

Polymer-Oxid-Verbundwerkstoffe für neuartige thermoelektrische Generatoren mit großer Designfreiheit

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften

der Universität Bayreuth

zur Erlangung der Würde eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Bastian Plochmann

aus

Neustadt an der Aisch

Erstgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos
Zweitgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer
Tag der mündlichen Prüfung:	23. Juli 2014

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2014

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien der Universität Bayreuth angefertigt. Bester Dank gebührt meinem Doktorvater für die wissenschaftliche Unterstützung sowie für sein Engagement während dieser Doktorarbeit. Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer möchte ich meinen Dank für die Übernahme des Zweitgutachtens aussprechen.

Herzlichen Dank an Dr. Dieter Heintl der Research Group CT RTC MAT POL-DE für die Möglichkeit zur Nutzung der Räumlichkeiten und des Equipments der Siemens AG, welche zur Durchführung der Promotionsarbeit von elementarer Bedeutung waren. Vielen Dank an Jürgen Huber für die freundschaftliche Aufnahme in das Portfolioelement „Thermosets and Insulation“ innerhalb der Research Group. Bester Dank gilt Dr. Steffen Lang für die fachliche Betreuung der Arbeit seitens der Siemens AG.

Vielen Dank an das weitere Kollegium des Projektes „Thermo Oxide Power“ Dr. Reinhold Rüger, Dr. Sylke Klein, Dr. Matthias Kuntz, Björn Kleist, Thomas Stöcker und Heryanto Tjoa für die fachlichen Diskussionen, die sehr gute Zusammenarbeit und die bemerkenswerte Gastfreundschaft bei vielzähligen Projekttreffen. Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung gilt an dieser Stelle ein Dankeschön für die finanzielle Unterstützung.

Großer Dank geht an Dr. Wolfgang Roth, Melanie Grethlein und Uwe Schönamsgruber für die Labor-Unterstützung während der praktischen Arbeit.

Ein herzliches Dankeschön geht an meine Kollegen Dr. Pascal Heilmann, Dr. Christian Meichsner, Sven Pihale, Dr. Matthias Übler, Dr. Florian Eder, Anett Eder, Vicky Grübel, Michael Nagel, Igor Ritberg, Daniel Mach, Dr. Marek Maleika, Philipp Groenninger, Annika Ernstberger und Tobias Kötter für vielzählige fachliche Diskussionen, ihre Freundschaft und die allseits gute Laune während und außerhalb der Arbeitszeit.

Ein großes Dankeschön geht an Michael Dienesch, Stephan Vonderlind und Daniel Scherzer für die Fehlersuche in der Dissertation.

Der größte Dank gebührt meiner Familie für die allgegenwärtige Unterstützung während meines gesamten Studiums und weit darüber hinaus.

Meiner Familie

*„Der Fortgang der wissenschaftlichen
Entwicklung ist im Endeffekt
eine ständige Flucht vor dem Staunen.“*

Albert Einstein

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	III
Kurzfassung	VIII
Abstract	XI
Symbolverzeichnis	XIV
1 Einleitung	1
2 Motivation und Zielsetzung	3
3 Physikalische Grundlagen und Stand der Technik	5
3.1 Theorie der elektrischen Leitfähigkeit	5
3.1.1 Dotierung von Halbleitern	6
3.1.2 Defektchemische Eigenschaften von SnO ₂	8
3.1.3 Kontaktübergänge und Grenzflächenwiderstände	12
3.1.4 Perkolationstheorie	13
3.2 Theorie der Wärmeübertragung	15
3.2.1 Lewis-Nielson-Modell	17
3.3 Thermoelektrische Grundlagen	19
3.3.1 Zusammenhang der thermoelektrischen Effekte	19
3.3.2 Halbleiterphysikalische Erklärung des Seebeckeffekts	21
3.4 Eigenschaften von thermoelektrischen Generatoren	21
3.4.1 Ausführungsbeispiele	24
3.5 Geeignete Werkstoffe für thermoelektrische Generatoren	26
3.5.1 Zinndioxid	26
3.5.2 Polymere Werkstoffe	27
3.5.3 Herstellung von polymeren Verbundwerkstoffen	29
4 Experimentelles	31
4.1 Werkstoffkomponenten	31
4.1.1 Thermoelektrische Füllstoffe	31
4.1.2 Polymere Matrizen	33
4.1.3 Lösemittel und Additive	36
4.2 Herstellung von Verbundwerkstoffen	37
4.2.1 Ansatzpräparation für Rakelapplikation	37
4.2.2 Probenherstellung durch Rakelapplikation	37
4.2.3 Verbundwerkstoffherstellung für Spritzguss	38
4.2.4 Probenherstellung durch Spritzguss	38
4.2.5 Ansatzpräparation für Formpressen	39
4.2.6 Probenherstellung durch Formpressen	40
4.3 Allgemeine Werkstoff- und Probenanalyse	41
4.3.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA)	41
4.3.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	41
4.3.3 Thermomechanische Analyse (TMA)	41

4.3.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	42
4.3.5	Partikeloberflächenmessung (BET-Oberfläche)	42
4.3.6	Dichte- und Porositätsbestimmung	42
4.4	Bestimmung der thermoelektrischen Messgrößen	43
4.4.1	Wärmeleitfähigkeit λ (LFA).....	43
4.4.2	Elektrische Leitfähigkeit σ	44
4.4.3	Seebeckkoeffizient S	48
5	Entwicklung von thermoelektrischen Verbundwerkstoffen	51
5.1	Zinndioxid als thermoelektrischer Füllstoff	51
5.1.1	Vergleich zwischen Vollmaterial und Pulverfüllstoff.....	51
5.1.2	Einfluss der Packungsdichte auf die thermoelektrischen Eigenschaften	54
5.2	Optimierung des TE-Füllstoffes im Polymer bei lösemittelbehafteter Verarbeitung	58
5.2.1	Variation des Volumenfüllgrades	58
5.2.2	Vergleich von trägerfreien und trägerhaltigen Füllstoffen	60
5.2.3	Reduktion der Porosität im hochgefüllten Verbundwerkstoff.....	69
5.2.4	Gegenüberstellung von $\text{Sn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_2$ - und $\text{SnO}_{1,86}\text{F}_{0,14}$ -Füllstoffen	72
5.3	Optimierung der TE-Verbundwerkstoffe auf Thermoplastbasis	76
5.3.1	Auswahl und Vergleich geeigneter thermoplastischer Matrizen	76
5.3.2	Fokus auf Verbundwerkstoffe mit teilkristallinen Matrizen.....	83
5.3.3	Thermische Charakterisierung von ausgewählten Verbundwerkstoffen	86
5.3.4	Vergleich von ATO- und FTO-Füllstoffen in Polypropylen.....	91
5.4	Optimierung der TE-Verbundwerkstoffe auf Duromerbasis	97
5.4.1	Variation des Polymervolumenanteils.....	97
5.4.2	Verwendung einer optimierten Partikelgrößenverteilung.....	100
5.4.3	Thermische Nachbehandlung unter atmosphärischen Bedingungen.....	104
6	Herstellung eines neuartigen TEG-Prototypen.....	129
6.1	Konzept eines rohrartigen TEGs.....	129
6.2	Dimensionierung der Thermoschenkel und Einfluss von λ	131
6.3	Herstellung von n-leitenden Rohrsegmenten	136
6.4	Übertrag der Erkenntnisse auf p-leitende Rohrsegmente	140
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	145
	Literaturverzeichnis.....	147
	Anhang.....	157
	Veröffentlichungen und Schutzrechanmeldungen	161
	Curriculum Vitae	163

Kurzfassung

Die Suche nach Möglichkeiten, elektrische Energie allseits in ausreichender Menge verfügbar zu machen, hat seit der Jahrtausendwende ein gesteigertes Interesse an thermoelektrischen Generatoren (TEGs) hervorgerufen. In TEGs wird der bereits lange bekannte Seebeckeffekt genutzt, um Wärme direkt in Elektrizität umzuwandeln. Die auffälligsten Nachteile dieser Generatoren sind dabei die geringen Wirkungsgrade, die teuren Halbleiterlegierungen und die äußerst aufwändigen Bestückungsprozesse bei der Herstellung, wodurch ihr Einsatz in vielen Anwendungsbereichen nicht wirtschaftlich ist. Gerade bei Kleinverbrauchern, wie z.B. Sensoren, ist die Herausforderung allerdings nicht eine große Energiemenge bereit zu stellen, sondern eine autarke Energieversorgung zu garantieren, was zwar durch TEGs bereits realisierbar, aber oft nicht rentabel ist.

Das Ziel dieser Arbeit ist es daher kostengünstige, thermoelektrische Werkstoffe sowie damit realisierbare, neuartige Herstellungskonzepte für thermoelektrischen Generatoren (TEGs) zu entwickeln. Die thermoelektrischen Werkstoffe sollen hierbei möglichst viele Freiheitsgrade in der Verarbeitung besitzen, um zum einen automatisierbare Herstellungsprozesse zu garantieren und zum anderen einen TEG mit beliebigem Design herstellen zu können. Innerhalb dieser Randbedingungen soll die thermoelektrische Leistungsfähigkeit der Materialien maximiert werden.

Um dieses Ziel zu erreichen, gliedert sich die Arbeit in zwei Abschnitte, in denen zunächst polymere, thermoelektrische Verbundwerkstoffe entwickelt werden und im Anschluss daran ein innovatives Herstellungskonzept für neuartige TEGs beschrieben wird. Am Ende der Arbeit wird dieses Konzept durch die Herstellung eines Prototyps, bestehend aus den entwickelten Verbundwerkstoffen, realisiert.

Die Auswahl der Materialien ist auf Verbundwerkstoffe gefallen, die aus leitfähigen SnO₂-Mikropartikeln sowie aus verschiedenen polymeren Matrizen bestehen. Die Partikel bilden hierbei in der polymeren Matrix ein perkolierendes Netzwerk, sodass ein elektrisch leitfähiger Verbundwerkstoff entsteht. Es wurde vorerst insbesondere dotiertes SnO₂ als n-Halbleiter untersucht, da es sich hierbei um sehr günstige, ungiftige und vor allem verfügbare Materialien handelt, die bereits als funktionelle Pigmente industriell eingesetzt werden. Im späteren Verlauf wurden die erarbeiteten Erkenntnisse auf ein Stickstoff-dotiertes Ti₂O₃ erfolgreich übertragen, sodass zusätzlich ein p-leitender Verbundwerkstoff

entwickelt werden konnte. Aufgrund der zudem niedrigen Rohstoffpreise der ausgewählten thermoplastischen und duromeren Matrizen ist es somit möglich, kostengünstige TEGs herzustellen. Die großen Freiheiten im geometrischen Design sowie in der Herstellungsrouten, welche die Kunststoffverarbeitung mit sich bringt, sind dabei wichtige Alleinstellungsmerkmale dieser Verbundwerkstoffe. Unter Ausnutzung dieser Möglichkeiten wird ein Modell für TEGs in Rohrform entwickelt, deren Realisierung durch Prozesse wie Spritzguss, Extrusion oder Formpressen möglich ist. Die n- und p-leitenden Rohrsegmente werden dabei einzeln gefertigt und können im Anschluss modular verschraubt werden. Die rohrartige Form des TEGs ermöglicht eine direkte Verbindung mit warmen und kalten Fluiden und macht somit eine weitere Peripherieanbindung hinfällig.

Bei der Entwicklung der Verbundwerkstoffe liegt der Fokus auf n-leitenden $\text{Sn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_2$ (ATO) und $\text{SnO}_{1,86}\text{F}_{0,14}$ (FTO) Mikropartikeln, die in Form, Zusammensetzung und Größe variiert werden. Die polymere Komponente der Verbundwerkstoffe besteht dabei jeweils aus einer duromeren Polysiloxanmatrix sowie aus verschiedenen thermoplastischen Matrizen. Mithilfe einer Schichtapplikation auf lösemittelhaltiger Duromerbasis wird gezeigt, dass plättchenförmige Füllstoffpartikel mit einem Glimmersubstrat schlechtere thermoelektrische Eigenschaften liefern als substratfreie, globulare Füllstoffpartikel. Darüber hinaus wird gezeigt, dass der Füllgrad der Partikel im Polymer maximiert werden muss, um höchste thermoelektrische Kennwerte zu erreichen. Der Seebeckkoeffizient wird dabei nicht verändert, die elektrische Leitfähigkeit maximiert und die Wärmeleitfähigkeit verbleibt relativ niedrig, was vielversprechend für eine thermoelektrische Anwendung ist. Ein Problem bildet die benötigte Menge des viskositätsregulierenden Lösemittels bei der Verarbeitung hochgefüllter Systeme. Die dadurch entstehende Porosität führt zu Einbußen in der Leistungsfähigkeit, kann allerdings durch eine geschickte Wahl der Partikelgrößen und den dadurch geringeren Lösemittelbedarf auf ein Minimum reduziert werden. Mit Hilfe des Spritzgussverfahrens werden im Anschluss verschiedene hochgefüllte thermoplastische Verbundwerkstoffe porenfrei hergestellt, die hinsichtlich ihrer thermoelektrischen Eigenschaften untersucht werden. Besonders gut eignen sich teilkristalline Thermoplaste, weshalb deren Temperaturverhalten untersucht wird. Durch lösemittelfreies Formpressen von polysiloxanhaltigen Verbundwerkstoffen kann der Matrixgehalt reduziert werden, sodass die Wärmeleitfähigkeit weiter verringert und die elektrische Leitfähigkeit stark erhöht werden kann. Eine anschließende Temperaturlagerung der Verbundwerkstoffe, teilweise mit Additiven, erhöht die

elektrische Leitfähigkeit abermals, wodurch gute thermoelektrische Eigenschaften von gesintertem, leitfähigem SnO₂ erreicht werden. Darüber hinaus wird hierdurch die Temperaturstabilität der Verbundwerkstoffe vergrößert, wodurch der Einsatz des TEGs bei höheren Temperaturen möglich ist und somit eine weitere Steigerung der Leistungsfähigkeit eintritt.

Auf Basis der entwickelten Verbundwerkstoffe werden letztendlich rohrartige Prototypen gefertigt, die als Prüfkörper für Fluidmessungen dienen. Die geringe Wärmeleitfähigkeit des entwickelten Moduls äußert sich in einer dünneren Bauform, die weniger Materialbedarf und eine höhere Ausgangsleistung zur Folge hat. Letztere könnte ausreichend für die autarke Versorgung eines Sensors sein, wohingegen der Rohstoff- und Herstellungspreis wesentlich niedriger als bei herkömmlichen Modulen ist.

Abstract

Since the turn of millennium there has been an increased interest in thermoelectric generators (TEGs) in order to find possibilities to make electrical energy everywhere and sufficiently available. Those generators base upon the Seebeck-Effect and convert thermal energy into electricity implicating weaknesses in efficiency and cost due to the use of expensive and rare semiconductors and an extensive production process. Therefore the use of TEGs is not cost-effective enough for most applications, even not for low energy consumers like sensors due to high market prices.

Hence this thesis is dedicated to the investigation of novel processing concepts and competitive thermoelectric materials for a new generation of TEGs. The processing of the materials requires a huge flexibility in order to enable highly automated manufacturing processes and the fabrication of novel TEGs with a huge freedom of design. Furthermore the thermoelectric performance of these materials has to be maximized within these boundary conditions.

In order to reach this goal, the thesis is divided into two main sections. At first, section one includes the whole engineering process of applicable thermoelectric composite materials. On this basis, in section two an innovative fabrication concept for TEGs is developed and presented. Finally, tubular TEG-prototypes are manufactured to demonstrate the feasibility of the developed concept.

As a first step, composite materials of highly conducting SnO₂ micro particles and several polymeric matrices have been pre-selected for investigation. In general, the incorporation of conductive particles into a polymer matrix results in novel composite materials with improved conductivity properties due to the formation of a conductive network within the matrix. Within the broad range of filler materials, n-doped SnO₂ was used due to advantages in cost, availability and its non-toxic character. Furthermore it is an established filler material in industrial scale. Afterwards the results of this investigation could be transferred to a nitrogen-doped Ti₂O₃ System, so that a p-doped composite material could be developed as well. In combination with standard polymers as selected, cost-efficient TEGs can be accomplished. The large freedom of design and the flexible processing of polymers are unique features of these novel thermoelectric materials. By utilization of these features, a new concept for tubular TEGs could be developed, that can be realized

by injection molding, extrusion or compression molding. The n- and p-conducting pipe-segments can be manufactured separately and afterwards modularly screwed together. By the use of pipes, a direct connection to hot and cold fluids is possible and therefore no additional peripheral setup is necessary.

Within the development of the composite materials the focus lies on n-conducting $\text{Sn}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{O}_2$ (ATO) and $\text{SnO}_{1.86}\text{F}_{0.14}$ (FTO) micro particles that are varied in shape, composition and size. Thereby the polymeric component is a duromeric matrix, with and without solvent, and several thermoplastic matrices. By using a solvent-based coating procedure it could be shown that filler particles with a platelet mica substrate lead to worse thermoelectric parameters in contrast to substrate-less globular particles. Generally, the filler content has to be maximized in order to achieve the best performance of the composite materials in terms of electrical conductivity, whereas the Seebeck-Coefficient was found not to be influenced. However, the thermal conductivity increases as well, but still remains in a low range, what is promising for a thermoelectric application. At high filler contents much solvent is needed to regulate the viscosity of the preparation, which leads to an increasing porosity in the composite material and therefore to a decreasing thermoelectric performance. By using optimized particle sizes the demand for solvent and as a consequence the porosity could be minimized at high filler contents. In order to fully avoid a demand for solvent, thermoplastic matrices were pointed out. Specimens of highly filled thermoplastic composites were produced by injection molding without any porosity and characterized. Due to their good performance, semi-crystalline thermoplastics were further investigated in terms of their temperature behavior, cost and processability. By using a solvent free compression molding route of Polysiloxane composites the content of polymeric matrix could be further reduced. As a result of this the thermal conductivity could be reduced and the electrical conductivity could be strongly increased. A subsequently conducted temperature treatment, partially with additives, leads to thermoelectric properties of highly conducting bulk SnO_2 material. The temperature stability of these materials is furthermore strongly increased by this temperature treatment, whereby the working temperature and the performance of the TEG are increased as well.

Finally tubular prototypes are manufactured by using the developed composite materials to be used as specimens for fluid measurements. The low thermal conductivity of the filled system causes a thinner description of the TEG and therefore lower material costs and a higher output power. This output power could be high enough to supply an autarkic sensor

system in combination with much lower raw material and process costs in comparison to conventional modules.

Symbolverzeichnis

Arabische Symbole

Symbol	Wert/Einheit	Beschreibung
A	m^2	Fläche
A_e	3/2 bis 7/2	Transportfaktor
b, d, h, l, t	m	Längenbezeichnungen
BET	m^2/g	spezifische Oberfläche
c_p	J/kgK	spezifische Wärmekapazität
d	-	Differenz
e	$1,602... \times 10^{-19} \text{ C}$	Einheitsladung
e	2,718...	Eulersche Zahl
E	eV, J	Energie
E_d	eV	verkleinerte Bandlücke
E_D	eV	Donatorenenergie
E_F	eV	Fermienergie
E_g	eV	Bandlücke
E_L	eV	Leitungsbandenergie
E_V	eV	Valenzbandenergie
$f(E)$	0 bis 1	Fermifunktion
\hbar	$6,582... \times 10^{-16} \text{ eVs}$	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum
I	A	elektrischer Strom
j	A/m^2	elektrische Stromdichte
j_Q	W/m^2	Wärmestromdichte
k_B	$8,617... \times 10^{-5} \text{ eV}/\text{K}$	Boltzmann-Konstante
L_0	$2,44... \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$	Lorenz-Zahl
m	g	Masse
m^*	g	effektive Masse
n	$1/\text{cm}^3$	Ladungsträgerdichte, n-Leiter
N	-	Anzahl

N_L	$1/\text{cm}^3$	effektive Zustandsdichte im Leitungsband
N_V	$1/\text{cm}^3$	effektive Zustandsdichte im Valenzband
p	N/m^2	Druck
ρ	$1/\text{cm}^3$	Ladungsträgerdichte, p-Leiter
ρ	Vol.-%	Porosität
P	W	elektrische Leistung
PF	W/mK^2	Powerfaktor
\dot{Q}	W	Wärmestrom
R	Ω	elektrischer Widerstand
W	K/W	thermischer Widerstand
w	Km^2/W	flächenspezifischer thermischer Widerstand
S	$\mu\text{V/K}$	Seebeckkoeffizient
t	s	Zeit
T	$^\circ\text{C}$ oder K	Temperatur, Auslagerungstemperatur
U	V	elektrische Spannung
x, y, z	-	Ortskoordinaten
Z	$1/T$	T -unabhängige Gütezahl
ZT	-	Gütezahl „figure of merit“

Griechische Symbole

Symbol	Wert/Einheit	Beschreibung
α	$10^{-6}/\text{K}$	thermischer Ausdehnungskoeffizient
Δ	-	Differenz
η	mPas	Viskosität
λ	W/mK	Wärmeleitfähigkeit
μ	J/mol	chemisches Potential
μ	cm^2/Vs	Ladungsträgermobilität
π	3,142...	Kreiszahl
Π	Vol.-%	Matrixanteil
Π	W/A	Peltierkoeffizient
ρ	g/cm^3	Dichte
σ	S/cm	elektrische Leitfähigkeit
σ_{SB}	$5,670... \times 10^{-8} \text{ W}/\text{m}^2\text{K}^4$	Stefan-Boltzmann-Konstante
τ	s	Relaxationszeit
τ	$\mu\text{V}/\text{K}$	Thomsonkoeffizient
Φ	Vol.-%	Packungsdichte, Volumenfüllgrad
∇, grad	-	Gradient

1 Einleitung

Der thermoelektrische Effekt wurde bereits 1821 von Thomas Johann Seebeck entdeckt und ist seither als Seebeckeffekt bekannt.¹ Er wird schon lange für sensorische Anwendungen in der Temperaturmessung eingesetzt. Hierbei werden zwei Metalle in Berührung gebracht, die gemäß der thermoelektrischen Spannungsreihe eine Spannungsdifferenz im gewünschten Temperaturmessbereich erzeugen. Eine typische metallische Paarung ist dabei NiCr-Ni, was als Thermoelement des Typs K geläufig ist. Bei einer solchen messtechnischen Anwendung ist die maximal mögliche Ausgangsleistung des Thermoelements nicht maßgeblich, da ausschließlich die Potentialdifferenz an den Leiterenden gemessen wird. Eine naheliegende Weiterführung dieses Konzeptes ist der Versuch, den Seebeckeffekt für die direkte Umwandlung von thermischer in elektrische Energie zu nutzen, wodurch der Begriff des „thermoelektrischen Generators (TEG)“ entstanden ist. Diese Form der direkten Energieumwandlung ist eine vielversprechende Chance, universell nutzbare Elektrizität durch vielfach vorhandene Abwärme zu erzeugen und wurde bereits Mitte des 20. Jahrhunderts als Idee formuliert.² Die hohen Kosten, die niedrigen Wirkungsgrade und die teils giftigen Materialien von TEGs verhinderten bislang jedoch die Anwendung in vielen Bereichen. Eine der wenigen realisierten Einsatzgebiete ist somit bisher die Raumfahrt, bei der die Wärmeentwicklung von radioaktiven Isotopen durch TEGs zur elektrischen Versorgung der Raumkapsel genutzt wird.³ Zum Beispiel wird die Cassini-Mission zum Saturn sowie die Voyager 1 und 2 Raumkapseln durch TEGs kontinuierlich mit Elektrizität versorgt.⁴ In solchen Nischenanwendungen spielen die angesprochenen Nachteile der TEGs keine wesentliche Rolle.

