

[WOH'17] W. Wohlleben, J. Mielke, A. Bianchin, et al., *Reliable nanomaterial classification of powders using the volume-specific surface area method.* Journal of Nanoparticle Research 19(2), 2017, Art. Nr. 61. DOI: 10.1007/s11051-017-3741-x.

[WOL'19] N. Wolff, *Untersuchungen zur Züchtung von $CuAlO_2$-Einkristallen.* Dissertation, Technische Universität Berlin, 2019.

[WOR'15] F. Wortmann und K. Flüchter, *Internet of things.* Business & Information Systems Engineering 57(3), 2015, S. 221-224.

[WU'10] S. Wu, X. Wei, X. Wang, et al., *Effect of Bi_2O_3 Additive on the Microstructure and Dielectric Properties of $BaTiO_3$-Based Ceramics Sintered at Lower Temperature.* Journal of Materials Science & Technology 26(5), 2010, S. 472-476. DOI: 10.1016/S1005-0302(10)60075-8.

[WU'11] Y. Wu, R. Zuo, J. Zhang, et al., *Influence of CuO and B_2O_3 on sintering and dielectric properties of tungsten bronze type microwave ceramics: a case study in $Ba_4Nd_{9.3}Ti_{18}O_{54}$.* Journal of Materials Science: Materials in Electronics 22(2), 2011, S. 106-110. DOI: 10.1007/s10854-010-0095-x.

[XU'02] G. J. Xu, R. Funahashi, M. Shikano, et al., *Thermoelectric properties of the Bi- and Na-substituted $Ca_3Co_4O_9$ system.* Applied Physics Letters 80(20), 2002, S. 3760-3762. DOI: 10.1063/1.1480115.

[Yu'15] S. Yu, S. He, H. Chen, et al., *Effect of calcination temperature on oxidation state of cobalt in calcium cobaltite and relevant performance as intermediate-temperature solid oxide fuel cell cathodes.* Journal of Power Sources 280, 2015, S. 581-587. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.150.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Schematische Darstellung des Seebeckeffektes 3
Abbildung 2-2: *S*, *σ*, *κ*, *PF* und *ZT* als Funktion der Ladungsträgerdichte *n*. 7
Abbildung 2-3: Ioffe-Diagramme *PF*(*σ*) für verschiedene Materialsysteme bei 1000 K. 8
Abbildung 2-5: Kristallstruktur des $Ca_3Co_4O_9$ 9
Abbildung 2-5: Übersicht der thermoelektrischen Eigenschaften von $Ca_3Co_4O_9$. 10
Abbildung 2-6: Kristallstruktur des $CaMnO_3$ bei Raumtemperatur 11
Abbildung 2-7: Ioffe-Diagramm für unterschiedliche Dotierungen in $CaMnO_3$. 12
Abbildung 2-8: Einfluss der Dotierung auf die thermoelektrischen Eigenschaften 12
Abbildung 2-9: Schematische Darstellung von einem Schenkelpaar 13
Abbildung 2-10: Schematische Darstellung eines Spannung-Stromstärke-Diagramms 13
Abbildung 2-11: Schematische Darstellung thermoelektrischer Generatoren 15
Abbildung 2-12: Schematischer Prozessablauf bei der Multilayertechnologie 20
Abbildung 2-13: Schematische Darstellung des Foliengießen 20
Abbildung 2-14: Schematische Darstellung des zweistufigen Siebdruckverfahrens 21
Abbildung 2-15: Schematische Darstellung des druckunterstützten Sinterns 21
Abbildung 3-1: Multilayertechnologie zur Herstellung thermoelektrischer Generatoren 25
Abbildung 4-1: Grafische Darstellung der verwendeten Folienrezepturen 29
Abbildung 4-2: Labormessplatzes für Seebeckkoeffizient und elektrische Leitfähigkeit. 37
Abbildung 4-3: Schematische Darstellung der Metallisierungsstreifen 40
Abbildung 5-1: Röntgendiffraktogramme nach unterschiedlicher Pulversynthese 46
Abbildung 5-2: REM-Gefügeaufnahmen nach unterschiedlicher Pulversynthese 46
Abbildung 5-3: Raumtemperatureigenschaften als Funktion der Kalzinierparameter 47
Abbildung 5-4: Thermoelektrische Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen 48
Abbildung 5-5: Thermische Analyse einer reaktionsgesinterten Folie 50
Abbildung 5-6: Schwindung während des druckunterstützen Sinterns 51
Abbildung 5-7: Röntgendiffraktogramme von druckunterstützt gesinterten Proben 52
Abbildung 5-8: XRD-Polfiguren der (002)- und (111)-Reflektion von Laminaten 53
Abbildung 5-9: REM-Gefügeaufnahmen von gesinterten Laminaten 54
Abbildung 5-10: Thermoelektrische Eigenschaften bei Raumtemperatur 54
Abbildung 5-11: Thermoelektrische Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen 55
Abbildung 5-12: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion von Schwindung und Dichte 59
Abbildung 5-13: Einfluss Pulversynthese auf Sintertriebkraft. 59
Abbildung 5-14: Einfluss Pulverzusammensetzung auf Mikrostruktur. 62
Abbildung 5-15: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Dichte oder Textur. 62
Abbildung 5-16: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Dichte und Textur 63
Abbildung 5-17: Thermoelektrische Eigenschaften im Ioffe-Diagramm 64