Aufgrund aktueller Diskussionen um den Klimawandel und dem damit begründeten Bedarf an regenerativen Energien kommt es seit dem Jahrtausendwechsel zu einem gesteigerten Interesse an TEGs. In Forschungsvorhaben wird nach Konzepten und Möglichkeiten gesucht, bestehende Wärmereservoirs und Abwärme-Quellen energetisch in breiter elektrischer Anwendung nutzbar zu machen. Vielversprechende Ansatzpunkte sind dabei der Einsatz von TEGs in solarthermischen Kraftwerken.⁵ Diese sind bereits Stand der Technik, um solare Energie in Wärme und latente Wärme umzusetzen, zu speichern und über thermodynamische Prozesse in Elektrizität umzuwandeln. An dieser Stelle können TEGs genutzt werden, um die durch Strahlung absorbierte oder gespeicherte Wärmeenergie direkt in elektrische Energie zu konvertieren.⁵⁻⁷ Es sind darüber hinaus

Forschungen bekannt, die sich mit TEGs als erweiterte Technologie für thermische Solaranlagen befassen, um deren Konversionseffizienz zu steigern und dadurch die Amortisationszeiten zu verkürzen.⁸ Weitere Forschungsschwerpunkte sind im Bereich der mobilen Energieversorgung und in der Automobilindustrie zu finden. Große Wärmemengen werden bei herkömmlichen Otto- und Dieselmotoren über das Abgas in die Umwelt abgegeben. Durch eine Integration eines TEGs in den Abgasstrang soll elektrische Energie für elektronische Bordgeräte zur Verfügung gestellt werden.⁹ Aktuelle Studien beschäftigen sich mit der Entlastung der Lichtmaschine durch TEGs im Abgasstrang und dessen Auswirkungen auf den Abgasdruck und somit auf die Leistung des Motors.

Trotz dieser intensiven Forschungen sind die mit TEGs erreichten Wirkungsgrade immer noch im einstelligen Prozentbereich,^{6,10} was in Verbindung mit teuren Rohstoffen und Prozessen noch nicht wirtschaftlich ist.^{11,12} Eine plausible Anwendung findet sich allerdings dennoch bei elektrischen Kleinverbrauchern wie z.B. Sensoren. Hierbei kommt es vor Allem auf deren energetische Unabhängigkeit an und nicht auf maximale elektrische Leistung, was durch TEGs realisiert werden könnte. Das Nichtvorhandensein von mechanisch bewegten Bauteilen im TEG sichert zudem eine sehr lange Lebensdauer und den Wegfall von Instandhaltungskosten. Moderne Sensoren haben einen durchschnittlichen Energieverbrauch von circa 100 μ W, was durch TEGs in Verbindung mit einer vorhandenen Wärmequelle gedeckt werden kann.^{13,14} Neben der Versorgung von unzugänglichen Sensoren in technischen Anlagen ist z.B. die Versorgung von Hörgeräten und Herzschrittmachern durch die körpereigene Abwärme ein vielversprechender Einsatzbereich von TEGs mit geringer Leistung.^{10,15–17} Zudem können Konsumartikel wie z.B. elektronische Uhren durch solche TEGs versorgt werden.¹⁸ Unter dem Stichwort „wearable electronics“ ist es das Ziel von Forschungsvorhaben, TEGs in die menschliche Kleidung zu integrieren.¹⁹ Gerade diese Szenarien stellen die Bedingungen der Ungiftigkeit, der wirtschaftlichen Material- und Prozesskosten und der Designfreiheit weit vor den Wirkungsgrad moderner TEGs, wodurch die Motivation dieser Arbeit begründet ist.

2 Motivation und Zielsetzung

Den thermoelektrischen Effekt zur Nutzung von Abwärme zu verwenden, stellt sowohl an die Werkstoffeigenschaften als auch an die Herstellungsverfahren von thermoelektrischen Strukturen ambitionierte Anforderungen. So müssen die verwendeten thermoelektrischen Werkstoffe möglichst hohe elektrische Leitfähigkeiten, eine geringe thermische Leitfähigkeit sowie einen möglichst großen Seebeckkoeffizienten besitzen. Diese Materialkennwerte sind in der thermoelektrischen Gütezahl ZT „figure of merit“ gebündelt. Typischerweise finden sich Werkstoffe mit höchsten ZT -Werten in der Klasse der halbleitenden Materialien. Gesundheitsbedenkliche und kostenintensive Schwermetall-Legierungen wie Bi_2Te_3 oder PbTe sind hierbei oft zitierte und verwendete Standardmaterialien mit einer figure of merit $ZT \approx 1$ im jeweils optimalen Temperaturbereich. Die herkömmliche Herstellung von TEG-Modulen mit mäanderförmigen Strukturen ist ein sehr aufwändiger Prozess, bei dem die thermoelektrischen Werkstoffe als kleine Quader zwischen zwei keramische Substrate in Handarbeit gesetzt werden. Diese keramischen Substrate gewährleisten hierbei die mechanische Stabilität der Anordnung, wobei sie allerdings als thermischer Widerstand die nutzbare Temperaturdifferenz am thermoelektrischen Werkstoff verringern. Die fertigen TEG-Module müssen durch die keramischen Substrate auf einem möglichst planaren Untergrund zum Einsatz kommen oder umständlich in eine anderweitige Peripherie eingebunden werden. Die Rohstoff-, Fertigungs- und Anbindungskosten sowie die begrenzten Einsatzmöglichkeiten von starren Strukturen machen somit eine breite Anwendung unwirtschaftlich.

In der vorliegenden Arbeit soll daher auf Basis von kommerziell verfügbaren Rohstoffen ein thermoelektrisches Material entwickelt werden, das sich durch die folgenden Eigenschaften auszeichnet:

Die verwendeten Werkstoffe sollen einen möglichst niedrigen Preis besitzen sowie als Massenprodukt verfügbar sein. Alle verwendeten Materialien sollen ungiftig und darüber hinaus gesundheitlich unbedenklich für den Menschen sein. Eine Umweltverträglichkeit soll sowohl während der Verwendung als auch bei der Entsorgung gegeben sein. Um den Einsatz des späteren TEGs in Sauerstoff und wasserhaltiger Atmosphäre gewährleisten zu können, müssen die TEG Materialien im Einsatztemperaturbereich korrosionsbeständig und chemisch stabil sein. Aus diesen Gründen werden elektrisch leitfähige Metalloxide

und insbesondere n-leitendes Zinndioxid (SnO_2) und p-leitendes Ditantrioxid (Ti_2O_3) als thermoelektrische Werkstoffe herangezogen.

Die Herstellung eines TEGs soll dabei mit etablierten Verarbeitungsmethoden mit einer hohen Designfreiheit geschehen können. Hierbei sind geringe Verfahrens- und Herstellungskosten entscheidende Faktoren, um in Verbindung mit den kostengünstigen Werkstoffen den Gesamtpreis des TEGs zu minimieren. Das geometrische Design des TEG soll möglichst variabel sein, um viele Anwendungsfälle bedienen zu können. Hierbei ist vor allem eine geschickte TEG-Geometrie notwendig, um die Anbindung an ein Wärmereservoir, zum Beispiel an ein heißes Fluid, sinnvoll realisieren zu können. Die Verschaltung der einzelnen Thermoschenkel in einer mäanderförmigen Struktur soll prozessoptimiert gelöst werden, um in Verbindung mit den vorgenannten Aspekten eine Herstellung im Industriemaßstab zu ermöglichen. Um diese Bedingungen erfüllen zu können werden polymere Werkstoffe verwendet, die vielfältige Verarbeitungsmöglichkeiten bieten. In Folge dessen werden innerhalb dieser Arbeit Verbundwerkstoffe, bestehend aus metalloxidischen Partikeln und polymeren Matrizen, für eine thermoelektrische Anwendung entwickelt und charakterisiert.

Neben dem primären Augenmerk dieser Arbeit, TEG-Werkstoffe, Prozesse und Strukturen für eine Massenproduktion zu entwickeln, soll im Rahmen der Möglichkeiten der ZT -Wert maximiert werden. Ziel ist es dabei nicht ZT -Werte herkömmlich giftiger und hochpreisiger Thermoelektrika zu erreichen, sondern ein Massenprodukt zu entwickeln, was sich durch geringe Kosten, Verfügbarkeit der Rohstoffe und variable Anwendbarkeit auszeichnet. Hierdurch wird forciert, dass das Ergebnis dieser Arbeit zu einem Fertigungsprodukt führen und anschließend als Grundlage für weitere ZT -Optimierung herangezogen werden kann.

Zum Abschluss der Arbeit soll ein neuartiges Designkonzept eines TEGs entwickelt werden sowie darauf basierend ein erster Prototyp für ein Anwendungsszenario hergestellt werden. Dieser soll als TEG-Demonstrator und als Prüfkörper für weitere anwendungsnahe Messungen dienen.

3 Physikalische Grundlagen und Stand der Technik

3.1 Theorie der elektrischen Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit in einem Festkörper kann durch verschiedene Arten von Ladungsträgern erzeugt werden. Zum einen gibt es die Ionenleitfähigkeit bei der als Trägerteilchen ionisierte Atomrümpfe fungieren. Zum anderen gibt es die Elektronenleitfähigkeit und Löcherleitfähigkeit, deren Ladungsträger Elektronen oder per Definition existierende Löcher sind. Die elektrische Leitfähigkeit σ eines intrinsischen Halbleiters steht im folgenden Zusammenhang mit der Elementarladung e den Beweglichkeiten μ_n und μ_p sowie den Ladungsträgerkonzentrationen n und p der Elektronen und der Löcher:^{20,21}

$$\sigma = |e| \cdot (\mu_n \cdot n + \mu_p \cdot p) \quad (3.1)$$

Die Ladungsträgerkonzentration der Elektronen n sowie die damit zusammenhängende effektive Zustandsdichte der Ladungsträger im Leitungsband N_L errechnen sich im undotierten Fall mit den folgenden Ausdrücken:²²

$$n = N_L \left(e^{-\frac{E_L - E_F}{k_B T}} \right), \quad (3.2)$$

$$N_L = 2 \left(\frac{m_n^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (3.3)$$

Die Berechnungen für die positiven Ladungsträger verlaufen hierzu analog.

Die Ladungsträgermobilität μ im Halbleiter steht im direkten Zusammenhang mit der Relaxationszeit τ und der effektiven Masse m^* der Ladungsträger:

$$\mu = \frac{e \cdot \tau}{m^*} \quad (3.4)$$

Die Relaxationszeit ist ein Maß für den Zeitraum, in dem ein Elektron keine Wechselwirkung mit Störstellen ausübt und steht über die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen im inversen Zusammenhang mit deren mittleren freien Weglängen. Die Ladungsträger-Streuung geschieht in Abhängigkeit von der Temperatur sowohl als Coulomb-Wechselwirkung an ionisierten Störstellen (Rutherford-Streuung) als auch durch Wechselwirkung mit Phononen. Beide Mechanismen beeinflussen in Abhängigkeit von der Temperatur in verschiedenem Maße die Ladungsträgermobilität.²²

3.1.1 Dotierung von Halbleitern

Durch eine Dotierung des Halbleiters wird die Ladungsträgerdichte eines Halbleiters durch Fremdatome erhöht. Hierfür werden gezielt Fremdatome aus einer niedrigeren oder höheren Hauptgruppe ins Material eingebracht um Elektronenüberschuss (n-dotiert) oder Elektronenverarmung (p-dotiert) zu erzeugen. Somit entsteht nach Gleichung (3.1) durch eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration eine höhere elektrische Leitfähigkeit. Hierbei ist immer die Ladungsträgerneutralität zwischen den intrinsischen Ladungsträgerdichten n und p sowie den Dichten der ionisierten Donatoren n_D^+ und den Akzeptoren n_A^- gegeben, wodurch folgende Gleichung gilt:²²

$$n + n_A^- = p + n_D^+ \quad (3.5)$$

mit $n_A^- = n_A - n_A^0$ und $n_D^+ = n_D - n_D^0$, wobei n_A^0 und n_D^0 die Dichten der neutralen Donatoren, beziehungsweise Akzeptoren darstellt, n_A und n_D hingegen die Gesamtdichten. Die Ladungsträgerdichte im Leitungsband eines n-dotierten Halbleiters ergibt sich somit zu:

$$n = \frac{2 \cdot n_D}{1 + \sqrt{1 + 4 \frac{n_D}{n_0(T)} e^{\frac{E_d}{k_B T}}}}, \quad (3.6)$$

wobei das Fermi-Niveau in Richtung des Leitungsbandes zu höheren Energien verschoben ist und mit folgendem Ausdruck beschrieben werden kann:

$$E_F = E_g - E_d + k_B T \cdot \ln \left(\frac{1}{2} \left(\sqrt{1 + 4 \frac{n_D}{n_0(T)} e^{\frac{E_d}{k_B T}}} - 1 \right) \right). \quad (3.7)$$

Hierbei ist $E_d = E_L - E_D$ eine verkleinerte Energielücke verglichen mit dem undotierten Fall, die bei kleinen Temperaturen unter der Annahme einer geringen Eigenleitung $n = n_D^+$ zur Geltung kommt.

Es werden je nach Temperatur drei Zustände eines dotierten Halbleiters unterschieden (siehe Abbildung 3.1):

- a) Störstellenreserve (bei geringen Temperaturen)
- b) Störstellenerschöpfung (bei mittleren Temperaturen)
- c) Eigenleitung (bei hohen Temperaturen)

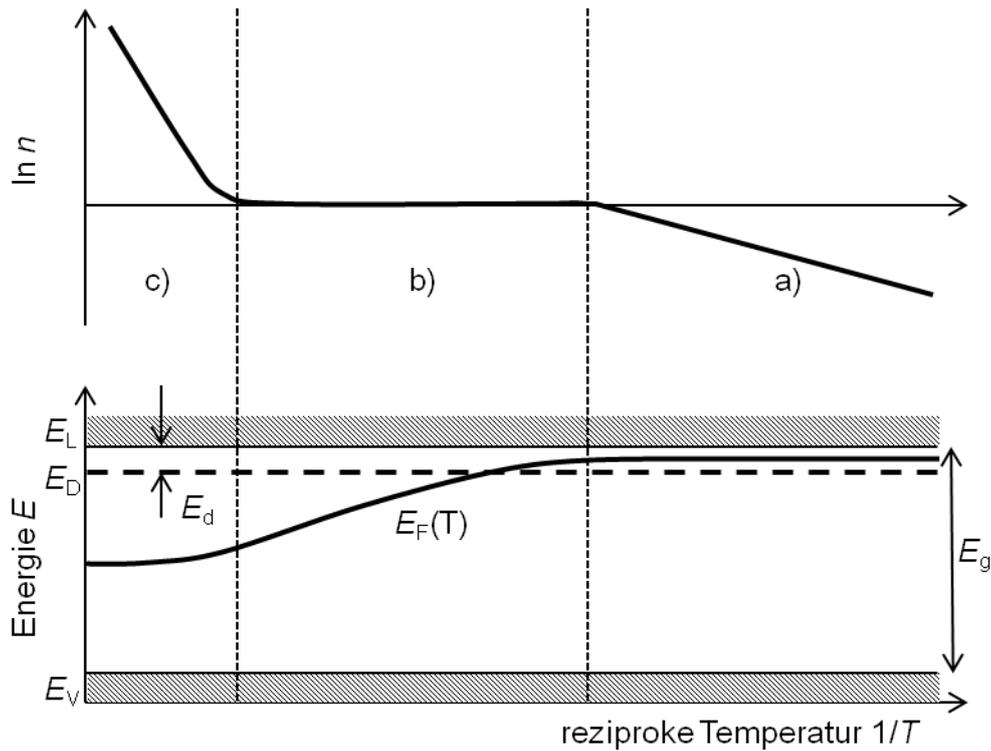


Abbildung 3.1: Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration n im Leitungsband und der Fermienergie E_F von der Temperatur (nach ²²).

Im Bereich niedriger Temperaturen, d.h. in der Störstellenreserve, existiert eine exponentielle Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration und somit der elektrischen Leitfähigkeit von der Temperatur:

$$n \approx \sqrt{2n_D \left(\frac{m_n^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{-E_d}{2k_B T}}. \quad (3.8)$$

Im mittleren Temperaturbereich sind alle dotierten Ladungsträger im Leitungsband und eine thermische Anregung der Eigenleitung ist kaum vorhanden, sodass näherungsweise keine Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte vorliegt:

$$n \approx n_D \quad (3.9)$$

Für höhere Temperaturen kommt es zur thermischen Anregung der intrinsischen Ladungsträger, deren Dichte im Leitungsband der der extrinsischen Ladungsträger überwiegt und Gleichung (3.2) für die Eigenleitung, d.h. der intrinsischen Ladungsträger dominiert.

3.1.2 Defektchemische Eigenschaften von SnO₂

Zinndioxid besitzt eine tetragonale Rutil-Struktur mit den Gitterkonstanten $a = b = 0,474$ nm und $c = 0,319$ nm.²³ Die Dichte von Zinndioxid ist $\rho_{\text{SnO}_2} = 6,99$ g/cm³.²³ Die Schmelztemperatur von SnO₂ liegt bei $T_s > 1900$ °C, wohingegen bei deutlich tieferen Temperaturen Reduktions- und Disproportionierungsvorgänge auftreten.²³ Die Bandlücke von reinem SnO₂ liegt bei $E_g = 3,6$ eV.

Im undotierten Zustand liegt Zinndioxid trotz dieser Bandlücke bei Raumtemperatur als unstöchiometrischer n-Leiter vor. Der Grund hierfür ist die negative Bildungsenthalpie von Sauerstoff-Leerstellen und Zinn-Zwischenatomen solange sich das Fermi-niveau nahe des Valenzbandes befindet, wie in Abbildung 3.2 dargestellt ist.²⁴ Somit ist es energetisch günstig, dass sich diese beiden Defekte spontan im Kristallgitter bilden, wodurch jeweils Elektronen als freie Ladungsträger zur Verfügung gestellt werden.²⁴ Die Zinn-Zwischenatome liegen dabei in der 2-wertigen Variante des Zinns vor (SnO). Durch die Erzeugung dieser freien Ladungsträger im Leitungsband steigt das Fermi-niveau und somit die Bildungsenthalpie für Sauerstoff-Leerstellen und Zinn-Zwischenatomen, bis sich ein unstöchiometrisches Gleichgewicht einstellt.²⁴ Defektstrukturen, die zu einer Ladungsträgerverarmung führen würden, wie zum Beispiel Zinnleerstellen V_{Sn} , haben dabei wesentlich höhere Bildungsenergien und bilden sich daher nicht spontan.

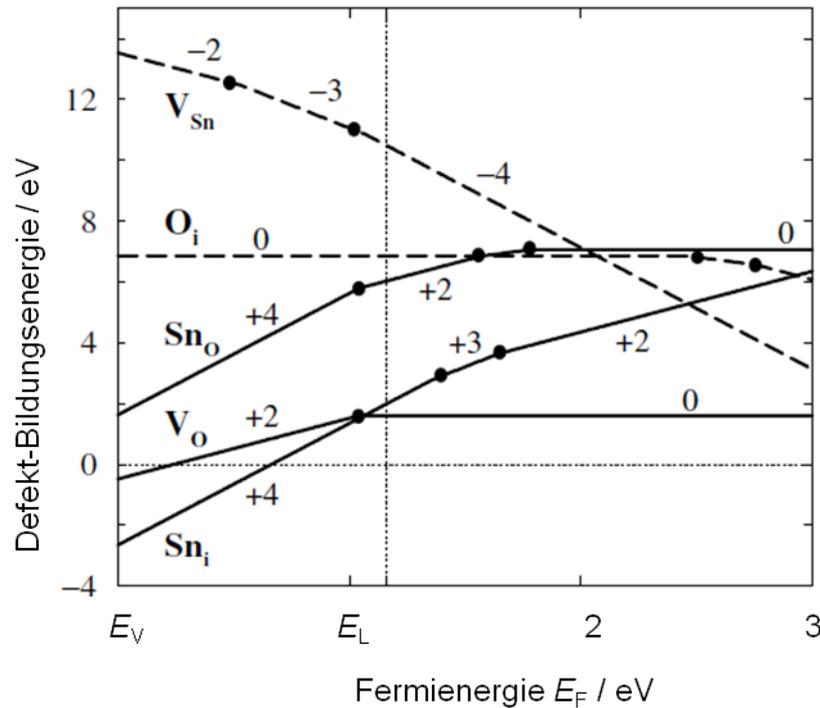


Abbildung 3.2: Bildungsenergien von Zinn-Zwischenatomen Sn_i , Sauerstoffleerstellen V_o , Zinn-Sauerstoff-Defekten Sn_o , Sauerstoff-Zwischenatomen O_i und Zinnleerstellen V_{Sn} in Abhängigkeit der Fermienergie E_F (entnommen aus ²⁴).

Somit ergibt sich selbst im undotierten Zinndioxid eine Ladungsträgerdichte von bis zu $n \approx 10^{19} \text{ 1/cm}^3$, wodurch bereits eine elektrische Leitfähigkeit von teilweise über $\sigma \approx 10 \text{ S/cm}$ bei Raumtemperatur erreicht wird.²⁵ Die angegebene (effektive) Ladungsträgermobilität befindet sich hier bei $\mu_{\text{eff}} \approx 9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, da es sich um einen polykristallinen Werkstoff handelt.²⁵ Diese ist als effektive Ladungsträgermobilität zu verstehen, da μ an sich eine Materialkonstante im kristallinen Werkstoff ist und nach Gleichung (3.4) von der Relaxationszeit τ und der effektiven Masse m^* abhängt. Sie liegt für einkristallines SnO_2 im Bereich von $\mu \approx 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Raumtemperatur, je nach Kristallrichtung, also wesentlich höher als μ_{eff} .^{26,27} Im polykristallinen Halbleiter sind vielzählige Korngrenzen und Defektstrukturen vorhanden, welche die Mobilität lokal verkleinern und somit ausschließlich die Messung der effektiven Ladungsträgermobilität am polykristallinen Prüfkörper zulassen.

Um eine höhere elektrische Leitfähigkeit zu erzeugen, werden Antimon (Sb) oder Fluor (F) als typische Dotierstoffe eingesetzt. Hierbei ersetzt Sb als Kationendotierung ein Zinnatom und F als Anionendotierung ein Sauerstoffatom im SnO_2 -Kristall. Durch beide Dotierungen werden zusätzliche freie Elektronen in das Material eingebracht und somit die

Ladungsträgerdichte im Leitungsband erhöht. Bei einer Sb-Dotierung zwischen 1 und 10 % werden dabei Ladungsträgerdichten von bis zu $n \approx 10^{21} \text{ 1/cm}^3$ und elektrische Leitfähigkeiten von bis zu $\sigma \approx 10^3 \text{ S/cm}$ erreicht.^{25,28} Die effektive Mobilität nimmt dabei mit zunehmender Dotierkonzentration auf $\mu_{\text{eff}} \approx 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ stark ab, was durch verschiedene einsetzende Streumechanismen der Ladungsträger erklärt werden kann (vergleiche Abbildung 3.3).²⁵ Wird ein Grenzwert der Antimondotierung überschritten, so bilden sich Antimonoxid-Phasen innerhalb des Zinndioxid-Gitters, sodass die Ladungsträgermobilität und somit die elektrische Leitfähigkeit verkleinert wird. Diese Grenzwerte befinden sich je nach Herstellungsparameter und Prozessbedingungen zwischen 3 und 20 %.^{29,30} Ähnlich hohe Ladungsträgerdichten und elektrische Leitfähigkeiten sind mit dem Dopanden Fluor veröffentlicht.²⁸

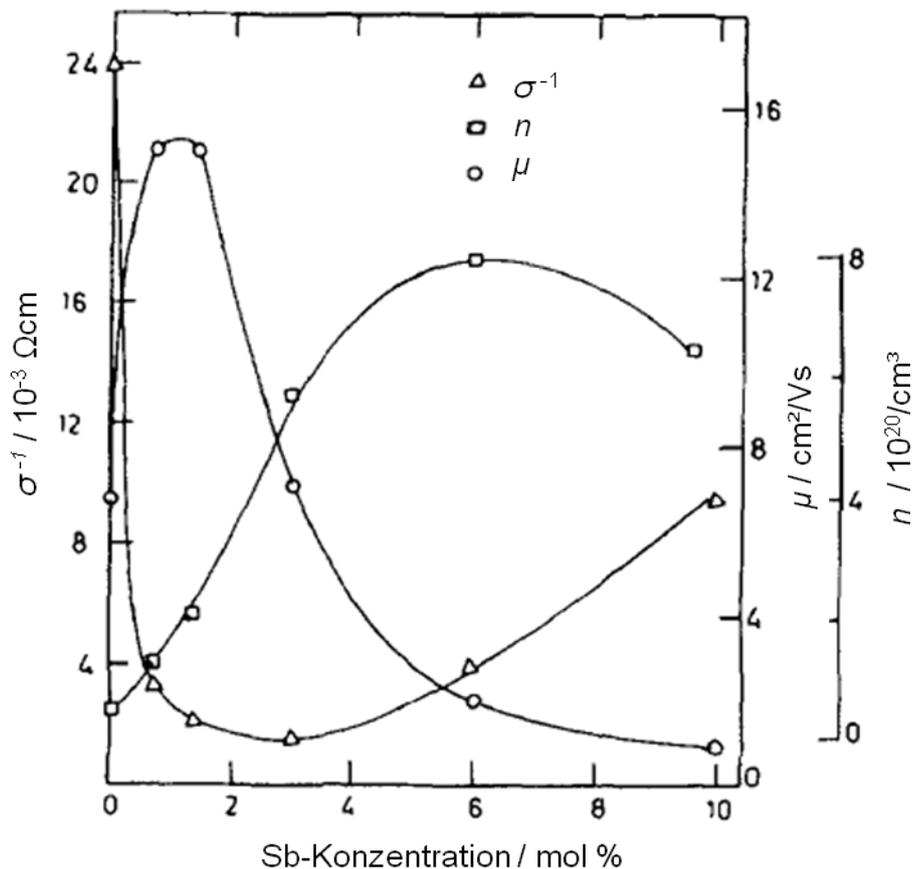


Abbildung 3.3: Elektrische Leitfähigkeit σ , effektive Ladungsträgermobilität μ und Ladungsträgerdichte n in Abhängigkeit der Sb-Dotierkonzentration einer polykristallinen SnO_2 Schicht (entnommen aus ²⁵).

Für hohe Dotierkonzentrationen von 10 % nimmt die Ladungsträgerkonzentration n mit zunehmender Temperatur leicht zu, wohingegen die effektive Ladungsträgermobilität μ_{eff}

leicht abnimmt, was im Endeffekt zu einer leicht steigenden elektrischen Leitfähigkeit σ führt.²⁵ Für den undotierten Fall verbleibt die Ladungsträgerdichte n konstant und die effektive Ladungsträgermobilität μ_{eff} nimmt zu, womit auch die elektrische Leitfähigkeit steigt σ (vergleiche Abbildung 3.4).²⁵

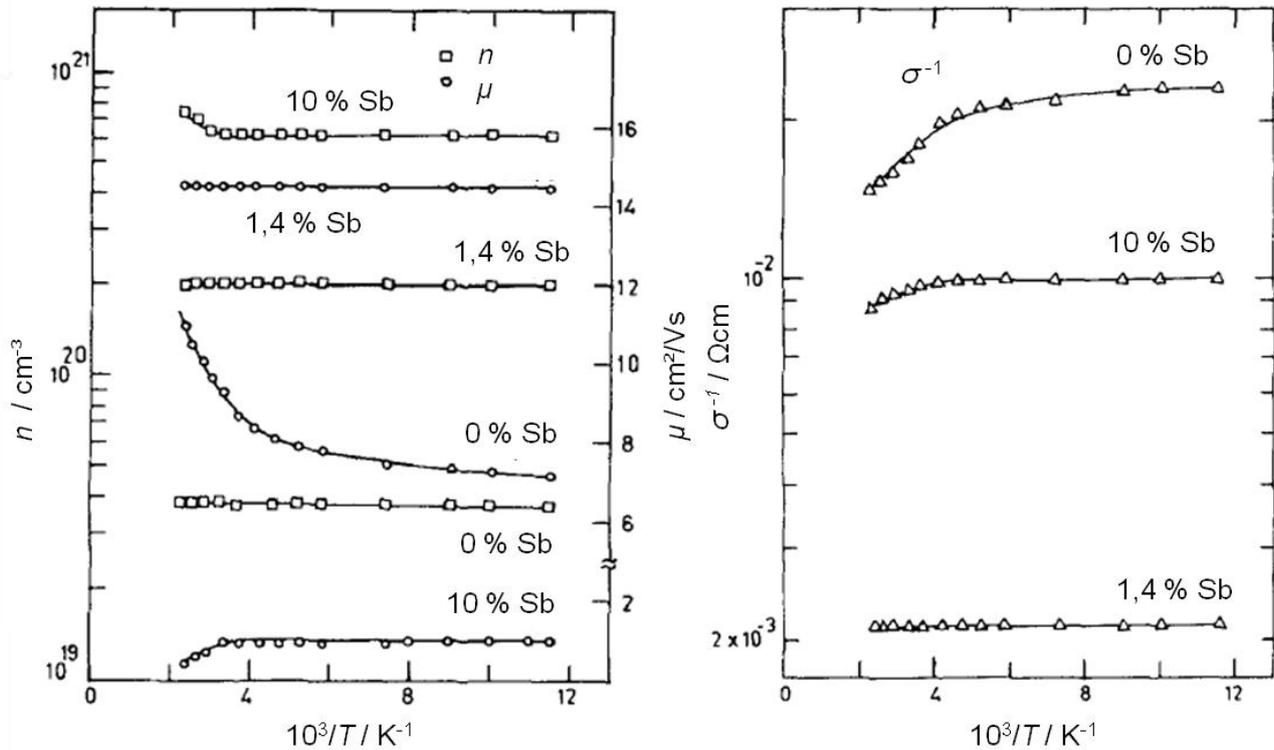


Abbildung 3.4: $\mu(T)$, $n(T)$ und $\sigma(T)$ für undotierte bis 10 % Sb-dotierte polykristalline SnO_2 Schichten (entnommen aus ²⁵).

Es sind darüber hinaus viele Messungen von Zinndioxid hinsichtlich der thermoelektrischen Eigenschaften bekannt. An dünnen Schichten sind bei Raumtemperatur Werte für die elektrischen Leitfähigkeiten von $\sigma \approx 10^2$ S/cm bis 10^3 S/cm kommuniziert, wobei sich der Seebeckkoeffizient (Definition: siehe Gleichung (3.25)) bei circa $S \approx -40$ $\mu\text{V}/\text{K}$ befindet.^{23,31,32} Die effektive Ladungsträgermobilität wurde dabei zwischen $\mu_{\text{eff}} = 1$ cm^2/Vs und 25 cm^2/Vs gemessen, je nach Herstellungsparameter.³³ Die thermische Leitfähigkeit von SnO_2 liegt je nach Kristallinität im Bereich zwischen $\lambda \approx 25$ W/mK bis 40 W/mK, Einkristalle erreichen bei Raumtemperatur je nach Gitterorientierung einen Wert von $\lambda \approx 50$ W/mK und höher.³⁴

Generell sind die Materialparameter stark von der Herstellungsmethode, den verwendeten atmosphärischen Bedingungen und der Temperatur abhängig. Die weitverbreitetsten

Varianten sind dünne, transparente Schichten (z.B. hergestellt durch Sol-Gel-Prozesse), die aufgrund hoher Ladungsträgermobilität und Ladungsträgerdichte sehr gute elektrische Leitfähigkeiten von $\sigma \approx 10^3$ S/cm besitzen.³⁵ Die Herstellungsrouten über gepresste und gesinterte Nanopartikel führt zu geringeren elektrischen Leitfähigkeiten von bis zu $\sigma \approx 10^2$ S/cm. Durch Hochtemperaturprozesse ($T \approx 1000^\circ\text{C}$ und mehr) werden die Probekörper thermisch nachbehandelt, was eine Versinterung der Nanopartikel sowie Diffusionsprozesse zur Folge hat, wodurch die (thermo-)elektrischen Eigenschaften optimiert werden. Das Sinterverhalten von SnO_2 wurde bereits an gepressten Pulvergrünlingen untersucht, die eine offene Porosität von ca. 40 Vol.-% besitzen. Dabei wurde festgestellt, dass es bereits ab $T = 400^\circ\text{C}$ zu einer Erhöhung der Zugfestigkeit und einer Verringerung der gemessenen BET-Oberfläche sowie zu einem statistischen Korngrößenwachstum im Prüfling gekommen ist. Eine Volumenverkleinerung war dabei nicht festzustellen. Diese Effekte wurden auf eine einsetzende Ansinterung durch Oberflächendiffusion an den Partikelberührungspunkten zurückgeführt.³⁶⁻³⁹

3.1.3 Kontaktübergänge und Grenzflächenwiderstände

In polykristallinen Halbleitern sind Korngrenzen die dominierenden elektrischen Widerstände innerhalb des Werkstoffes. Der Grund hierfür sind die sogenannten Verarmungsrandschichten an den Korngrenzen, die sich mehrere Nanometer in das Korninnere erstrecken. Sie werden bei n-Halbleitern zum Beispiel durch Chemisorption von atmosphärischem Sauerstoff an der Oberfläche der Körner erzeugt. Hierbei kommt es zu einer Anhäufung gebundener, negativer Ladungen an der Kornoberfläche, wodurch die freien Elektronen des Halbleiters durch Coulomb-Abstoßung ins Korninnere verdrängt werden und eine hochohmige Raumladungszone entsteht.⁴⁰⁻⁴²

In einem System aus Mikropartikeln, welche intrinsisch eine polykristalline Struktur besitzen, sind solche Raumladungszonen sowohl an den intrinsischen Korngrenzen innerhalb der Partikel, als auch an den Partikeloberflächen und somit an jedem Partikelberührungspunkt zu finden. Ein Beispiel für ein solches System wäre ein pulverförmiger Werkstoff, wie er in dieser Arbeit verwendet wird. Diese Partikelübergänge und Korngrenzen sind als Potential-Barrieren anzusehen und können als thermisch überwindbare Schottky-Kontakte verstanden werden. Der resultierende Widerstand ist demnach von der Temperatur abhängig:⁴³

$$R(T) \propto e^{\frac{eV(T)}{k_B T}} \quad (3.10)$$

Dabei ist $V(T)$ die temperaturabhängige Coulomb-Barriere zwischen zwei Körnern oder zwei Partikeln. Abbildung 3.5 zeigt schematisch den Kontakt, die Coulomb-Barriere sowie die Verarmungsrandschichten zweier sich berührender n-halbleitender Partikel (wie z.B. SnO_2).

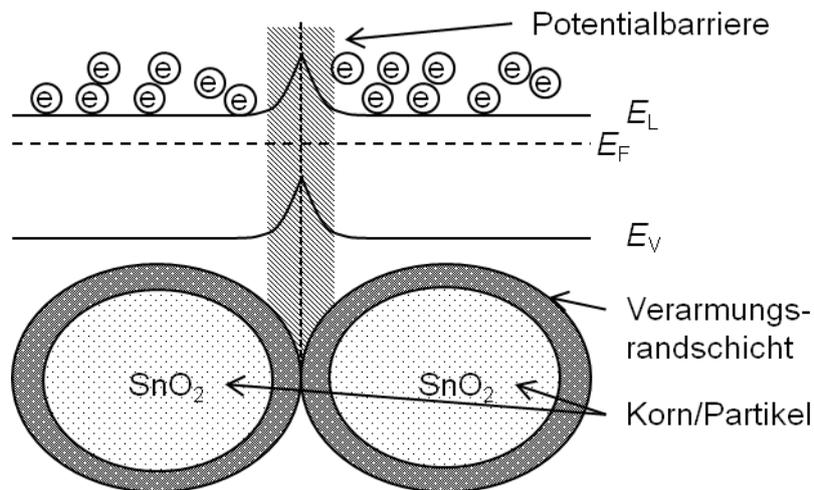


Abbildung 3.5: Darstellung zweier n-halbleitender Körner, an deren Oberflächen sich durch Sauerstoffwechselwirkung eine Ladungsträgerverarmung einstellt. Aufgrund dieser Ladungsträgerverarmung entsteht eine Coulomb-Barriere (nach ²³).

Zusätzlich zu den Verarmungsrandschichten befinden sich zwischen zwei Partikeln sogenannte Engewiderstände, welche durch die geometrische Form der Partikel entstehen. Diese sind wesentlich größer als die intrinsischen Widerstände der einzelnen Partikel. Annähernd runde Partikel, wie sie in Abbildung 3.5 gezeigt sind, hätten demnach lediglich näherungsweise punktförmige Kontaktflächen, was einen sehr hohen Engewiderstand zur Folge hätte, da der Leiterquerschnitt an dieser Stelle minimal ist. Der hohe Kontaktwiderstand zwischen zwei Partikeln ist somit eine Kombination der Ladungsträgerverarmung und der geometrisch kleinen Kontaktfläche.

3.1.4 Perkolationstheorie

In einem Verbundwerkstoff, bestehend aus einer isolierenden und einer leitfähigen Komponente, wie zum Beispiel in einem mit leitfähigen Partikeln gefüllten Polymer, ist die elektrische Leitfähigkeit besonders vom Volumenanteil der leitfähigen Komponente abhängig. Um eine signifikante Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit eines sonst elektrisch isolierenden Polymers zu erreichen, muss der Volumenanteil des Füllstoffmaterials die sogenannte Perkolationsschwelle überschreiten.^{44–47} Diese Schwelle

bezeichnet den Volumenfüllgrad ab dem sich elektrisch kontaktierte Leitpfade im Polymer ausbilden. Oberhalb der Perkolationschwelle ist nunmehr ein leichter oder kein weiterer Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit mit zunehmendem Volumenfüllgrad des Füllstoffes zu erwarten. Abbildung 3.6 zeigt den schematischen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Konzentration eines elektrisch leitfähigen Füllstoffes in einem isolierenden Polymer. Ab der Perkolationschwelle ist ein sprunghafter Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit um mehrere Dekaden, von einem praktisch isolierenden Bereich in einen Sättigungsbereich, dargestellt.

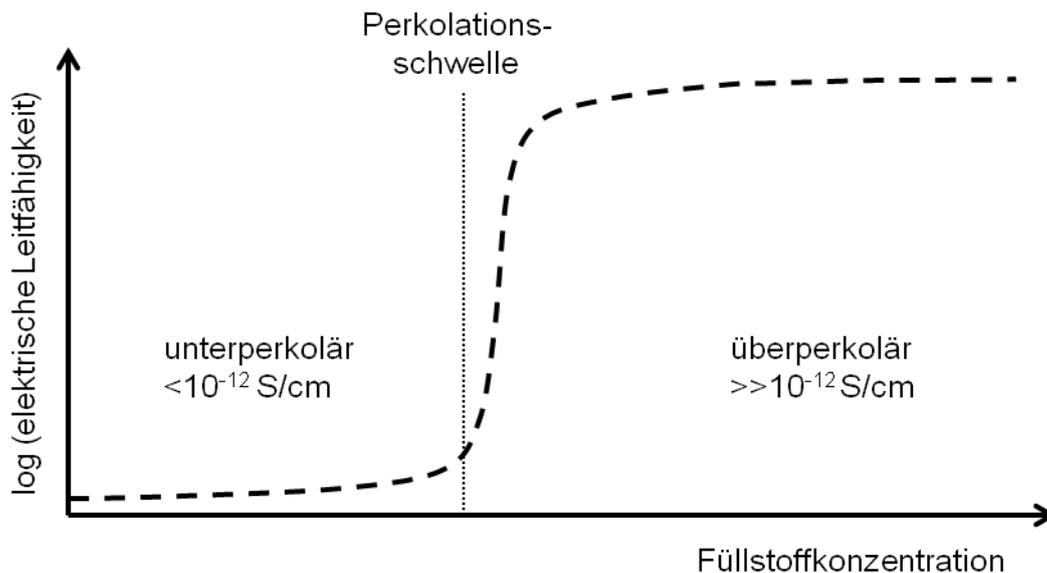


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der elektrischen Leitfähigkeit eines Verbundwerkstoffes aus einem leitfähigen Füllstoff und einer isolierenden Matrix in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration. Die Füllstoffkonzentration bei der ein sprunghafter Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit einsetzt wird als Perkolationschwelle bezeichnet.