Abbildung 6-1: Thermische Analyse der $CaCO_3$, $MnCO_3$ und $Sm(OH)_3$ Pulvermischung 66
Abbildung 6-2: Pulver-XRD von Pulvern unterschiedlicher Synthesebedingungen 67
Abbildung 6-3: Einfluss der Pulversynthesebedingungen auf die lineare Schwindung 68
Abbildung 6-4: REM-Aufnahmen der bei 1250 °C kalzinierten Pulver. 69
Abbildung 6-5: REM-Gefügeaufnahmen von Proben aus unterschiedlichen Pulvern 70
Abbildung 6-6: Raumtemperatureigenschaften 71
Abbildung 6-7: Thermoelektrischen Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen 72
Abbildung 6-8: Lineare Schwindung und Schwindungsrate 75
Abbildung 6-9: Einfluss unterschiedlicher Sinteradditive auf die Längenschwindung 76
Abbildung 6-10: Lineare Schwindung und Schwindungsrate 77
Abbildung 6-11: Benetzungsverhalten von a) BBSZ-Glas und b) CuO auf $CaMnO_3$ 78
Abbildung 6-12: REM-Gefügeaufnahmen. 80
Abbildung 6-13: Raumtemperatureigenschaften mit 4 Gew.-% CuO 81
Abbildung 6-14: Thermoelektrische Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen 82
Abbildung 6-15: Gefügeaufnahmen von druckgesinterten Laminaten 84
Abbildung 6-16: Raumtemperatureigenschaften nach druckunterstütztem Sintern. 85
Abbildung 6-17: Thermoelektrische Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen 86
Abbildung 6-18: Einfluss der Pulversynthese auf die Sintertriebkraft. 88
Abbildung 6-19: Elektrische Leitfähigkeit und Seebeckkoeffizient über Sinterdichte. 93
Abbildung 6-20: Wärmeleitfähigkeit als Funktion der relativen Dichte 94
Abbildung 6-21: a) Leistungsfaktor und b) Gütefaktor als Funktion der Sinterdichte 95
Abbildung 6-22: Thermoelektrische Leistungen im Ioffe-Diagramm 96
Abbildung 7-1: Röntgendiffraktogramme der gesinterten Isolatoren 99
Abbildung 7-2: Gefügeaufnahmen der Isolatoren 99
Abbildung 7-3: Technische Wärmeausdehnungskoeffizienten in ab-Richtung. 100
Abbildung 7-4: Volumenwiderstand von in45 über der Temperatur. 101
Abbildung 7-5: Querschliff der Siebdruckschichten zwischen $Ca_3Co_4O_9$-Lagen 102
Abbildung 7-6: REM Gefügeaufnahmen der Reaktionsschichten 104
Abbildung 7-7: Versagensbilder von $CaMnO_3$-Laminaten nach Drucksintern 105
Abbildung 7-8: Hauptspannungsverlauf für ein Laminat aus $CaMnO_3$ 106
Abbildung 7-9: REM-Aufnahmen verschiedener Metallisierungen auf $CaMnO_3$ 109
Abbildung 7-10: Übergangswiderstand zwischen Metallisierung und Oxiden 110
Abbildung 8-1: Modell und Explosionsdarstellung der Generatoren 112
Abbildung 8-2: Siebdruck mit zugehörigem Höhenprofil 114
Abbildung 8-3: UNI-1 Sinterteil, getrennter Generator und gelöteter Generator 115
Abbildung 8-4: Simulation von UNI-2 116
Abbildung 8-5: Spannung-Stromstärkendiagramm für UNI-2 117
Abbildung 8-6: Simulierte thermoelektrische Kenngrößen 118