Die Füllstoffkonzentration der Perkolationschwelle ist abhängig von der Partikelgröße, der Partikelform und dem Aspektverhältnis der Partikel.⁴⁶ So haben Partikel mit ausgeprägtem stäbchenförmigem Charakter wie z.B. Kohlenstoffnanoröhrchen eine Perkolationschwelle im Promillebereich, plättchenförmige Partikel, z.B. auf Basis von Glimmerplättchen, liegen im unteren zweistelligen Prozentbereich. Globulare Partikel benötigen je nach deren Größe einen Füllgrad von über 30 Vol.-% um eine leitfähige Struktur zu bilden.⁴⁴ Simulationen der Perkolationschwelle in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses von plättchenförmigen Partikeln, decken sich mit solchen Messungen.⁴⁸ In Verbundwerkstoffen mit teilkristallinen Thermoplasten wird der Füllstoff teilweise aus den kristallinen Bereichen verdrängt und in die amorphen Bereiche verschoben, wodurch lokal eine höhere

Füllstoffkonzentration entsteht. Hierdurch wird die Perkolationschwelle zu kleineren Volumenkonzentrationen verschoben.⁴⁹ Mit Hilfe von zweiphasigen Thermoplasten können somit bei geringeren Füllstoffeinwaagen höhere elektrische Leitfähigkeiten realisiert werden, solange sich eine Füllstoffverarmung und gleichzeitig eine Füllstoffanreicherung in den jeweiligen Phasen einstellt.^{50,51}

3.2 Theorie der Wärmeübertragung

Es gibt grundsätzlich drei mögliche Übertragungsarten von Wärmeenergie. Eine Möglichkeit ist die Konvektion warmer Fluide, wonach ein Massefluss zugleich einen Wärmefluss beinhaltet. Dieses Phänomen ist für die Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Materialien nicht von Relevanz und wird deshalb nicht näher beschrieben. Eine weitere Möglichkeit ist die Wärmestrahlung durch elektromagnetische Wellen. Die abgegebene Leistung eines schwarzen Körpers durch Wärmestrahlung ist nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz proportional zur vierten Potenz der absoluten Temperatur in Kelvin. Dabei geht die Oberfläche A des Probekörpers sowie die Stefan-Boltzmann-Konstante σ_{SB} linear in die Gleichung ein:^{52,53}

$$P = \sigma_{\text{SB}} \cdot A \cdot T^4. \quad (3.11)$$

Die Wärmestrahlung ist in dieser Arbeit die Grundlage für das Messprinzip der Wärmeleitfähigkeit durch die Laserflashanalyse (LFA, siehe Kapitel 4.4.1) spielt aber für die untersuchten Materialeigenschaften keine wesentliche Rolle.

Die für diese Arbeit wichtigste Art der Wärmeübertragung ist die Wärmeleitung in Festkörpern. Eine Wärmestromdichte j wird durch einen Temperaturgradienten erzeugt und kann im eindimensionalen Fall mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$j = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (3.12)$$

Dabei ist der Koeffizient λ die Wärmeleitfähigkeit im Festkörper. Das negative Vorzeichen definiert die Richtung des Wärmeflusses entgegen der Richtung des Temperaturgradienten.^{22,53}

Es gilt ferner folgende Gleichung für die Temperaturleitfähigkeit α mit der Dichte des Materials ρ und der Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \alpha \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (3.13)$$

Hierbei gilt der Zusammenhang zwischen ρ , c_p , λ und α , der die Temperaturleitfähigkeit α definiert und in dieser Arbeit bei der Bestimmung von λ aus α genutzt wird:

$$\lambda_{\text{Festkörper}} = \alpha \cdot \rho \cdot c_p \quad (3.14)$$

Die Wärmeleitfähigkeit kann zum einen durch freie Ladungsträger und zum anderen durch Phononen bedingt sein.⁵⁴ Diese beiden Anteile werden in der Gesamtwärmeleitfähigkeit aufsummiert.

$$\lambda_{\text{Festkörper}} = \lambda_{\text{Phononen}} + \lambda_{\text{Ladungsträger}} \quad (3.15)$$

Der Anteil der Ladungsträger ist dabei über die Lorenz-Zahl L_0 und die Temperatur T mit der elektrischen Leitfähigkeit σ verknüpft.

$$\lambda_{\text{Ladungsträger}} = L_0 \cdot \sigma \cdot T \quad (3.16)$$

Metallische Werkstoffe mit hoher elektrischer Leitfähigkeit haben demnach einen dominanten Anteil ladungsträgerbedingter Wärmeleitfähigkeit. Bei elektrisch isolierenden Materialien verschwindet dieser Anteil. Bei Halbleitermaterialien liegt je nach Dotierung eine Mischung beider Effekte vor.

Der wichtigste physikalische Effekt, der die Größe der durch Phononen bedingten Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt, ist die Phononenstreuung.^{22,55} Der Begriff Phononen bezeichnet hierbei Gitterschwingungen, die sich in Wellenform im Festkörper ausbreiten. Die Streuung geschieht durch Phononen-Kollisionen sowie durch Wechselwirkung der Phononen an Fehlstellen, Korngrenzen und Verunreinigungen im Material. Maßgeblich für die Wärmeleitfähigkeit sind hierbei die sogenannten „Umklapp-Prozesse“ bei denen sich im Gegensatz zu „Normal-Prozessen“ die Richtung des Energieflusses ändert.⁵⁶ Somit sind die „Umklapp-Prozesse“ für den thermischen Widerstand des Werkstoffes verantwortlich, da durch sie die ungestörte Energieweitergabe behindert ist. An Korn- und Partikelgrenzen treten diese „Umklapp-Prozesse“ sehr häufig auf, da an diesen Stellen die Gittersymmetrie gestört ist, wodurch die Wärmeleitfähigkeit von polykristallinen und partikulären Werkstoffen durch die hohen Wärmewiderstände an der Grenzflächen dominiert ist.^{22,55,56}

Bei nicht-kristallinen Werkstoffen, wie zum Beispiel bei amorphen Polymeren, verläuft der Wärmetransport hauptsächlich entlang der ausgerichteten Makromoleküle, da die

intramolekularen, kovalenten Bindungen im Gegensatz zu den intermolekularen Van-der-Waals-Bindungen einen Energietransfer begünstigen.⁵⁷ Bei gefüllten Polymeren liegen zwischen den Partikeln und der polymeren Matrix Grenzflächen vor, die Streuzentren für Phononen darstellen und somit Barrieren für die Energieweitergabe bilden. Diese Grenzflächen verringern anteilig die Wärmeleitfähigkeit eines gefüllten Polymers, wohingegen die meist höhere Wärmeleitfähigkeit des Füllstoffes die Gesamtwärmeleitfähigkeit des Verbundwerkstoffes vergrößert.⁵⁸

3.2.1 Lewis-Nielson-Modell

Die Wärmeleitfähigkeit von Polymeren liegt circa zwischen $\lambda_M = 0,1$ und $0,4$ W/mK, ist also sehr niedrig.^{55,59} Durch die Einarbeitung von thermisch leitfähigeren Füllstoffpartikeln kommt es zu einer höheren Wärmeleitfähigkeit des Verbundwerkstoffes, die mithilfe diverser Modelle beschrieben werden kann.^{55,60–63} Mit dem Lewis-Nielson-Modell steht ein Modell zur Verfügung, bei dem Parameter wie Form der Füllstoffpartikel und maximaler Volumenfüllgrad mit einbezogen werden können.^{64–67} Die Wärmeleitfähigkeit des Verbundwerkstoffes λ_V wird demnach aus dem maximalen Volumenfüllgrad Φ_{\max} , dem tatsächlichen Volumenfüllgrad Φ sowie einem Geometriefaktor der Füllstoffpartikel A wie folgt berechnet:

$$\lambda_V = \lambda_M \cdot \frac{1 + (A-1)B\phi}{1 - \psi B\phi}, \quad (3.17)$$

$$\psi = 1 + \frac{(1 - \phi_{\max})\phi}{\phi_{\max}^2}, \quad (3.18)$$

$$B = \frac{\frac{\lambda_F}{\lambda_M} - 1}{\frac{\lambda_F}{\lambda_M} + A - 1}. \quad (3.19)$$

Abbildung 3.7 zeigt eine zugehörige Simulation der Wärmeleitfähigkeiten von Verbundwerkstoffen, deren Füllstoff- und Matrixwärmeleitfähigkeiten bei verschiedenen Volumeneinwaagen variiert wurden. Bereits an dieser Abbildung ist ersichtlich, dass bei einer Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des Füllstoffes bis $\lambda_F = 100$ W/mK ab ca. 20 W/mK die Wärmeleitfähigkeit des Verbundwerkstoffes λ_V kaum weiter ansteigt. Die Wärmeleitfähigkeit der Matrix λ_M hat dagegen einen verhältnismäßig großen Einfluss. Insgesamt wird allerdings selbst bei hohen Füllgraden von $\Phi = 50$ Vol.-% nicht annäherungsweise die Wärmeleitfähigkeit des Füllstoffmaterials erreicht. Bei einer Füllstoffwärmeleitfähigkeit von $\lambda_F = 40$ W/mK, was in etwa der von SnO_2 entspricht⁶⁸ und einer Matrixwärmeleitfähigkeit von $\lambda_M = 0,2$ W/mK, was in etwa der eines Silikonharzes

entspricht, wird bei $\Phi = 50$ Vol.-% eine Wärmeleitfähigkeit $\lambda_V \approx 1$ W/mK des Verbundwerkstoffes erreicht. Die Partikel sind dabei in erster Näherung rund mit einer monomodalen Verteilung angenommen, d.h. $A = 2$ und $\Phi_{\max} = 63,9$ Vol.-%.⁵⁵

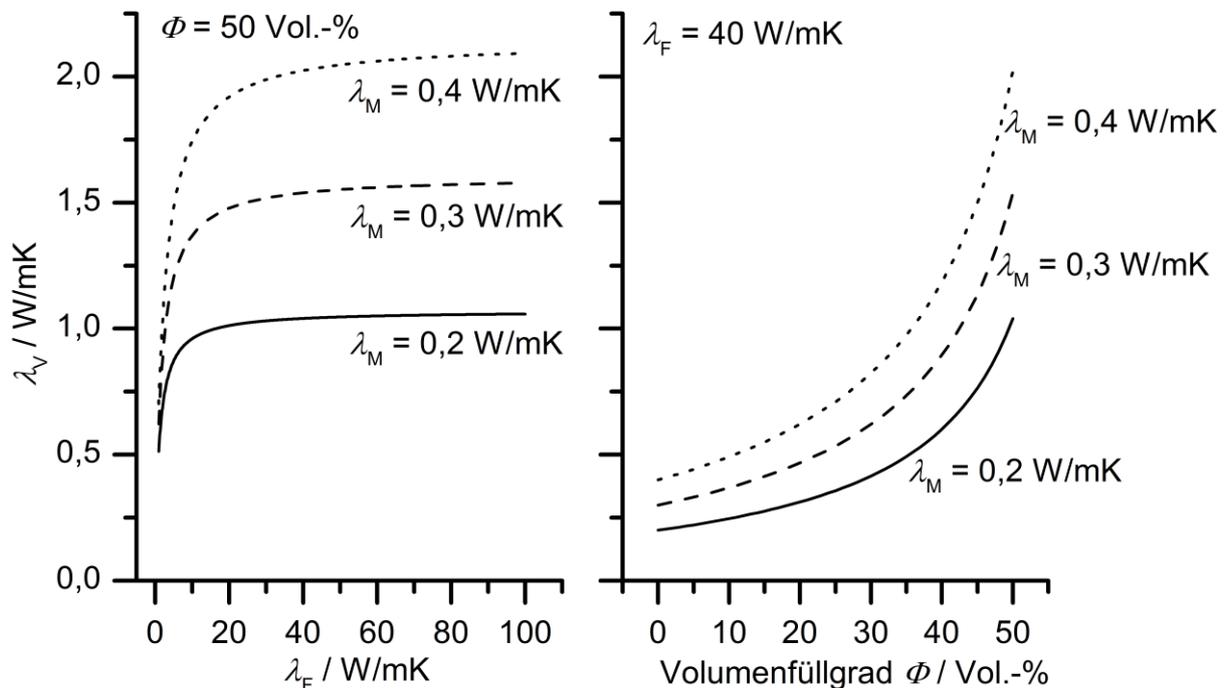


Abbildung 3.7: Beispielhafte Simulation der Wärmeleitfähigkeit von Verbundwerkstoffen in Abhängigkeit der Parameter Füllstoffkonzentration Φ sowie Wärmeleitfähigkeit von Matrix λ_M und Füllstoff λ_F .

Das Lewis-Nielsen-Modell zeigt für Volumenfüllgrade bis $\Phi = 50$ Vol.-% gute Übereinstimmungen mit gemessenen Werten für Verbundwerkstoffe. Höhere Volumenfüllgrade lassen sich mit diesem und mit den anderen bekannten Modellen nicht zuverlässig beschreiben, da keine Grenzflächenphänomene und Partikeloberflächen-Abhängigkeiten berücksichtigt werden können.⁵⁵ Diese Problematik wird versucht durch den Begriff des Kapitzaradius der Füllstoffpartikel zu beschreiben. Der Kapitzaradius ist dabei per Definition genau ein Wert des Partikelradius, sodass die folgende Bedingung erfüllt ist. Bei einer Einarbeitung dieser Füllstoffpartikel z.B. in eine polymere Matrix kommt es zu keiner Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des Verbundwerkstoffes im Vergleich zum ungefüllten System. Hierbei halten sich der hohe thermische Oberflächenwiderstand und der geringere thermische Innenwiderstand der Partikel genau die Waage.^{55,69} Füllstoffpartikel mit kleinerem Radius als dem Kapitzaradius können demnach die Wärmeleitfähigkeit von

Verbundwerkstoffen aufgrund der großen Oberflächenwiderstände sogar verringern, obwohl die Wärmeleitfähigkeit des Füllstoffes höher ist als die der polymeren Matrix.

3.3 Thermoelektrische Grundlagen

Grundsätzlich basieren der Seebeckeffekt, der Peltiereffekt und der Thomseffekt auf einer gemeinsamen Grundlage, nämlich der Verknüpfung des elektrischen Ladungstransportes und des Massentransportes durch thermische Diffusion von einem einzigen geladenen Trägerteilchen, wie z.B. dem Elektron. Im Folgenden werden die drei Effekte definiert und ihre Verknüpfung miteinander dargestellt. Der Ursprung des Seebeckeffekts wird im Anschluss durch einen halbleiterphysikalischen Ansatz konkret beschrieben.

3.3.1 Zusammenhang der thermoelektrischen Effekte

Zur Definition der drei thermoelektrischen Effekte veranschaulicht Abbildung 3.8 einen Versuchsaufbau mit zwei elektrisch leitfähigen Materialien (Leiter a und b), dessen Enden jeweils elektrisch kontaktiert sind (Kontakte A und B). Die Kontakte A und B liegen dabei auf den unterschiedlichen Temperaturen T_A und T_B , sodass insbesondere im Leiter a ein Temperaturgradient auftritt.⁷⁰

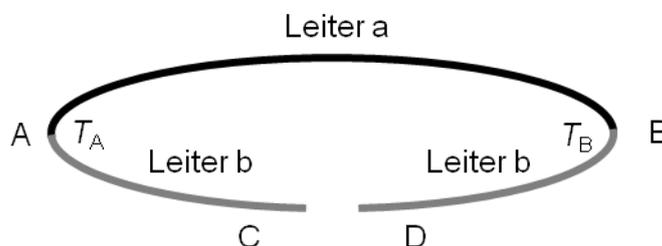


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung zweier Leiter a und b, die an den Kontaktstellen A und B jeweils verbunden sind. Die Temperaturen T_A und T_B sind verschieden (nach ⁷¹).

Ist die Leiterschleife an den Kontakten C und D geöffnet, kommt es aufgrund der unterschiedlichen Temperaturen T_A und T_B zu einer resultierenden Spannung U an den Kontakten C und D, die als Seebeckspannung bezeichnet wird. Der Proportionalitätsfaktor zwischen der Temperaturdifferenz und der Seebeckspannung ist dabei der Seebeckkoeffizient S , der sich aus der Differenz der Seebeckkoeffizienten beider Materialien zusammensetzt: $S = S_a - S_b$. Wird für den Leiter b allerdings ein Material mit vernachlässigbar kleinem Seebeckkoeffizienten S_b , wie z.B. Messing,⁷² angenommen, so gilt die Näherung $S \approx S_a$.

Seebeckeffekt:^{73,74}

$$U = S \cdot (T_A - T_B) \quad (3.20)$$

Wird der Stromkreis über einen Lastwiderstand zwischen den Kontakten C und D geschlossen, so fließt ein elektrischer Strom I , wodurch eine elektrische Leistung abgegriffen werden kann, wie es in einem TEG geschieht. Im geschlossenen Stromkreis existieren darüber hinaus zwei weitere Effekte, der Peltier- und der Thomsoneffekt (Gleichungen (3.21) und (3.22)), die den Zusammenhang eines Wärmestromes \dot{Q} mit einem fließenden elektrischen Strom I definieren. Die jeweiligen Koeffizienten τ (Thomsonkoeffizient) und Π (Peltierkoeffizient) beschreiben dabei die Proportionalität zwischen Wärmefluss und Stromfluss.

Thomsoneffekt:^{73,74}

$$\dot{Q} = \tau \cdot I \cdot (T_A - T_B) \quad (3.21)$$

Peltiereffekt:^{73,74}

$$\dot{Q} = \Pi \cdot I \quad (3.22)$$

Der Thomsoneffekt und der Peltiereffekt sind dabei ausschließlich bei kleineren Strömen messtechnisch zu erfassen, da ein linearer Zusammenhang mit dem elektrischen Strom I besteht. Die Joulsche Erwärmung im Material hingegen steigt in zweiter Potenz mit dem elektrischen Strom an ($\dot{Q}_{\text{Joule}} \propto I^2$), wodurch dieser Effekt bei hohen Strömen dominiert.

Der Zusammenhang aller drei thermoelektrischen Effekte kann über die irreversible Thermodynamik erklärt werden. Aufgrund der Tatsache, dass die elektrische Ladungsdichte mit der Teilchendichte über die Einheitsladung e des Elektrons direkt verknüpft ist, konnten die sogenannten Kelvinrelationen definiert werden. Diese beschreiben den Zusammenhang zwischen dem Thomsonkoeffizienten τ , dem Seebeckkoeffizienten S , dem Peltierkoeffizienten Π und der Temperatur T wie folgt:⁷⁵⁻⁷⁸

$$\Pi = T \cdot S \quad (3.23)$$

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (3.24)$$

Für den Thomsoneffekt ist aktuell keine Anwendung bekannt, wohingegen der Peltiereffekt als Umkehrung des Seebeckeffekts für Kühlanwendungen bereits vielfältig genutzt wird. Im Folgenden wird der Ursprung des Seebeckkoeffizienten in einem Halbleiter erläutert.

3.3.2 Halbleiterphysikalische Erklärung des Seebeckeffekts

Der Seebeckkoeffizient S beschreibt die Eigenschaft eines Materials aus einer definierten Temperaturdifferenz eine elektrische Spannung zu erzeugen. In einem nicht entarteten Halbleiter kann S über die energieabhängige Streurate der Ladungsträger hergeleitet werden.^{78,79} Schlussendlich kann er mit der folgenden Gleichung beschrieben werden:⁸⁰

$$S = - \frac{k_B}{e} \left(\ln \frac{N_L}{n} + A_e \right). \quad (3.25)$$

Dabei ist N_L die effektive Zustandsdichte der Ladungsträger im Leitungsband (siehe Gleichung (3.3)) und n die Ladungsträgerdichte des Halbleiters. Es ist ersichtlich, dass eine große Ladungsträgerdichte zwar zu einer hohen elektrischen Leitfähigkeit aber zu einem betragsmäßig kleinen Seebeckkoeffizienten führt.⁸¹ A_e ist ein Transportfaktor, der von den temperaturabhängigen Streumechanismen der Ladungsträger im Leitungsband abhängig ist und somit im direkten Zusammenhang mit der Ladungsträgermobilität steht. Die Streuungen geschehen dabei an optischen und akustischen Phononen sowie an geladenen Störstellen, sodass der Transportfaktor A_e Werte zwischen $3/2$ und $7/2$ annehmen kann.⁷⁹

3.4 Eigenschaften von thermoelektrischen Generatoren

Bei der Auswahl von thermoelektrischen Materialien ist die dimensionslose Gütezahl „figure of merit“ ZT eine typischerweise genutzte Kennzahl für die thermoelektrische Leistungsfähigkeit. ZT kombiniert die Parameter σ , λ und S mit der absoluten Temperatur T .^{82,83}

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\lambda} \cdot T. \quad (3.26)$$

Um die elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften von Werkstoffen zu evaluieren, ist es zudem üblich, den Powerfaktor PF in Betracht zu ziehen, der im Vergleich zu ZT keine Abhängigkeit von T und λ beinhaltet.⁸²

$$PF = S^2 \sigma. \quad (3.27)$$

Halbleitermaterialien gelten grundsätzlich als gute Thermoelektrika, was durch die Ausgewogenheit zwischen elektrischer und thermischer Leitfähigkeit und einem hohen Seebeckkoeffizienten begründet ist. Die nach Gleichung (3.26) definierte Gütezahl ZT ist qualitativ abhängig von der Ladungsträgerdichte des Materials, wie Abbildung 3.9 darstellt.

3.4 - Eigenschaften von thermoelektrischen Generatoren

Elektrisch isolierende Materialien haben teilweise kleine Wärmeleitfähigkeiten, wohingegen metallische Leiter aufgrund der hohen Ladungsträgerdichte durchwegs hohe Wärmeleitfähigkeiten besitzen, was durch die Zusammenhänge in den Gleichungen (3.15) und (3.16) klar wird. Der Seebeckkoeffizient nimmt mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration ab (siehe Gleichung (3.25)), wodurch ein ZT -Maximum im Bereich der halbleitenden Materialien existiert.

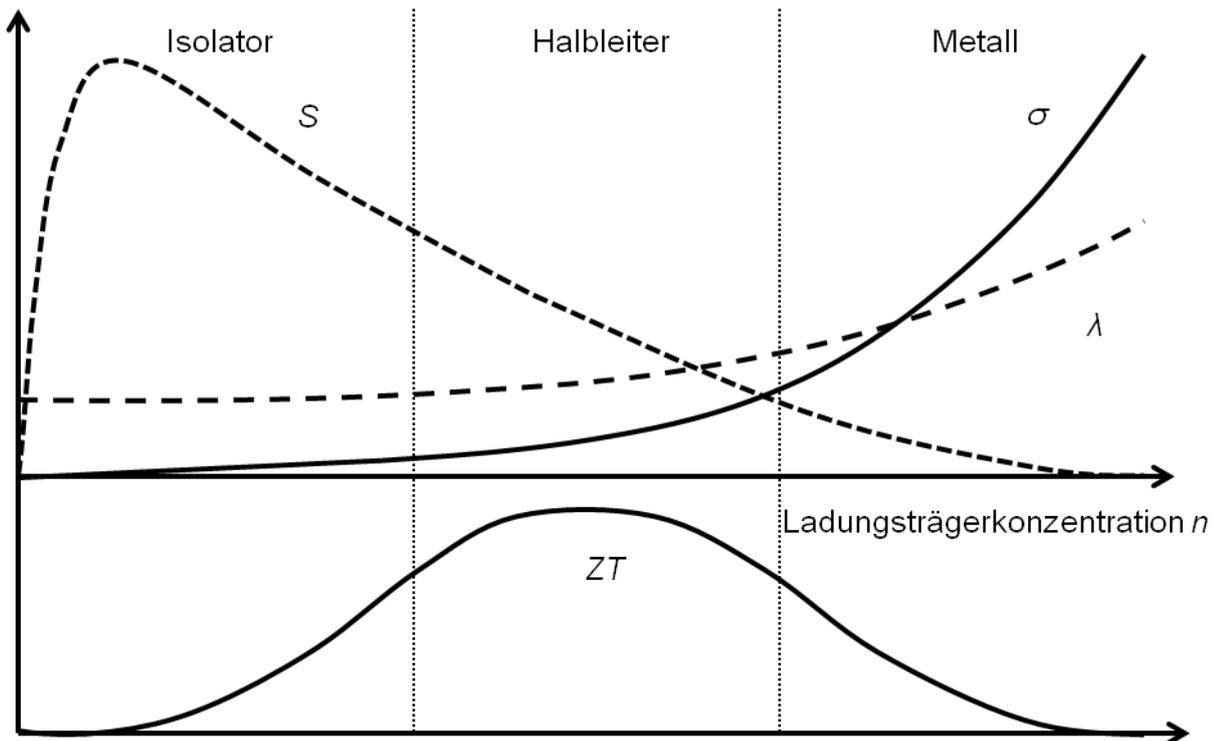


Abbildung 3.9: Schematische Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit, der elektrischen Leitfähigkeit, des Seebeckkoeffizienten und der thermoelektrischen Gütezahl ZT von der Ladungsträgerkonzentration (nach ⁷⁴).

Der Aufbau eines thermoelektrischen Generators gleicht, unabhängig von seiner späteren Anwendung, immer einem Peltierelement, wie es in Abbildung 3.10 zu sehen ist. Es liegt eine mäanderförmige Struktur von Thermoschenkeln vor, die aus zwei verschiedenen thermoelektrischen Werkstoffen mit unterschiedlichen Seebeckkoeffizienten (n- und p-Halbleiter) bestehen. Die Thermoschenkel sind parallel zum vorliegenden Temperaturgradienten ausgerichtet, sodass die notwendige Ladungsträgerdiffusion erzeugt wird.

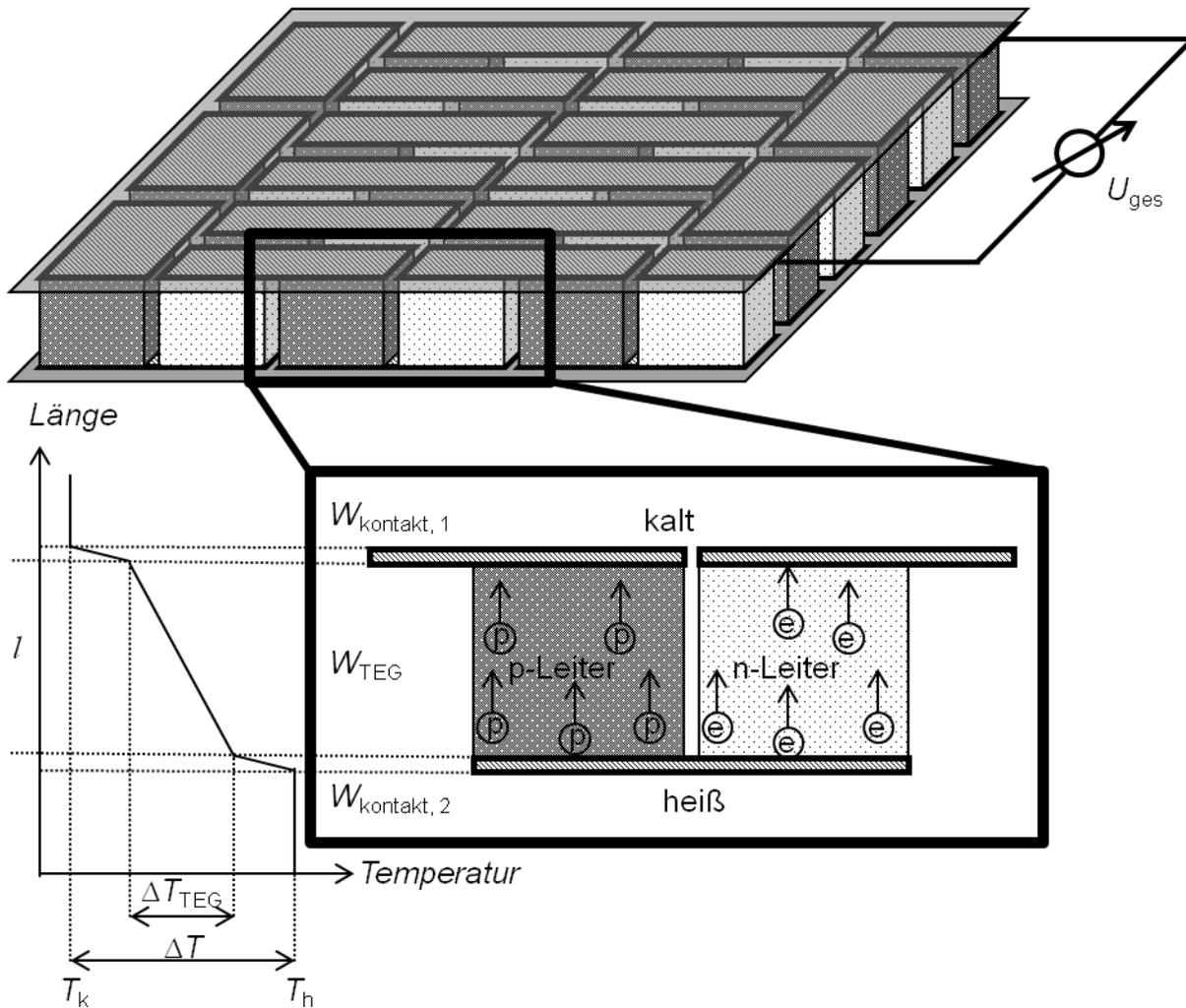


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung eines thermoelektrischen Generators mit einer abwechselnd n-p-halbleitenden Mäanderstruktur. Ein anliegender Temperaturgradient ΔT fällt anteilig am thermischen Widerstand W_{TEG} des TEGs ab.

Die Thermoschenkel sind dabei elektrisch seriell kontaktiert, sodass sich die resultierende Spannung U_{ges} bei einer gegebenen Temperaturdifferenz ΔT_{TEG} aus den einzelnen Thermospannungen wie folgt ergibt:⁷³

$$U_{\text{ges}} = N \cdot (S_p - S_n) \cdot \Delta T_{\text{TEG}}. \quad (3.28)$$

Dabei ist N die Anzahl der Thermopaare. S_p und S_n sind die Seebeckkoeffizienten der jeweiligen n- und p-halbleitenden Materialien. Die anliegende Temperaturdifferenz ΔT_{TEG} ist von der Gesamttemperaturdifferenz $\Delta T = T_h - T_k$ sowie dem Verhältnis des thermischen Widerstandes des TEG-Materials $W_{\text{TEG}} = \frac{l}{\lambda \cdot A}$ zu den thermischen Kontaktwiderständen $W_{\text{kontakt, 1/2}}$ wie folgt abhängig:⁸⁴

$$\Delta T_{\text{TEG}} = \Delta T \cdot \frac{W_{\text{TEG}}}{W_{\text{Kontakt},1} + W_{\text{Kontakt},2} + W_{\text{TEG}}}. \quad (3.29)$$

Die thermischen Kontaktwiderstände $W_{\text{Kontakt},1/2}$ stehen hierbei stellvertretend für alle Wärmeübergangswiderstände an den Grenzflächen zwischen Thermoschenkel, metallischer Kontaktierung, keramischem Substrat und Peripherieanbindung sowie für die thermischen Widerstände der jeweiligen Werkstoffe. Der schematische Verlauf der Temperatur über den TEG ist in Abbildung 3.10 links unten zu sehen. Die Ausgangsleistung eines TEGs bei Lastanpassung und gegebenen Randbedingungen, wie z.B. Temperaturdifferenz und Wärmeeinbindung, ist über den folgenden Zusammenhang gegeben:

$$P = \frac{U_{\text{ges}}^2}{4R_i}. \quad (3.30)$$

Dabei ist R_i der elektrische Innenwiderstand, der sich aus den Innenwiderständen der Thermoschenkel $R_{n/p}$ sowie den elektrischen Kontaktwiderständen seriell zusammensetzt. Dabei gilt für den elektrischen Innenwiderstand der Thermoschenkel $R_{n/p} = \frac{l}{\sigma_{n/p} \cdot A}$. Die Ausgangsleistung P kann somit, bei gegebenen thermischen und elektrischen Bedingungen, durch Anpassung der Thermoschenkellänge l maximiert werden.

3.4.1 Ausführungsbeispiele

Je nach Anwendungsgebiet des TEGs wird die Größe der Module minimiert und der Herstellungsprozess der TEG-Strukturen kostenoptimiert.

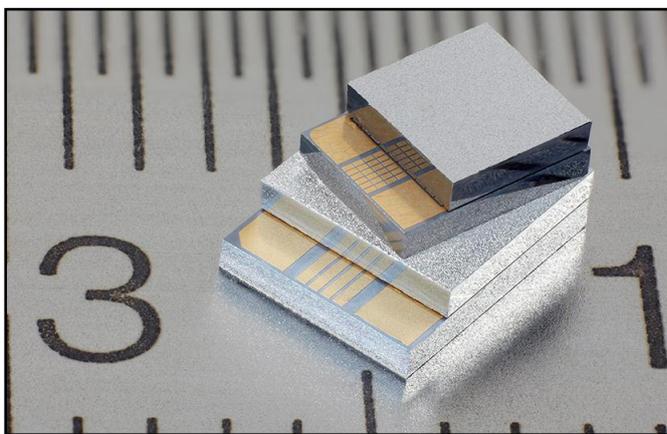


Abbildung 3.11: Darstellung von kommerziellen, miniaturisierten TEGs für sensorische Anwendungen (entnommen aus⁸⁵).

Mikro-TEGs für Sensorik-Anwendungen in der Größe weniger Millimeter sind Stand der Technik und werden bereits von verschiedenen Firmen kommerziell vertrieben.⁸⁵ Abbildung 3.11 verdeutlicht die kompakte Größe der TEGs, die bereits realisiert werden kann. Überdies hinaus wurden Forschungsvorhaben initiiert, die eine weitere Miniaturisierung der

Baugröße hin zur Submillimeterkala zum Ziel haben.¹

Darüber hinaus sind kosteneffizientere Fertigungswege für TEG-Strukturen Gegenstand aktueller Forschungen und wurden teilweise bereits realisiert. Über eine galvanische Abscheidung einer Halbleiterlegierung auf einer vorstrukturierten Polymerfolie konnte eine Mäanderstruktur prozessoptimiert erzeugt werden, wodurch grundsätzlich eine großtechnische Produktion möglich ist (siehe Abbildung 3.12).⁸⁶

Durch die Nutzung polymerer Werkstoffe ist zudem die Möglichkeit gegeben, formbare TEGs zu entwerfen, die bei Anwendungen auf einer gekrümmten oder flexiblen Topographie genutzt werden können.⁸⁷ Es sind Ansätze bekannt, bei denen Polymerfolien mit TEG-Strukturen bedruckt werden und anschließend formflexibel weiterverarbeitet werden, wie z.B. in Abbildung 3.13 zu sehen ist.^{16,17,88,89}

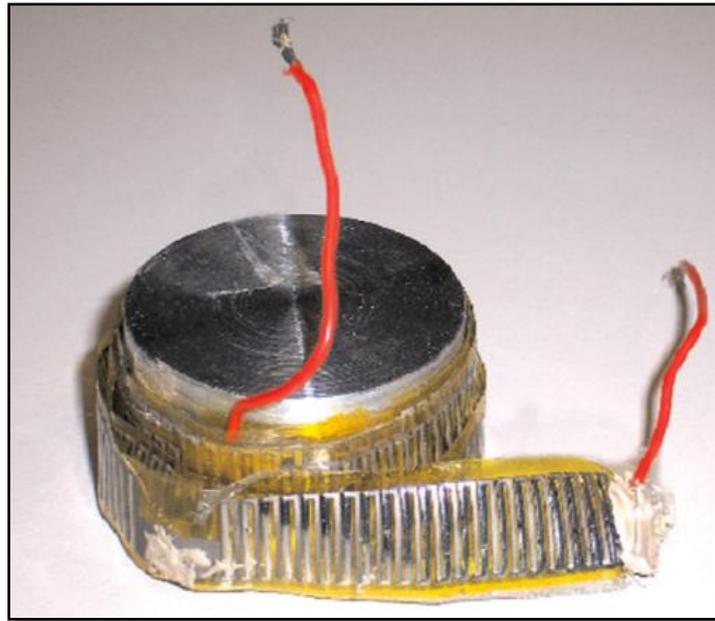


Abbildung 3.13: Darstellung eines, mit einer Mäanderstruktur beschichteten, Polymerbandes, was zu einem TEG aufgewickelt wurde (entnommen aus¹⁷).

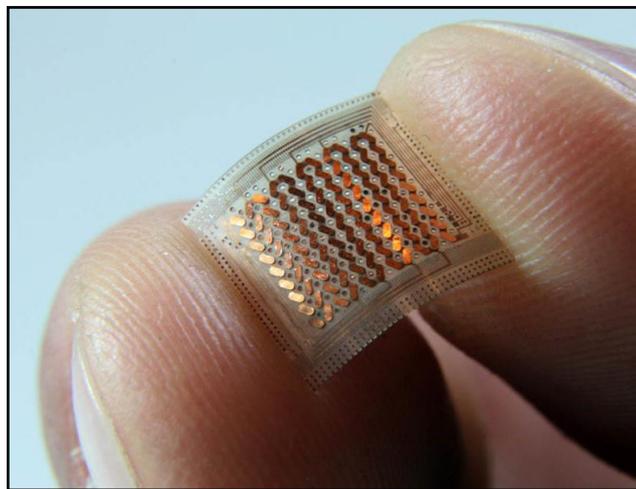


Abbildung 3.12: Darstellung eines formflexiblen TEGs. Das Substrat bildet dabei eine dünne Kunststoffolie (entnommen aus¹⁴¹).

3.5 Geeignete Werkstoffe für thermoelektrische Generatoren

Schwermetalllegierungen wie Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 sind aktuell als typische Materialien mit sehr guten thermoelektrischen Werten bei Raumtemperatur bekannt.¹⁶ Sehr viele Forschungsvorhaben basieren auf der Substitution solcher hochpreisiger und giftiger Thermoelektrika mit Skutteruditen,⁹⁰ Halb-Heusler-Verbindungen⁹¹ oder dotierten Metalloxiden wie TiO_2 ,⁹² SnO_2 ³¹ und SrTiO_3 .^{81,93} Aus der Polymerforschung ist bekannt, dass elektrisch leitfähige Polymere, wie Poly-3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT:PSS) oder Polyanilin (PANI) ebenso als thermoelektrische Materialien in Frage kommen.⁹⁴ Zudem gibt es bereits Ansätze, mit Kohlenstoffnanoröhrchen (CNTs) gefüllte Polymere für thermoelektrische Zwecke zu optimieren.^{95–97} Innerhalb dieser Arbeit wird insbesondere SnO_2 als thermoelektrisches Material genutzt, daher werden im Folgenden seine Eigenschaften und Einsatzbereiche zusammengefasst.

3.5.1 Zinndioxid

Zinndioxid (SnO_2), versetzt mit einem geeigneten Dotierstoff, wie Fluor (FTO), Indium (ITO) oder Antimon (ATO), stellt ein sehr gut leitfähiges Metalloxid dar, das gleichzeitig eine optische Transparenz in dünnen Schichten besitzt. Zudem befinden sich ATO- und FTO-Pigmente für funktionelle Verbundwerkstoffe im kommerziellen Einsatz und sind daher eingängig untersucht und gut verstanden.

Zinndioxid wird u.A. als transparente leitfähige Beschichtung (TCOs = Transparent Conducting Oxides) in elektronischen Anwendungen eingesetzt, bei denen eine Transparenz im sichtbaren Spektrum des Lichts gefordert wird, wie beispielsweise bei funktionalen LCD Bildschirmen.⁹⁸ Weitere TCO-Systeme sind z.B. Zinkoxid, Indium(III)oxid, Galliumoxid und Cadmiumoxid.⁹⁹ Als Dotierstoffe für Zinndioxid werden dabei Antimon (ATO), Indium (ITO) sowie Fluor (FTO) eingesetzt.^{100,101}

Des Weiteren findet es aufgrund der hohen Sensitivität seiner thermoelektrischen Eigenschaften gegenüber Gasen eine Anwendung in der Gassensorik.²⁰ Es werden dabei die elektrische Leitfähigkeit und der Seebeckkoeffizient durch die Wechselwirkung des Gases mit der Verarmungsrandschicht an der Oberfläche des SnO_2 verändert. Liegt eine poröse Schicht mit vielen Partikel- und Korngrenzen vor, sind die Verarmungsrandschichten die dominanten Einflussfaktoren auf die elektrische Leitfähigkeit und den Seebeckkoeffizienten. Somit können diese beiden Messwerte als gassensitive Signale genutzt werden.

In der Pigmentbranche werden Glimmerplättchen nasschemisch mit dotiertem Zinndioxid beschichtet, um in Dispersion mit einer polymeren Matrix leitfähige Lacke zu erzielen. Mit Variation der Dotierkonzentration sowie dem Dotierstoff können elektrische Leitfähigkeiten der Lacke zwischen $\sigma = 10^{-11}$ S/cm bis 10^{-2} S/cm erzeugt werden. Eine Anwendung im Bereich von $\sigma = 10^{-11}$ S/cm bis 10^{-8} S/cm ist der sogenannte Endenglimmschutz, der zur Potentialsteuerung in elektrisch rotierenden Maschinen ab einer Bemessungsspannung von größer 6 kV benötigt wird.⁴⁴ Leitfähigere Schichten (circa $\sigma \approx 10^{-4}$ S/cm) werden als antistatische und gleichzeitig helle Fußbodenbeläge zum Beispiel in Messehallen oder Elektroniklabors eingesetzt. Vorteil dieser SnO₂-basierenden Lacke ist eine breite optische Varianz im Vergleich zu herkömmlichen Antistatika aus Kohlenstoffpartikeln, die das anderweitige Einfärben des Verbundwerkstoffes unmöglich machen.