Abbildung 8-7: Ultraschallmikroskopie am Beispiel des Sinterteils pn 118
Abbildung 8-8: Lichtmikroskopische Gefügeaufnahmen des pn-Generators 119
Abbildung 8-9: Gefügeaufnahmen (REM) des pn-Generators 120
Abbildung 8-10: Lichtmikroskopische Gefügeaufnahmen der Unilegeneratoren 122
Abbildung 8-11: Elektrische Eigenschaften der drei Einzelgeneratoren von UNI-1 123
Abbildung 8-12: Hypothetische Leistung und Leistungsdichte des pn-Generators 126
Abbildung 8-13: Theoretische Leistungsdichten für Designoptimierungen 127
Abbildung 0-1: REM Gefügeaufnahmen eines Prüfkörpers mit 4 Gew.-% BBSZ-Glas 132
Abbildung 0-2: Ternäres Phasendiagramm CaO-MnO-CuO 133
Abbildung 0-3: Aufschmelzverhalten einer Mischung aus CuO und $CaMnO_3$ 134
Abbildung 0-4: DTA der eutektischen Mischung aus CuO und $CaMnO_3$ beim Abkühlen 134
Abbildung 0-5: Schwindungs- und Schwindungsratenkurven der Isolatorwerkstoffe 134
Abbildung 0-6: Kombiniertes Stanz- und Siebdrucklayout 136
Abbildung 0-7: Siebdrucklayouts für die Stapelfolien. 137