3.5.2 Polymere Werkstoffe

Kunststoffe können in drei Hauptgruppen unterteilt werden: Elastomere, Duromere und Thermoplaste. Sie sind sowohl durch ihre Verarbeitungseigenschaften als auch durch ihre mechanischen und thermischen Eigenschaften charakteristisch verschieden.¹⁰²

3.5.2.1 Thermoplaste

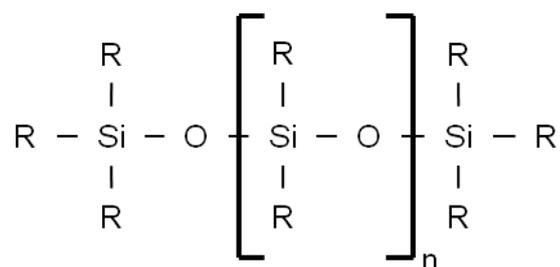
Thermoplaste bestehen aus langen Makromolekülen, die entweder linear oder verzweigt vorliegen. Es können ferner teilkristalline Thermoplaste wie z.B. Polypropylen und komplett amorphe Thermoplaste wie z.B. Polycarbonat unterschieden werden. Bei teilkristallinen Thermoplasten liegen unterhalb einer Kristallitschmelztemperatur Bereiche mit kristalliner Ordnung vor, die Sphärolithe. In den übrigen Bereichen sind die Molekülketten amorph vorliegend. Durch einen Temperatureintrag können alle Thermoplaste in einen hochviskosen und viskoelastischen Zustand überführt werden, in dem eine Füllstoffeinarbeitung und Formgebung geschehen kann.¹⁰² Amorphe Thermoplaste gehen oberhalb einer definierten Temperatur, der sogenannten Glasübergangstemperatur T_g von einem energieelastischen, spröden Zustand in einen entropieelastischen, gummielastischen Zustand über. Die Formgebung geschieht bei allen Thermoplasten, unter Temperatureintrag, meist durch Spritzguss oder Extrusion. Die Wahl der Verarbeitungsmethode und der Prozessparameter, wie die verschiedenen Prozess-temperaturen, Prozessdrücke und Geschwindigkeiten haben dabei großen Einfluss auf die späteren Eigenschaften des Verbundwerkstoffes.¹⁰³

3.5.2.2 Duromere

Duromere sind aus kurzkettigen Monomeren dreidimensional vernetzte Reaktionsprodukte. Ein Aufschmelzen des Materials durch Temperatureintrag ist nicht möglich, da es vorher zu einer Degradierung der Moleküle kommt und somit das Polymer zerstört wird. Eine spezielle Form der Duromere sind die Elastomere, wie zum Beispiel Silikonelastomere oder Kautschukelastomere. Elastomere sind durch eine geringere Netzwerkdicke gekennzeichnet, wodurch die Glasübergangstemperatur unterhalb der Raumtemperatur liegt und dadurch ein elastischer Körper entsteht.¹⁰² Während der Aushärtung von Duromeren ist eine chemische Anbindung zu gegebenenfalls vorhandenen Füllstoffpartikeln durch kovalente Bindungen möglich.¹⁰⁴ Die Vernetzung der Duroplaste geschieht entweder über einen Polykondensationsprozess, der zu Volumenschrumpf und Abspaltungsprodukten, wie z.B. Wasser führt oder durch einen Polyadditionsprozess, wodurch kaum Volumenschrumpf und keine Abspaltungsprodukte auftreten. Als typische Vertreter der Duromere können Epoxidharze und Polysiloxanharze genannt werden.

3.5.2.3 Polysiloxanharze

Polysiloxanharze (zum Beispiel Silikonharze) sind vernetzte Molekülgruppen deren Gerüst aus Silizium und Sauerstoff besteht. Die Seitengruppen bilden organische Reste, mithilfe derer die mechanischen, optischen und thermischen Eigenschaften der Polysiloxane eingestellt werden können. Gängige organische Seitengruppen sind dabei Methyl-, Vinyl-, Hydrid oder Phenylgruppen. Abbildung 3.14 zeigt die chemische Zusammensetzung eines allgemeinen Polysiloxans mit einem Si-O-Gerüst und organischen Seitengruppen.¹⁰⁵



R = Phenyl, Methyl, Vinyl, Hydrid

Abbildung 3.14: Darstellung eines Polysiloxans (wie zum Beispiel Silres® H62C der Wacker AG). Die thermische Härtung kann über eine platinkatalysierte Hydrosilylierung, wie sie in Standardliteratur der Polymer-Chemie nachgelesen werden kann, geschehen. (nach ¹⁰⁵)

Viele Polysiloxane werden aufgrund ihrer vorteilhaften Applikationsfreiheit als Vorstufe von keramischen Werkstoffen verwendet. Hierbei wird der Kunststoff genutzt, um als Matrix eines Verbundwerkstoffes für Füllstoffe wie z.B. Kohlenstoffvarianten oder Metalloxide die gewünschte Formgebung zu realisieren. In einem späteren Hochtemperaturverfahren werden die organischen Anteile durch Pyrolyse entfernt und es entsteht eine Keramik mit einem mechanisch stabilen Gefüge.^{106–110} Diese Pyrolyseprozesse wurden langjährig untersucht und sind Standardverfahren für die Herstellung technischer Keramiken.¹¹¹ So kann z.B. mithilfe eines Precursor-Verbundwerkstoffes aus einem Silikonharz und einem keramischen Füllstoff ein keramischer, elektrischer Widerstand gefertigt werden.¹¹²

Das in dieser Arbeit verwendete Silikonharz (Silres®H62C, Wacker AG) besteht aus linearen Polysiloxanketten mit unterschiedlichen organischen Seitengruppen, welche durch eine Hydrosilylierung, mit einem Platinkatalysator unter Temperatureinfluss, miteinander dreidimensional vernetzt werden können (siehe Tabelle 4.2). Eine kommerzielle Anwendung findet es zum Beispiel als Vergussmasse für elektrische Isolationsanwendungen^{113,114} und im Forschungsbereich als Matrix für technische Verbundwerkstoffe.^{106,112}

3.5.3 Herstellung von polymeren Verbundwerkstoffen

Durch die Einarbeitung elektrisch und thermisch leitfähiger Füllstoffpartikel in eine polymere Matrix kann ein Verbundwerkstoff mit höheren Leitfähigkeiten erzeugt werden. Eine Füllung von thermoplastischen Matrizen mit pulverförmigem Füllstoff geschieht im viskosen Zustand z.B. durch einen Knetprozess.¹⁰² Die Füllstoffeinarbeitung in eine duromere Matrix geschieht vor der Härtungsreaktion, d.h. im unvernetzten, fließfähigen Matrixzustand. Hierzu muss durch Scherkrafteinwirkung eine homogene Dispersion der Füllstoffpartikel sichergestellt werden. Durch Lösemittelzugabe kann die Viskosität der Matrix weiter gesenkt werden, wodurch Beschichtungsmethoden wie Sprühen, Rakeln oder Tauchbeschichtung zum Einsatz kommen können.⁴⁴

Unabhängig von der Einarbeitungsmethode in die polymere Matrix können Partikelanordnungen mit diskreten Partikeldurchmessern eine maximale Packungsdichte von $\Phi_{\max} \approx 64$ Vol.-% erreichen, was durch diverse Studien experimentell belegt ist und unter dem Begriff „random dense packing“ bekannt ist.^{115–118} Unter der Annahme einer breiten Partikelgrößenverteilung, anstatt eines diskreten Partikelradius, sowie gegebenenfalls multimodaler Verteilungen verschiebt sich dieser Maximalwert zu höheren

Volumenfüllgraden.^{55,119} Es konnte bereits gezeigt werden, dass als Konsequenz daraus in einem viskosen Matrixansatz mit bimodaler oder multimodaler Partikelgrößenverteilung eine niedrigere Viskosität auftritt als mit einer monomodalen Verteilung bei gleicher Füllstoffkonzentration.¹¹⁹

4 Experimentelles

4.1 Werkstoffkomponenten

Die drei folgenden Unterpunkte geben einen Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Materialien, deren Zusammensetzung und deren weitere Eigenschaften.

4.1.1 Thermoelektrische Füllstoffe

Eine Übersicht über alle verwendeten SnO₂-Füllstoffe ist in Tabelle 4.1 zu finden. Das Füllstoffmaterial liegt in Form von Partikeln (Partikeldurchmesser, $d_g = 50 \text{ nm bis } 100 \text{ }\mu\text{m}$) vor und kann im trockenen Zustand als Pulver bezeichnet werden. Es wurden zwei verschiedene Dotierungen verwendet, eine Antimondotierung mit Sn_{0,85}Sb_{0,15}O₂ sowie eine Fluordotierung mit SnO_{1,86}F_{0,14}.

Die Herstellungsrouten der Füllstoffmaterialien sind einerseits eine nasschemische Fällung (Sn_{0,85}Sb_{0,15}O₂) und andererseits eine Feststoffsynthese mit anschließender Mahlung durch eine Planetenkugelmühle (SnO_{1,86}F_{0,14}). An dieser Stelle sei auf die jeweilige Literatur zur Herstellung der Füllstoffpartikel verwiesen.^{120–122}

Unabhängig vom Material sind Partikeldurchmesser und Partikelform charakteristisch. Es wurden unter anderem Partikel untersucht, die im Folgenden als globulare Partikel bezeichnet werden und deren Form in erster Näherung kugelförmig ist. Eine statistische Abweichung der einzelnen Partikel von der Kugelform ist aufgrund der Herstellung unumgänglich. Darüber hinaus kommt es, bedingt durch den Herstellungsprozess der Partikel, zu Aggregationen von Primärpartikeln, was zu einem größeren Durchmesser und einer größeren Abweichung von der idealen Kugelform führt. Die angegebenen Partikeldurchmesser d_g sind als statistische Mittelwerte zu verstehen.

Durch die Zuhilfenahme von Trägerpartikel, wie zum Beispiel Glimmerplättchen, mit einem mittleren Durchmesser von $d_m = 7 \text{ }\mu\text{m}$ sowie einer mittleren Dicke von $t_m = 220 \text{ nm}$ konnten Füllstoffpartikel in Plättchenform verwendet werden. Auf der Oberfläche dieser Glimmerplättchen ist eine funktionelle, leitfähige Sn_{0,85}Sb_{0,15}O₂-Schicht mit der Schichtdicke $t_c = 25 \text{ nm}$ aufgebracht. Abbildung 4.1 zeigt schematisch den Aufbau eines beschichteten Glimmerplättchens sowie den eines globularen Partikels, der wiederum aus einem Agglomerat kleinerer Primärpartikel besteht.

Tabelle 4.1: Übersicht über die verwendeten SnO₂-Füllstoffe

Bezeichnung	Zusammensetzung	Partikelgeometrie	Trägermaterial	$\rho / \text{g/cm}^3$	Bemerkung
ATO _{korn}	Sn _{0,85} Sb _{0,15} O ₂	globular, $d_g = 1 \mu\text{m}$	keines	6,2-6,8 (~6,5)	kommerzielles Produkt: Merck Minatec® 230A-IR
ATO	Sn _{0,85} Sb _{0,15} O ₂	globular, $d_g = 1 \mu\text{m}$	keines	6,5	
ATO _{10µm}	Sn _{0,85} Sb _{0,15} O ₂	globular, $d_g = 10 \mu\text{m}$	keines	6,5	poröse Partikel
ATO _v	Sn _{0,85} Sb _{0,15} O ₂	globular, $d_g < 1 \mu\text{m}$	keines	6,5	
ATOPF	Sn _{0,85} Sb _{0,15} O ₂	globular, $d_g < 1 \mu\text{m}$ hoher Feinanteil	keines	6,5	poröse Partikel, hoher Feinanteil
ATOPI	Sn _{0,85} Sb _{0,15} O ₂	planar, $d_m = 7 \mu\text{m}$, $t_m = 220 \text{ nm}$, $t_c = 25 \text{ nm}$	Glimmer	3,5-3,7 (~3,6)	kommerzielles Produkt: Merck Minatec® 31 CM
FTO	SnO _{1,86} F _{0,14}	globular, $d_g = 20 \mu\text{m}$	keines	6,5	
FTO _v	SnO _{1,86} F _{0,14}	globular, $d_g > 100 \mu\text{m}$	keines	6,5	Partikelagglomerate aus FTO

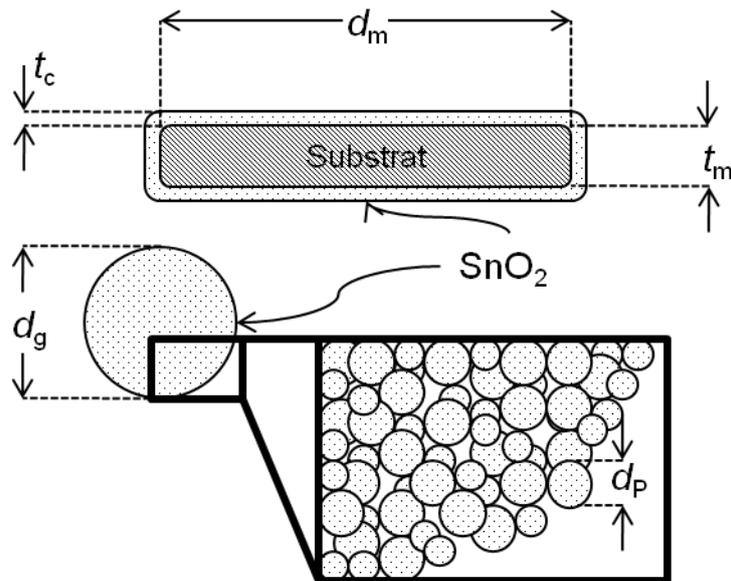


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung von trägerfreien (globularen) und trägerbasierenden (plättchenförmigen) Füllstoffpartikeln

4.1.2 Polymere Matrizen

Aufgabe der polymeren Komponente ist es, eine mechanisch stabilisierende Matrix zu bilden, in der die thermoelektrischen Füllstoffpartikel homogen dispergiert eingebettet sind.

Tabelle 4.2: Produkt- und Verarbeitungsparameter des eingesetzten Silikonharzes.¹¹³

Abkürzung	Silikon
Polymerbezeichnung	lineares Polysiloxan mit organischen, reaktiven Seitengruppen
Produktname	Silres® H62C
Lösemittel	Toluol
ρ / g/cm³	1,13
η / mPas	1000 @ 25°C 95 @ 80°C
T_{Einsatz} / °C	250
Härtungsparameter	10 K/Min bis 200°C, 12 h isotherm

Die polyadditionsvernetzenden Monomere des kommerziell verfügbaren Silikonharzes (Silres® H62C, Wacker AG) wurden als Duromer verwendet. Tabelle 4.2 zeigt die Produkt-

und Verarbeitungsparameter des Silikons. Es handelt sich dabei um ein relativ dünnflüssiges Silikon mit einer Viskosität von circa $\eta = 1000$ mPas bei Raumtemperatur. Die Härtung wurde gemäß den Parametern in Tabelle 4.2 durchgeführt. Ferner wurden verschiedenste kommerziell verfügbare thermoplastische Matrizen verwendet. Eine Übersicht über diese, inklusive deren Temperaturbeständigkeit, Verarbeitungsparameter und die kommerziellen Bezeichnungen, ist in Tabelle 4.3 gegeben. Alle thermoplastischen Matrizen wurden bei der angegebenen Trocknungstemperatur $T_{\text{Trocknung}}$ für mindestens 12 Stunden getrocknet. Bei der Verarbeitung wurden die Polymere auf die jeweils angegebene Verarbeitungstemperatur erhitzt, das Werkzeug (Spritzgussform) wurde auf die jeweilige Werkzeugtemperatur T_{Werkzeug} gebracht. Die Glasübergangstemperatur T_g , die Schmelztemperatur T_m sowie die maximale Einsatztemperatur T_{Einsatz} sind als Vergleichswerte der Polymere mit angegeben.

Tabelle 4.3: Übersicht über die verwendeten thermoplastischen Matrizen. Die Daten sind an ¹²³ angelehnt und den jeweiligen Produktinformationen des Herstellers, sowie der Standardliteratur entnommen.¹⁰²

Bezeichnung	Polymername	Produktname	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Einsatz}} / ^\circ\text{C}$	$\rho / \text{g/cm}^3$	$T_{\text{Verarbeitung}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Werkzeug}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Trocknung}} / ^\circ\text{C}$
PA 12	Polyamid 12	Atofina AMN03LD	45	175	110	1,015	180-220	60-80	80
PP COPO	Polypropylen	Moplen EP300H	< 10	160	100	0,91	200-240	40-80	-
PEEK	Polyetheretherketon	Victrix 150 Pf	140	345	>250	1,3	360-400	160-190	150
PPS	Polyphenylensulfid	Fortron 0205 P4	85	285	>150	1,35	300-340	120-150	120
PA COPO^a	PA-Schmelzkleber	Euremelt 3413	-35	(>160)	100	ca. 1,1	180-220	20-50	60
PC	Polycarbonat	Makrolon 2405	150		110	1,21	280	80	120
PSU	Polysulfon	Ultrason S 3010	190		150	1,24	330-390	120-160	140
PEI	Polyetherimid	Ultem 1000	220		180	1,27	350-400	130-170	150

^a PA COPO besitzt einen sehr geringen Anteil an kristallinen Bereichen (< 3 %) und wird daher in dieser Arbeit als amorph bezeichnet.

4.1.3 Lösemittel und Additive

Tabelle 4.4 gibt eine Übersicht über die verwendeten Lösemittel und Additive. Um die Viskosität der Silikon-Ansätze einstellen zu können, wurde Toluol zugegeben. Die zugegebene Menge war dabei so gewählt, dass ein rakelfähiges Gemisch entstand, jedoch keine Sedimentation der Füllstoffpartikel einsetzte. Zur Stabilisierung sehr niedrigviskoser Ansätze (Füllstoffgehalt bis $\Phi = 20$ Vol.-% in Kapitel 5.2.1) wurde maximal 1 Gew.-% pyrogene Kieselsäure $\text{Add}_{\text{Kieselsäure}}$ (HDK® H13L hydrophob, Wacker AG), verwendet. Als (Sinter-)Additiv wurde in Kapitel 5.4.3.4, das in Tabelle 4.4 beschriebene, Sn-Additiv Add_{Sn} verwendet. Die zugegebenen Mengen werden in Kapitel 5.4.3.4 beschrieben.

Tabelle 4.4: Übersicht über verwendete Additive und Lösemittel

Bezeichnung	Zusammensetzung	Zustandsform	Produktname	$\rho / \text{g/cm}^3$
Add_{Sn}	Sn	Nano-Pulver $d_g < 150\text{nm}$	Sigma Aldrich 576883	7,3
$\text{Add}_{\text{Kieselsäure}}$	Pyrogene Kieselsäure	Nano-Pulver	Wacker HDK® H13L	2,2
Toluol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	flüssig	J.T. Baker® Toluene	0,87

4.2 Herstellung von Verbundwerkstoffen

Für die Herstellung der Verbundwerkstoffe wurde zwischen der Rakeltechnik (Silikon mit Toluol), Spritzguss (Thermoplaste) oder Formpressen (Silikon ohne Toluol) gewählt. Die Proben mit dem additionsvernetzenden Silikonharz wurden im Anschluss gemäß der Herstellerangaben ausgehärtet (siehe Tabelle 4.2).

4.2.1 Ansatzpräparation für Rakelapplikation

Das jeweilige Füllstoffpulver wurde in einem Speedmixer (DAC 150 FVZ, Haunschild) bei 1500 U/Min 15 Sekunden lang mit dem Silikon vermischt. Bei Füllstoffen, die aus Mischungen mehrerer Ausgangspulver bestehen, wurden die Ausgangspulver im trockenen Zustand mit dem Speedmixer sowie im Wechsel per Hand gemischt, bis die Pulver optisch homogen waren. Unter dosierter Zugabe von Toluol wurde die Viskosität gerade so weit reduziert, dass die Mischung rakelfähig wurde, jedoch das Absetzverhalten der Füllstoffpartikeln in der applizierten Schicht minimiert wurde. Hierfür wurde bei geringen Füllstoffeinwaagen (bis 20 Vol.-%) pyrogene Kieselsäure (Add_{Kieselsäure}) als Additiv hinzugegeben um die Fließgrenze des Ansatzes zu erhöhen. Der Anteil Add_{Kieselsäure} ist dabei auf maximal 1 Gew.-% gesetzt worden, um die thermoelektrischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes nicht zu beeinflussen. Das tatsächliche Volumen des Lösemittels war für die spätere Messung der Prüfkörper belanglos, solange eine homogene und rissfreie Verbundwerkstoffschicht entstand, da immer die Trockenschichtdicke sowie ggf. die Dichte und Porosität gemessen wurde. Der Mischvorgang im Speedmixer wurde je nach Bedarf so oft wiederholt, bis eine optisch homogene Partikel-Matrix-Dispersion entstanden war.