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Vergleich verschiedener co-gesinterter thermoelektrischer Generatoren 17
Tabelle 5-1: Übersicht über die Prüfkörperherstellung 45
Tabelle 5-2: Übersicht der variierten Versuchsbedingungen 45
Tabelle 5-3: Übersicht zur Prüfkörperherstellung 49
Tabelle 5-4: Einfluss von Druck und Pulver auf Raumtemperatureigenschaften 51
Tabelle 6-1: Übersicht zur Prüfkörperherstellung 65
Tabelle 6-2: Versuchsplan zur Pulversynthese 66
Tabelle 6-3: Übersicht zur Prüfkörperherstellung 76
Tabelle 6-4: Übersicht zur Prüfkörperherstellung 79
Tabelle 6-5: Übersicht zur Prüfkörperherstellung 83
Tabelle 7-1: Herstellung der Isolatorprüfkörper 98
Tabelle 7-2: SiO_2-Gehalt und physikalische Eigenschaften der Isolatorwerkstoffe 98
Tabelle 7-3: Herstellung Siebdruckpaste in45 102
Tabelle 7-4: Zusammensetzung und Schichtdicke der Reaktionsschichten 104
Tabelle 7-5: Simulierte Abkühlspannungen in druckgesinterten Laminaten 107
Tabelle 7-6: Eigenschaften der Metallisierungspasten und Reaktionsschichten 108
Tabelle 8-1: Übersicht der in den Generatoren verwendeten Materialien 111
Tabelle 8-2: Herstellungsparameter für die Multilayergeneratoren 113
Tabelle 8-3: Übersicht zu den gefertigten Generatoren 114
Tabelle 8-4: Berechnete thermoelektrische Kenngrößen der Generatoren 116
Tabelle 8-5: Schichtdicken der einzelnen Lagen der Generatoren nach dem Sintern 119
Tabelle 8-6: Reaktionsschichten im Multilayer, bestimmt aus den REM-Aufnahmen 121
Tabelle 8-7: Innenwiderstand der Generatoren bei Raumtemperatur 121
Tabelle 0-1: Übersicht zu den verwendeten Rohstoffen und Vorprodukte 131
Tabelle 0-2: Prüfkörperdimensionierungen für die einzelnen Messverfahren 132
Tabelle 0-3: Partikelgrößen der verwendeten Pulver 132
Tabelle 0-4: Übersicht der verwendeten Sinteradditive 133
Tabelle 0-5: Materialkennwerte zur Berechnung von $\alpha_{20\ldots400°C}$ in Tabelle 7-2 134
Tabelle 0-6: Eingabedaten Abkühlsimulation - Abkühlprogramm des Drucksinterns 135
Tabelle 0-7: Eingabedaten Abkühlsimulation – mechanische Kennwerte 136
Tabelle 0-8: Geometriedaten für die Simulation 138
Tabelle 0-9: Eingabedaten für Simulation von $Ca_3Co_4O_9$ und $CaMnO_3$ 138
Tabelle 0-10: Eingabedaten für Simulation von Metallisierung und Isolation 138
Tabelle 0-11: Eingabedaten Simulation Temperatur und Zeitverlauf 139
Tabelle 0-12: Analytische Berechnung der thermoelektrischen Generatoren 140
Tabelle 0-13: Analytische Berechnung der thermoelektrischen Kenngrößen 140

Tabelle 0-1: Verwendete Indizes 141

Verzeichnis eigener Publikationen

Zeitschriftenartikel

[BRE'18a] S. Bresch, B. Mieller, F. Delorme, C. Chen, M. Bektas, R. Moos und T. Rabe, *Influence of Reaction-Sintering and Calcination Conditions on Thermoelectric Properties of Sm-doped Calcium Manganate $CaMnO_3$.* Journal of Ceramic Science and Technology 9(3), 2018, S. 289-299. DOI: 10.4416/Jcst2018-00017.

[BRE'18b] S. Bresch, B. Mieller, C. Selleng, T. Stöcker, R. Moos und T. Rabe, *Influence of the calcination procedure on the thermoelectric properties of calcium cobaltite $Ca_3Co_4O_9$.* Journal of Electroceramics 40(3), 2018, S. 225-234. DOI: 10.1007/s10832-018-0124-3.

[BRE'19] S. Bresch, B. Mieller, D. Schönauer-Kamin, R. Moos, F. Giovannelli und T. Rabe, *Influence of pressure assisted sintering and reaction sintering on microstructure and thermoelectric properties of bi-doped and undoped calcium cobaltite.* Journal of Applied Physics 126(7), 2019, Art. Nr. 075102. DOI: 10.1063/1.5107476.

[BRE'21] S. Bresch, B. Mieller, D. Schönauer-Kamin, R. Moos, T. Reimann, F. Giovannelli und T. Rabe, *Influence of pressure and dwell time on pressure-assisted sintering of calcium cobaltite.* Journal of the American Ceramic Society 104(2), 2021, S. 917-927. DOI: 10.1111/jace.17541.

[BRE'22a] S. Bresch, B. Mieller, P. Mrkwitschka, R. Moos und T. Rabe, *Glass-ceramic composites as insulation material for thermoelectric oxide multilayer generators.* Journal of the American Ceramic Society 105(3), 2022, S. 2140-2149. DOI: 10.1111/jace.18235.