4.2.2 Probenherstellung durch Rakelapplikation

Als Substrate wurden Glasplatten oder Trennfolien (Pacothane Release Film, Pacothane Technologies) zur späteren Abtrennung der ausgehärteten Schicht verwendet. Es wurde ein Lineartisch mit Kastenrakel (Coatmaster 509 MC, Erichsen) verwendet, die Höhe des Rakelspaltes konnte zwischen $h_R = 15 \mu\text{m}$ und $1000 \mu\text{m}$ durch verschiedene Kastenrakeln variiert werden. Die Breite des Rakelspalts war $b_R = 9 \text{ cm}$. Die Rakel-Geschwindigkeit konnte zwischen 5 mm/s und 25 mm/s variiert werden. Durch das Aufrakeln der Verbundwerkstoffschichten im Laborabzug mit der Absaugleistung von $480 - 1000 \text{ m}^3/\text{h}$ wurde das verwendete Lösemittel aus der Schicht verdunstet, wobei durch ein schnelles Trocknen der Schichten ein Absetzen der Füllstoffpartikel verhindert wurde. Durch

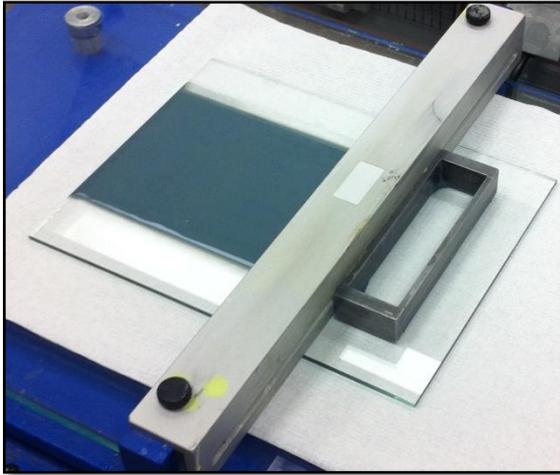


Abbildung 4.2: Applikation einer dünnen Verbundwerkstoffschicht mithilfe einer Kastenrakel

weiteres Auslagern der applizierten Schichten (24 Stunden lang im Laborabzug) konnte der Restlösemittelgehalt auf ein vernachlässigbares Maß weiter reduziert werden. Die Probeschichten konnten im Nachhinein für die jeweiligen Messungen zugeschnitten werden. Abbildung 4.2 zeigt die Rakel-Apparatur, sowie beispielhaft eine gerakelte Verbundwerkstoffschicht.

4.2.3 Verbundwerkstoffherstellung für Spritzguss

Alle verwendeten Thermoplaste mit den zugehörigen Materialeigenschaften und Verarbeitungsparametern sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Die Thermoplaste wurden vom Hersteller in Form von Granulat geliefert und vor der Verarbeitung mindestens 12 Stunden lang bei der jeweils in Tabelle 4.3 angegebenen Trocknungstemperatur getrocknet. Die Verbundwerkstoffherstellung wurde in einer Knetmaschine (Kneiter Typ 350 S, Brabender) vollzogen, die in der Knetkammer schematisch aus zwei ineinandergreifenden, gegenlaufenden Knetwerkzeugen bestand. Die Winkelgeschwindigkeit der Knetwerkzeuge konnte bis 120 U/min variiert werden, wobei das maximal erreichbare Drehmoment des Knetwerkzeuges durch Sicherungsbolzen auf 70 Nm begrenzt war. Die Knetkammer ist komplett isotherm beheizbar, sodass die jeweilige Verarbeitungstemperatur der Thermoplaste eingestellt werden konnte (siehe Tabelle 4.3). Beim Knetprozess wurde jeweils erst das gesamte thermoplastische Granulat eingefüllt und aufgeschmolzen. Im Anschluss wurde sukzessive das Füllstoffpulver hinzugegeben, bis entweder der gewünschte Volumenfüllgrad oder die maximale Viskosität (70 Nm Drehmoment der Schraubenschnecken) erreicht war. Nach einer Abkühlphase bis auf Raumtemperatur konnte der Verbundwerkstoff aus der Knetkammer gelöst werden und mit einer Mühle zu Granulat (Durchmesser 1 - 5 mm) weiterverarbeitet werden.

4.2.4 Probenherstellung durch Spritzguss

Der Spritzgussprozess wurde mit einer Kolbenspritzgussmaschine (Spritzgussmaschine C4a, Arburg Feingerätefabrik) durchgeführt. Das Verbundwerkstoff-Granulat wurde in

ausreichender Menge in den geheizten Hohlzylinder eingefüllt, wobei der Hohlzylinder isotherm auf die jeweilige Verarbeitungstemperatur der Thermoplaste erhitzt wurde (siehe Tabelle 4.3). Durch einen in den Hohlzylinder passenden Spritzkolben wurde die Spritzguss-Masse über eine Einspritzdüse in ein Zweiplattenwerkzeug gespritzt. Das Werkzeug wurde dabei zusätzlich erhitzt (siehe Tabelle 4.3), um mithilfe eines Nachdrucks den Volumenschumpf des Formteiles auszugleichen zu können.

Abbildung 4.3 a) zeigt die verwendete Spritzgussmaschine, Abbildung 4.3 b) einen durch Spritzguss hergestellten Probekörper. Als Passivform (Werkzeug) wurde eine Schulterstab-Form verwendet, die der in EN ISO 527-2:1996¹²⁴ verwendeten Form angelehnt war, wodurch Prüfkörper mit definierter Geometrie erzeugt werden konnten. Die resultierenden Probekörper mussten ausschließlich brauchbare Prüfkörper für Leitfähigkeits- und Seebeck-Messungen liefern, demnach war eine exakte Anlehnung an die Norm nicht notwendig. Der Schulterstab hat eine Gesamtlänge von $l = 50$ mm, eine Schulterbreite von $b = 8$ mm sowie eine Dicke von $d = 1,5$ mm. Die Stegbreite beträgt $b_s = 4$ mm und die Steglänge $l_s = 18$ mm. Aus dieser Form konnte jede erforderliche Probengeometrie dieser Arbeit durch Sägen gewonnen werden.

a)



b)



Abbildung 4.3: a) Kolbenspritzgussmaschine b) Spritzguss-Probekörper in Form eines Schulterstabes nach EN ISO 527-2:1996

4.2.5 Ansatzpräparation für Formpressen

Bei Formpresskörpern, die aus Mischungen mehrerer Ausgangspulver bestehen, wurden die Ausgangspulver im trockenen Zustand mit dem Speedmixer (DAC 150 FVZ,

Haunschild) sowie im Wechsel per Hand gemischt, bis die Pulver optisch homogen waren. Die Silikon-Matrix wurde mit dem Lösemittel Toluol gelöst und im Anschluss zusammen mit dem Pulver in Dispersion gebracht. Das Lösemittel wurde unter kontinuierlicher Durchmischung des Ansatzes im Abzug bei Raumtemperatur abgezogen, sodass keine Härtingsreaktion der polymeren Komponente einsetzte. Es entstand ein pressfähiges Pulver-Polymer-Gemisch.

4.2.6 Probenherstellung durch Formpressen

Es wurden zylinderförmige Probekörper mit einer hydraulischen Presse (Elektrohydraulische KBR Presse, Perkin-Elmer) hergestellt. Beim Pressvorgang wurde auf das Material zwischen zwei Edelstahlzylinder mit der Kreisfläche $A = 1,33 \text{ cm}^2$ innerhalb weniger Minuten sukzessive ein Druck von maximal $p_{\text{max}} = 75000 \text{ N/cm}^2$ angelegt. Durch eine angeschlossene Vakuumpumpe (DIVAC 1.2L, Leybold) wurde die überschüssige Luft aus den Kavitäten gepumpt. Der maximale Druck sowie das angelegte Vakuum wurden weitere 15 Minuten aufrechterhalten um dem Partikel-Agglomerat eine Relaxationszeit zu gewähren. Erfahrungsgemäß hat sich pro Pressvorgang eine Füllstoffeinwaage von ca. 1 g bewährt, sodass ein zylindrischer Formpresskörper mit der Höhe $h \approx 2 \text{ mm}$, sowie dem Radius $r = 6,5 \text{ mm}$ entstand. Die polymere Komponente wurde im Anschluss nach den in Tabelle 4.2 genannten Parametern gehärtet. Abbildung 4.4 a) zeigt die Pressvorrichtung mit angeschlossenen Vakuumschlauch, in Abbildung 4.4 b) ist ein Formpresskörper abgebildet.

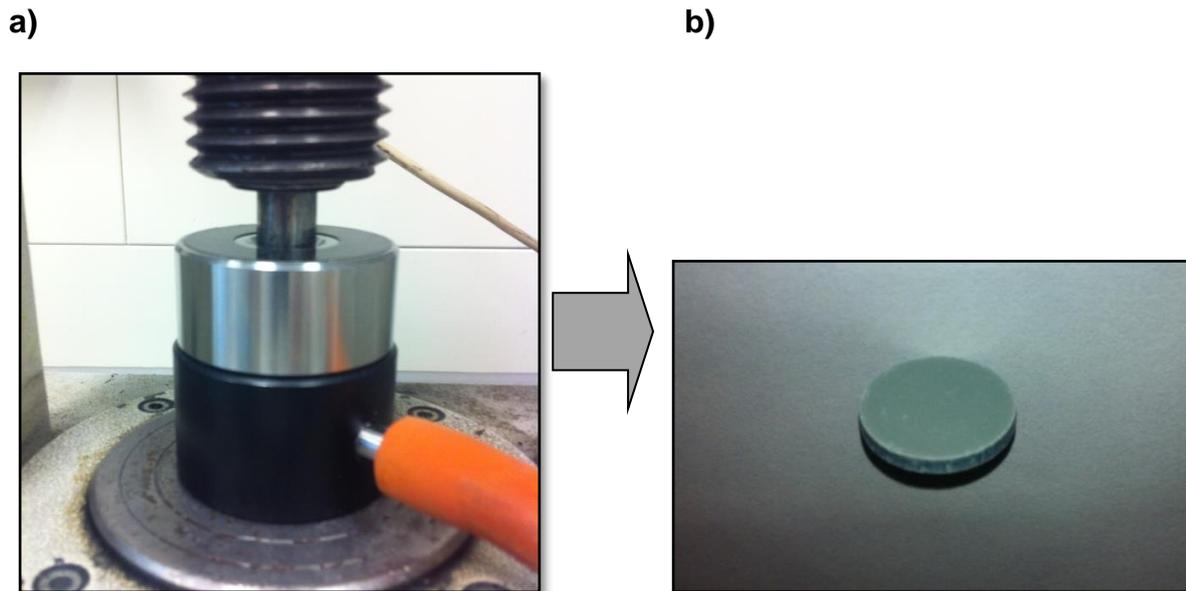


Abbildung 4.4: a) zylindrischer Presskolben mit Vakuumanschluss. b) zylindrischer Formpresskörper.

4.3 Allgemeine Werkstoff- und Probenanalyse

4.3.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde mit einer TGA Q500 von TA Instruments unter Luftatmosphäre mit einem Volumenstrom von (50 ml/min) durchgeführt. Die Messungen wurden in Aluminiumtiegel von Raumtemperatur bis maximal 500°C durchgeführt.

4.3.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Messungen der dynamischen Differenzkalorimetrie (Englisch: Dynamic Scanning Calorimetry = DSC) wurden mit einer DSC Q100 von TA Instruments durchgeführt. Die Messungen wurden mit einem Volumenstrom von (50 ml/min) unter Luftatmosphäre durchgeführt. Es wurden nicht-verschlossene Probentiegel aus Aluminium verwendet und von Raumtemperatur bis 500°C gemessen.

4.3.3 Thermomechanische Analyse (TMA)

Die thermomechanische Analyse von Verbundwerkstoffen wurde mit einer TMA Q400 von TA Instruments durchgeführt.

4.3.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die REM-Aufnahmen dieser Arbeit wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop S-4800 der Firma Hitachi durchgeführt. Bei ausgehärteten Verbundwerkstoffproben wurden Probenfragmente in der Größenordnung einiger Millimeter mit einer metallischen Schraube fixiert und gemessen. Reiner Pulverfüllstoff wurde auf eine leitfähige Graphit-Klebeschicht aufgebracht, um eine elektrische Aufladung der einzelnen Partikel zu verhindern.

4.3.5 Partikeloberflächenmessung (BET-Oberfläche)

Die BET Messungen wurden mit Mikrometrix ASAP 2420 durchgeführt. Durch die Adsorption von Stickstoff an der Partikeloberfläche und die dadurch entstehende Druckdifferenz zu einer Referenzkurve ist die BET Oberfläche der Partikel berechnet worden. Durch Hysterese-Effekte in der Druckverlaufskurve ist das Porenvolumen sowie die Porenweite bestimmt worden.

4.3.6 Dichte- und Porositätsbestimmung

Die Dichte von reinen Pulverfüllstoffen wurde mit einem Gaspyknometer (ACCU Pyc || 1340, Micromeritics) bei Raumtemperatur bestimmt. Durch die Füllung des abgeschlossenen Probenraumes mit dem Gas Helium kann eine Volumendifferenz ΔV zum bekannten Probenraumvolumen detektiert werden. Mit Kenntnis der Probeneinwaage kann über $\rho = \frac{m}{\Delta V}$ die Dichte des Pulvers bestimmt werden.

Die Bestimmung der Dichte ρ von Verbundwerkstoffen wurde nach dem Archimedischen Prinzip bestimmt. Hierfür wurde die Masse m des Probekörpers mit einer AG245 Präzisionswaage von Mettler Toledo bei Raumtemperatur gewogen und anschließend das Gewicht des Probekörpers unter Wasser m_W bestimmt. Mit Kenntnis der Dichte des Wassers bei Raumtemperatur ρ_W kann über $\rho = \frac{m}{m - m_W} \cdot \rho_W$ die Dichte des Prüflings bestimmt werden.

Die Porosität p des Probekörpers kann mithilfe der gemessenen Dichte ρ und der theoretischen Dichte ρ_0 über die folgende Gleichung in Prozent ermittelt werden:

$$p = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) \cdot 100 \% \quad (4.1)$$

4.4 Bestimmung der thermoelektrischen Messgrößen

4.4.1 Wärmeleitfähigkeit λ (LFA)

Die Temperaturleitfähigkeit $\alpha(T)$ der Proben wurde mithilfe der Laser Flash Analyse (LFA) bestimmt. Es wurde das Gerät LFA 447 Nano Flash der Firma Netzsch verwendet. Bei der notwendigen Probengeometrie handelte es sich um flache Proben (50 - 3000 μm Höhe), wobei der Querschnitt in Form und Größe variieren konnte. Es wurden zwei mitgelieferte Probenhalter für quadratische Proben verwendet, jeweils mit 8 mm und 10 mm Kantenlänge, sowie ein runder Probenhalter mit 12,7 mm Durchmesser. Die Probengeometrie hatte keinen Einfluss auf das Ergebnis, da vor der Messung die jeweilige Konfiguration gewählt werden konnte und somit das Ergebnis auf die Fläche normiert wurde. Falls nicht anders gekennzeichnet, sind die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt worden. Mit Kenntnis der Dichte $\rho(T)$ des Probekörpers sowie der Wärmekapazität bei konstantem Druck $c_p(T)$ errechnet sich die Wärmeleitfähigkeit nach Gleichung (3.14), wobei $c_p(T)$ über den temperaturabhängigen Wärmefluss in einer DSC Messung bestimmt worden ist.

Abbildung 4.5 oben) zeigt das Schema der verwendeten LFA Messung, Abbildung 4.5 unten) zeigt die folgende Probenpräparation als Schema. Für gerakelte Verbundwerkstoffe mit anisotropen Füllstoffen wurden die Probeschichten in ca. 80 kleine Streifen geschnitten, um einen Winkel von 90° gedreht und als Stapel zusammengeklebt. Als Klebstoff wurde ein 2-Komponenten Epoxidkleber UHU plus endfest 300 verwendet. Durch leichten Druck wurde ein signifikanter Klebespalt vermieden. Im Anschluss wurde die Ober- und Unterseite plan geschliffen sowie der Probekörper für den LFA Probenhalter (zum Beispiel 8 mal 8 mm^2) angepasst. Die Messgenauigkeit wird vom Hersteller mit 3% angegeben. Aufgrund der teilweise dünnen Geometrie der Probekörper wird die Messungenauigkeit der Wärmeleitfähigkeitsmessung mit $\Delta\lambda / \lambda = 5\%$ angenommen.

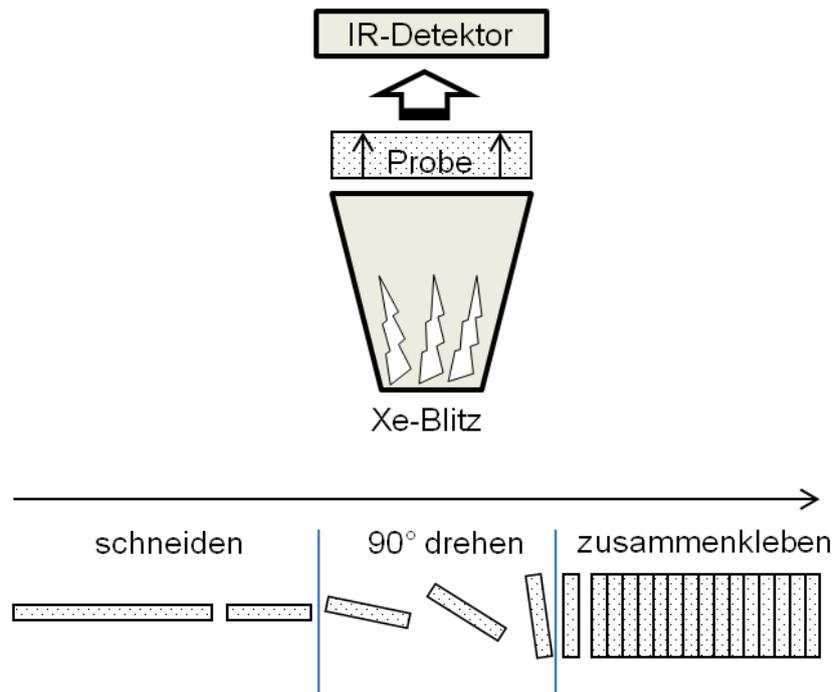


Abbildung 4.5: oben) Schema der verwendeten LFA Messung **unten)** Probenvorbereitung für anisotrope Schichten. Die Schicht wird in kleine Elemente geschnitten, die Einzelteile um 90° gedreht und wieder zu einem Probekörper verklebt und geschliffen.

4.4.2 Elektrische Leitfähigkeit σ

Die absoluten Widerstände der Proben, die in dieser Arbeit gemessen wurden, erstrecken sich über den Bereich von $R = 10^{-2} \Omega$ bis $10^{10} \Omega$. Demnach war es notwendig, entsprechend des Widerstandsbereiches, ein geeignetes Messgerät zu verwenden. Bis zu einem absoluten Widerstand von $R = 1 \Omega$ (Formpresskörper) wurde eine Vierleitermessung genutzt, mit einer Konstant-Stromquelle (EX 354RD Dual Power Supply, TT Instruments) in Verbindung mit einem Multimeter (MM 7-1, Benning). Bis zu einem Widerstand von $10^4 \Omega$ kam das Multimeter als Zweileitermessgerät zum Einsatz. Widerstände über $10^4 \Omega$ wurden mithilfe eines Widerstandsmessgerätes für hochohmige Proben (Megohmmeter, Sefelec) mit einer Feldstärke von 1 V/mm gemessen. Alle elektrischen Messungen wurden, falls nicht anders beschrieben, bei Raumtemperatur durchgeführt. Aus dem gemessenen Widerstand R wurde über

$$\sigma(T) = \frac{1}{R(T)} \cdot \frac{l}{A} = \frac{1}{R(T)} \cdot \frac{l}{h \cdot b} \quad (4.2)$$

die Leitfähigkeit σ des Probekörpers bestimmt, wobei l die Länge, h die Höhe, b die Breite sowie A die Fläche des Prüfkörpers sind. Aufgrund der Messungenauigkeiten für die Probekörpergeometrien, sowie aufgrund auftretender elektrischer Kontaktwiderstände wird

die Messungengenauigkeit für die elektrische Leitfähigkeitsmessungen mit $\Delta\sigma / \sigma = 5\%$ angenommen.