[BRE'22b] S. Bresch, B. Mieller, R. Moos und T. Rabe, *Lowering the sintering temperature of calcium manganate for thermoelectric applications.* AIP Advances 12(8), 2022, Art. Nr. 085116. DOI: 10.1063/5.0098015.

Tagungsbeiträge

S. Bresch, B. Mieller und T. Rabe, *Optimization of Solid-State-Reactions of Calcium Cobaltite $Ca_3Co_4O_9$*, in *14th European Conference on Thermoelectrics*, 2016: Lisbon, Portugal.

S. Bresch, B. Mieller, R. Moos und T. Rabe, *Pressure-assisted sintering of tape cast calcium cobaltite $Ca_3Co_4O_9$ with varied powder compositions*, in *15th European Conference on Thermoelectrics*, 2017: Padua, Italien.

S. Bresch, B. Mieller und T. Rabe, *Influence of solid-state-synthesis conditions on properties of oxide thermoelectric materials*, in *92. DKG Jahrestagung & Symposium Hochleistungskeramik*, 2017: Berlin.

B. Mieller, S. Bresch und T. Rabe, *Pressure-assisted sintering of $Ca_3Co_4O_9$ multilayers for thermoelectric applications*, in *International Conference on Sintering 2017*, 2017: San Diego, USA.

S. Bresch, B. Mieller, R. Moos und T. Rabe, *Lowering the sintering temperature of calcium manganate $CaMnO_3$ for thermoelectric applications*, in *93. DKG-Jahrestagung und Symposium Hochleistungskeramik*, 2018: München.

S. Bresch, B. Mieller, R. Moos und T. Rabe, *Pressure-assisted sintering of tape cast calcium cobaltite for thermoelectric applications*, in *Electroceramics XVI*, 2018: Hasselt, Belgien.

B. Mieller, S. Bresch, P. Marucha, R. Moos und T. Rabe, *Sintering and interconnecting thermoelectric oxides for energy applications*, in *CICMT 2018*, 2018: Aveiro, Portugal.

S. Bresch, B. Mieller, R. Moos und T. Rabe, *Reaction sintering and sintering additives for cost-effective production of thermoelectric oxides*, in *Virtual Conference on Thermoelectrics (VCT)*, 2020: Online meeting.

S. Bresch, B. Mieller, R. Moos und T. Rabe, *Improved thermoelectric properties of $CaMnO_3$ and $Ca_3Co_4O_9$ by increasing the driving force for sintering*, in *Electroceramics XVII*, 2020: Online meeting.

S. Bresch, P. Stargardt, B. Mieller, R. Moos und T. Rabe, *Material development for oxide multilayer generators*, in *45th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics (ICACC)*, 2021: Online meeting.

S. Bresch, B. Mieller, T. Reimann, R. Moos und T. Rabe, *Texturing of calcium cobaltite for thermoelectric applications by pressure assisted sintering*, in *Keramik 2021 / Ceramics 2021*, 2021: Online meeting.

S. Bresch, B. Mieller, P. Stargardt, J. Töpfer, R. Moos und T. Rabe. *Development of textured multilayer thermoelectric generators based on calcium cobaltite,* in *Virtual Conference on Thermoelectrics (VCT),* 2021: Online meeting.

P. Stargardt, S. Bresch, B. Mieller und T. Rabe, *Analysis of reaction layers and cooling simulations of co-fired thermoelectric multilayers*, in *Virtual Conference on Thermoelectrics (VCT),* 2021: Online meeting.

S. Bresch, P. Stargardt, J. Töpfer, R. Moos und B. Mieller. *Thermoelectric multilayer generators: development from oxide powder to demonstrator,* in *Ceramics in Europe,* 2022: Krakau, Polen.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Ralf Moos für die intensive und exzellente Betreuung an seinem Lehrstuhl für Funktionsmaterialien als externe Doktorandin und Prof. Dr. Robert Vaßen für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Für die Finanzierung dieser Arbeit aus Haushaltsmitteln der Abteilung Werkstofftechnik der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) danke ich Dr. Pedro Dolabella-Portella.

Danken möchte ich allen Kollegen im Fachbereich Technische Keramik, insbesondere Dr. Björn Mieller für die ausgezeichnete fachliche Betreuung und Dr. Torsten Rabe für die stete Unterstützung. Wolfgang Güther danke ich für seine Vermittlung an praktischem Wissen im Bereich Versatzaufbereitung und Foliengießen, Franziska Lindemann für die Messungen der Pulvereigenschaften, Jens Biberstein für die Schwindungsmessungen, Andreas Kunzmann für seine Expertise in der Layouterstellung und Bärbel Schulz für die Unterstützung beim Siebdrucken. Petra Kuchenbecker möchte ich für das Korrekturlesen der Arbeit danken. Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Studenten Patryk Marucha, Patrycja Janizcuk und Patrick Stargardt für die großartigen Zuarbeiten bedanken.

Des Weiteren gilt mein Dank Dr. Franziska Emmerling vom Fachbereich Strukturanalytik, Christian Selleng und André Gardei vom Fachbereich Baustoffe und Aletta Böcker vom Fachbereich Materialographie für die XRD-Messungen. Sigrid Benemann vom Fachbereich Oberflächenanalytik möchte ich für die vielen Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop danken. Vom Fachbereich Glas bedanke ich mich bei Christian Meyer für die Dilatometriemessungen und bei Herrn Stefan Reinsch für die Thermoanalysen.

An der Universität Bayreuth gilt mein Dank Dr. Murat Bektas, Dr. Thomas Stöcker und Dr. Daniela Schönauer-Kamin für die thermoelektrischen Messungen bei erhöhter Temperatur.

Fabian Delorme und Fabien Giovannelli von der Université de Tour in Frankreich möchte ich für die Bestimmungen der Wärmeleitfähigkeiten danken.

An der Ernst-Abbe-Hochschule Jena danke ich Arne Bochmann für die Vermessung der thermoelektrischen Generatoren und Timmy Reimann für die Texturanalyse.

Ganz besonders danken möchte ich meiner Familie, insbesondere Ludwig, meinen Eltern und meinen Schwiegereltern. Ohne ihre unzähligen Betreuungsstunden in Zeiten geschlossener Kindergärten wäre diese Arbeit nie zum Ende gekommen.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Marie Sophie Bresch
Geburtstag	15.10.1989
Geburtsort	Burgstädt
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig, ein Kind

Schulausbildung

08.2002 – 07.2008	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Limbach-Oberfrohna Abschluss: Abitur

Studium

08.2009 – 12.2014	Diplomstudiengang Keramik-, Glas- und Baustofftechnik Technische Universität Bergakademie Freiberg Abschluss: Diplom-Ingenieur
seit 08.2016	Promotionsvorhaben als externe Doktorandin Lehrstuhl für Funktionsmaterialien Universität Bayreuth

Berufliche Erfahrungen

08.2008 – 07.2009	Au-Pair, Corseaux, Schweiz
10.2012 – 02.2013	Praxissemester State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, China *In-situ formation of carbon nanotubes in C-Alumina*
05.2014 – 11.2014	Diplomarbeit TDK-EPC AG & Co. KG, a TDK Group Company, Berlin *Parameter and Process Optimization of Ceramic Injection Moulding for Sensor Housings*
12.2015 – 01.2021	Doktorandin Fachbereich Technische Keramik, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin *Oxidkeramische Werkstoffe und Folien für thermoelektrische Multilayergeneratoren* Betreuer: Dr. Björn Mieller Elternzeit: 11.2018 – 01.2020
04.2021 – heute	Wissenschaftliche Mitarbeiterin Fachbereich Technische Keramik, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin *Thermospannungsbasierte Sensorik für die Wasserstoffdetektion in Gasen und Werkstoffen*