4.4.2.1 Pulverfüllstoff

Die elektrische Leitfähigkeit $\sigma(p)$ von reinem Pulverfüllstoff in Abhängigkeit vom angelegten Druck p wurde mit einem eigens gebauten Pulverstempel bestimmt. Abbildung 4.6 zeigt den schematischen Aufbau des Pulvermessaufbaus. Zwei Messingstempel, mit der Grundfläche von $A_{\text{Stempel}} = A_{\text{Pulver}} = 1 \text{ cm}^2$ sind in einem Polytetrafluorethylen (PTFE) Hohlzylinder geführt, dessen Innendurchmesser dem der Messingstempel angepasst ist. Zur Messung wurde der Pulverfüllstoff in den Hohlzylinder gefüllt, sodass unter Anlegen eines definierten Stempeldrucks p eine verdichtete Pulversäule mit der Höhe (Probenlänge) l entstanden ist. Die tatsächliche Pulverhöhe l wurde in Abhängigkeit von p gemessen. Die Messung des Widerstandes R erfolgte über die zwei mit dem Messgerät verbundenen Messingstempel. Über Gleichung (4.2) kann somit durch Kenntnis der Pulverfläche $A = 1 \text{ cm}^2$ und der Höhe (Probenlänge) l die elektrische Leitfähigkeit $\sigma(p)$ bestimmt werden.

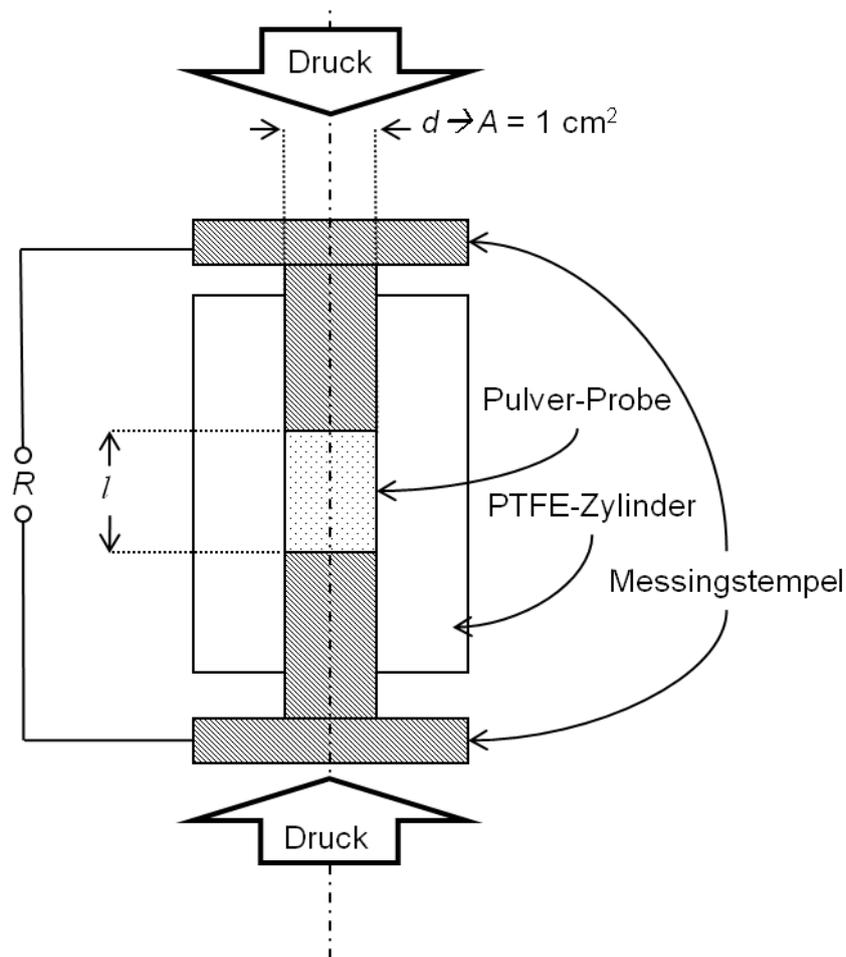


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung des Messaufbaus für die elektrische Leitfähigkeit des reinen Pulverfüllstoffes. Durch zwei Messingstempel wird die Pulversäule per Druck komprimiert und gemessen.

4.4.2.2 Formpresskörper

Formpresskörper, die gemäß Kapitel 4.2.6 hergestellt worden sind, wurden zur elektrischen Kontaktierung zwischen zwei PTFE Stempel geklebt. Abbildung 4.7 zeigt schematisch den Messaufbau. Als Klebstoff diente ein Silberleitlack (Ag Paste L204N, Ferro). An den zwei Klebflächen endeten jeweils zwei Kupferdrähte, die in die Silberschicht mit eingeklebt wurden. Der Widerstand wurde mithilfe der vier Kupferdrähte über eine Vierleitermessung, d.h. über den Quotienten des Spannungsabfalls und dem definierten Messstrom bestimmt. Die elektrische Leitfähigkeit wurde im Anschluss über die Gleichung (4.2) berechnet.

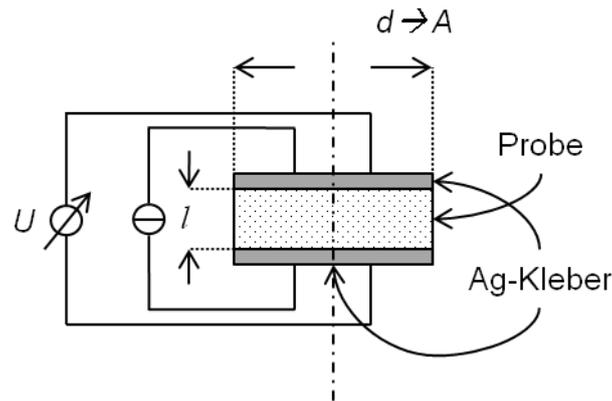


Abbildung 4.7: Aufbau für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Formpresskörpern mittels 4-Leitermessung. Die zylindrischen Probekörper werden stirnseitig flächig mit Silberleitlack beschichtet und jeweils zwei Kupferdrähte angeklebt.

4.4.2.3 Verbundwerkstoffe aus Raket- und Spritzgussverfahren

Dünne Verbundwerkstoffschichten, die wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben durch Rakelapplikation hergestellt worden sind, wurden gemäß der Skizze in Abbildung 4.8 a) an zwei Enden mit Silberlack beschichtet, wobei der Abstand der Silberlackschichten l sehr viel größer war, als die Höhe der Schicht h .

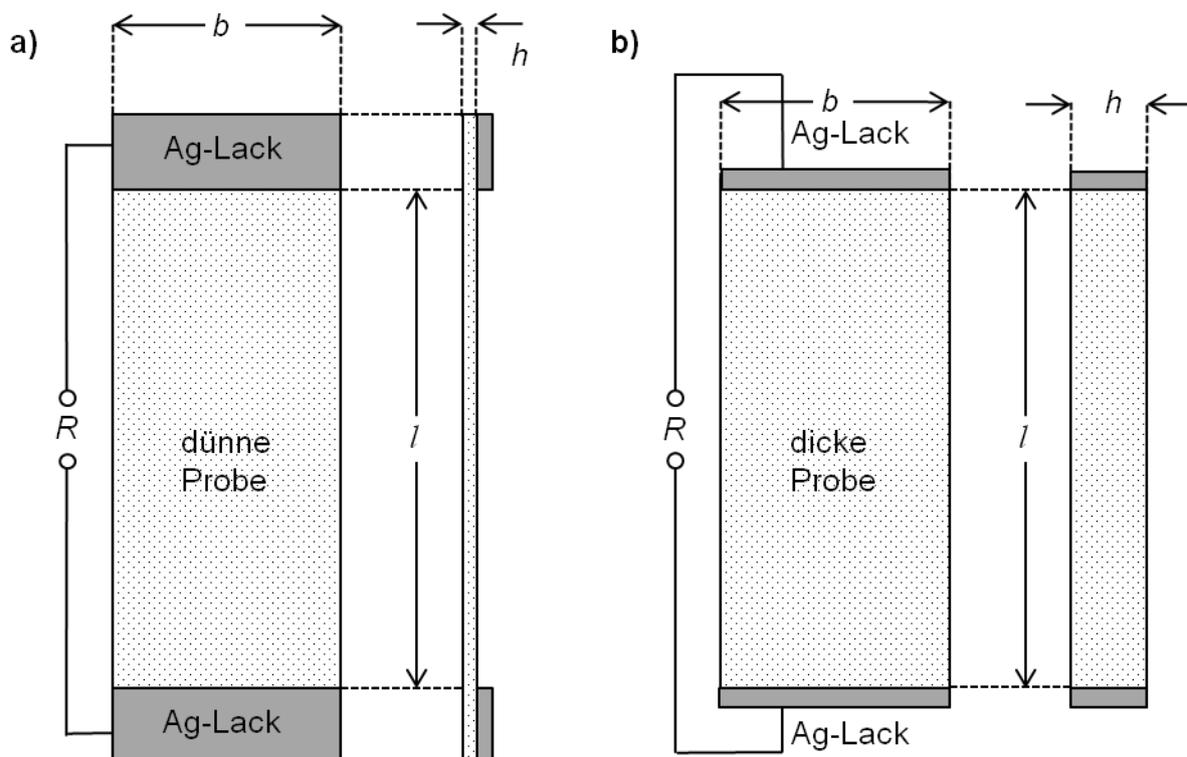


Abbildung 4.8: Schema der Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Verbundwerkstoffen aus jeweils zwei Perspektiven. **a)** Für dünne Proben ($l \gg h$) wird die Silberlack-Kontaktierung flächig auf die Probe aufgetragen. **b)** Für dicke Proben ist die Silberlack-Kontaktierung stirnseitig aufgetragen.

Für die Messung des Widerstandes wurden die Silberlackschichten entweder mit einem zusätzlichen Kupferklebeband oder direkt mit den Messspitzen des Messgerätes kontaktiert. Verbundwerkstoffe, die gemäß Kapitel 4.2.4 durch Spritzguss hergestellt worden sind, wurden in eine gut definierbare Geometrie gesägt (quader- oder zylinderförmig) und stirnseitig mit Silberlack beschichtet, wie Abbildung 4.8 b) schematisch darstellt.

4.4.3 Seebeckkoeffizient S

Zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Arbeit war dem Autor keine standardisierte Messmethode für den Seebeckkoeffizienten bekannt. Somit wurden zwei Messsysteme, eines für Pulverfüllstoffe und eines für Verbundwerkstoffe, entwickelt.

Für die Bestimmung aller Seebeckkoeffizienten S wurden die zwei Temperaturen an den Messing-Kontaktstellen zwischen Messaufbau und Probekörper, T_h und T_k , sowie die resultierende Seebeckspannung U_s gemessen (siehe z.B. Abbildung 4.9). Die warme Seite wurde mithilfe einer Heizplatte erhitzt, die kalte Seite verblieb dabei auf Raumtemperaturniveau. Während der passiven Abkühlrampe der heißen Seite speicherte das Messgerät Almemo 2890-9 alle 10 Sekunden T_h , T_k und U_s . Somit konnte über die Beziehung

$$S(T) = \frac{U_s}{T_h - T_k} \quad (4.3)$$

der Seebeckkoeffizient bei einer mittleren Temperatur $T = T_k + \frac{T_h - T_k}{2}$ bestimmt werden. Durch diese Berechnungsmethode wird der Seebeckkoeffizient im Temperaturintervall $T_h - T_k$ als konstant betrachtet, was bei kleinen Temperaturdifferenzen (circa $T_h - T_k < 20$ K) als Näherung gültig ist. Bei einer höheren Temperatur T_h auf der Warmseite muss gegebenenfalls die kalte Seite mit T_k aktiv geheizt werden, um $T_h - T_k < 20$ K zu gewährleisten. Für den Fall, dass S im gemessenen Bereich unabhängig von T_m ist, wäre der Betrag der Temperaturdifferenz frei wählbar. Der Seebeckkoeffizient der Messingkontaktierungen ist dabei vernachlässigt worden, was durch den geringen Betrag von $S_{\text{Messing}} = -0,49 \mu\text{V/K}$ bei $T = 300$ K bis $-0,13 \mu\text{V/K}$ bei 450 K gerechtfertigt ist.⁷² Die Messgenauigkeit der Seebeckmessungen ist unter anderem durch die thermischen Kontaktwiderstände der Probekörper zum Messgerät sowie durch Ungenauigkeit der Typ K Thermofühler bedingt. Letzterer ist mit $\pm 1\%$ vom Hersteller angegeben. Darüber hinaus muss davon ausgegangen werden, dass der Temperaturverlauf in der Probe nicht

ideal linear ist. Insgesamt wird daher eine Messungenauigkeit von $\Delta S / S = 10\%$ angenommen.

4.4.3.1 Pulverfüllstoff

Die Messung des Seebeckkoeffizienten eines Pulverfüllstoffes wurde auf Basis des in Kapitel 4.4.2.1 bereits beschriebenen Pulverstempels durchgeführt. Wie Abbildung 4.9 schematisch zeigt, sind für die Bestimmung des Seebeckkoeffizienten zwei Thermoelemente (Typ K) zentral und axial in eine Bohrung in den Messingstempeln eingeführt. Die Thermoelemente sind dabei ca. einen halben Millimeter hinter der Kontaktfläche zum Pulver mit wärmeleitfähigem Silikon eingeklebt. Der komplette Aufbau wurde auf einer Heizplatte positioniert, womit ein Temperaturgradient in der Pulverprobe erzeugt werden konnte. Der obere, kalte Stempel verblieb dabei auf Raumtemperaturniveau. Die absoluten Temperaturen konnten über die Thermoelemente gemessen werden. Während der Messung wurde das Pulver analog zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit mit einem definierten Druck p verdichtet.

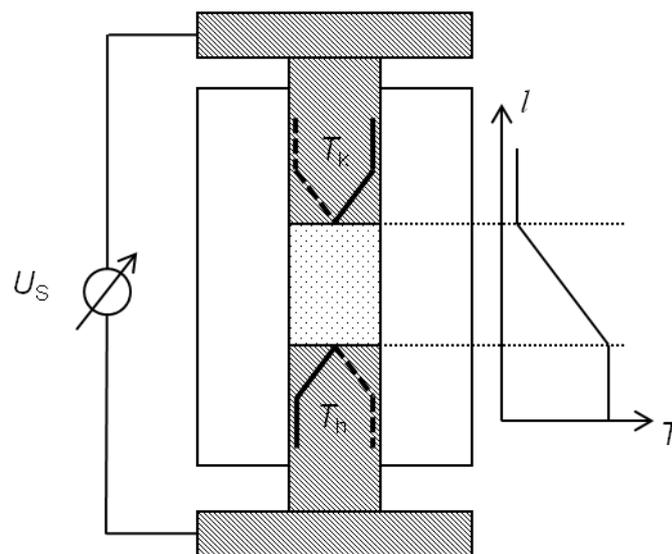


Abbildung 4.9: Schema der Messung des Seebeckkoeffizienten von reinem Füllstoff-Pulver. Der Pulverstempel aus Abbildung 4.6 ist mit jeweils einem Thermoelement (Typ K) an der Kontaktfläche zum Pulver versehen. Durch Aufheizen einer der beiden Messingelemente kann die Seebeckspannung U_s gemessen werden.

4.4.3.2 Verbundwerkschichten und Formpresskörper

Die Messung des Seebeckkoeffizienten von Verbundwerkstoffen verläuft analog zur Messung des reinen Pulvers. Abbildung 4.10 zeigt schematisch den dazugehörigen Messaufbau. Es handelt sich um zwei rechteckige Messingblöcke, die mit Kunststoffschienen versehen sind, sodass sie als variable Auflage für die Messproben

dienen. Der Abstand der beiden Messingblöcke kann zwischen einem Millimeter und einigen Zentimetern variiert werden. Einer der beiden Messingblöcke ist auf einer Heizplatte positioniert. Durch zwei Thermoelemente (Typ K) konnten direkt unter den Auflageflächen der Probe die Temperaturen und somit die Temperaturdifferenz der Probe gemessen werden. Die Probekörper wurden mit thermisch und elektrisch leitfähigen Silberleitlack (Ag Paste L204N, Ferro) auf die Messingblöcke geklebt.

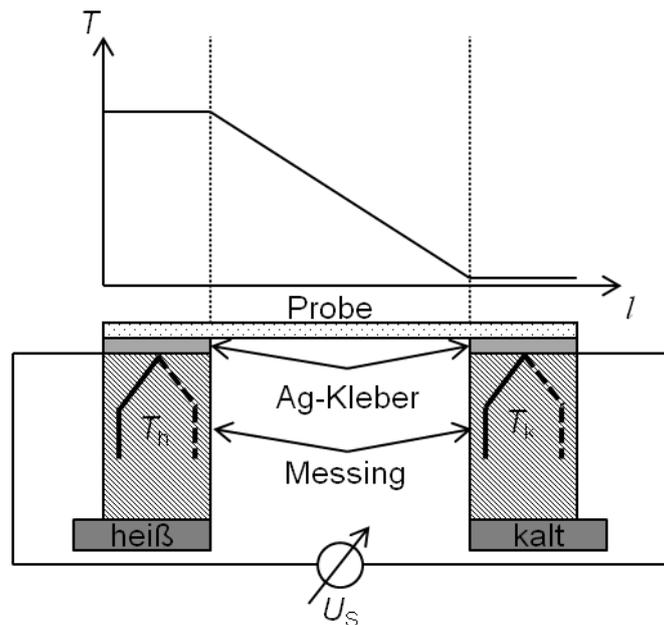


Abbildung 4.10: Schema der Messung des Seebeckkoeffizienten von Verbundwerkstoffen. Mit Silberlack werden die Proben auf einen beheizten und einen kalten Messingblock geklebt. Über Thermoelemente (Typ K) wird die Temperaturdifferenz direkt an den Kontaktstellen gemessen.

5 Entwicklung von thermoelektrischen Verbundwerkstoffen

Im Folgenden werden thermoelektrische Verbundwerkstoffe entwickelt und optimiert, die später in Kapitel 6.3 als Werkstoff für den neuartigen TEG genutzt werden.

5.1 Zinndioxid als thermoelektrischer Füllstoff

Als Basismaterial für die Verbundwerkstoffentwicklung wird n-halbleitendes SnO_2 verwendet, da es den in Kapitel 2 beschriebenen Anforderungen genügt. Zudem wird es bereits als Massenprodukt z.B. in der Pigmentindustrie für optische und funktionelle Anwendungen als Füllstoff von polymeren Verbundwerkstoffen verwendet. Die aus dieser Entwicklung gewonnenen Erkenntnisse werden in Kapitel 6.4 auf das p-leitende Ti_2O_3 übertragen.

5.1.1 Vergleich zwischen Vollmaterial und Pulverfüllstoff

Der Ansatz, eine polymere Matrix mit einem metalloxidischen Füllstoff zu versehen um einen thermoelektrischen Verbundwerkstoff zu erhalten, hat viele Vorteile, die bereits in den vorhergehenden Kapiteln eingehend diskutiert wurden. Allerdings sind die physikalischen Eigenschaften eines solchen Verbundwerkstoffes, der aus Partikeln im Mikrometermaßstab und einer Kunststoffmatrix besteht, durch eine Vielzahl an Grenzflächen dominiert. Wie Gleichung (3.26) beschreibt, setzt sich die thermoelektrische Gütezahl ZT aus der absoluten Temperatur T , dem Seebeckkoeffizienten S , der elektrischen Leitfähigkeit σ und der thermischen Leitfähigkeit λ zusammen.

Der Seebeckkoeffizient S ist nach Gleichung (3.25) eine Materialeigenschaft, die von der intrinsischen Struktur des Materials, d.h. von der Ladungsträgerdichte n aber nicht von der Ladungsträgerbeweglichkeit μ abhängt. Demnach sollte S nicht maßgeblich durch eine Änderung der Dimension von Vollmaterial zu mikroskaligen Partikeln beeinflusst werden. Eine Änderung von S ist allerdings nicht mehr auszuschließen, sobald die Partikelgrößen in einen nanoskaligen Maßstab übergehen, da somit das Verhältnis der Partikeloberfläche zum Partikelvolumen deutlich steigt und damit die Einflüsse der Oberflächenschichten relevant werden.

Die elektrische Leitfähigkeit σ wird durch den Einfluss der Partikelgrenzflächen im Vergleich zu einem Vollmaterial deutlich geringer, da durch die kleinen Berührungspunkte der Partikel große Engewiderstände existieren sowie durch die zwischenliegende elektrisch isolierende Matrix und durch die Verarmungsrandschichten der Partikel eine Vielzahl an

Coloumb-Barrieren aufgebaut werden. Da σ sehr sensibel auf Grenzflächen reagiert wird eine Reduktion um mehrere Dekaden erwartet. Hierbei handelt es sich nicht mehr um die „intrinsische“ Leitfähigkeit des Materials nach Gleichung (3.1), sondern um eine grenzflächendominierte effektive Leitfähigkeit σ_{effektiv} , die sich über die Gleichung (4.2) mit dem gemessenen Widerstand R der Probe berechnet. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird die gemessene, effektive Leitfähigkeit als elektrische Leitfähigkeit bezeichnet.

Die Wärmeleitfähigkeit $\lambda < 0,4 \text{ W/mK}^{55}$ von reinen Polymeren ist aufgrund der hauptsächlich amorphen Struktur am unteren Ende der Wärmeleitfähigkeitsskala von Festkörpern angesiedelt. Durch die Zugabe eines gut wärmeleitfähigen Füllstoffes wie SnO_2 ($\lambda_{\text{SnO}_2} = 25 - 40 \text{ W/mK}^{34,68}$) wird die Wärmeleitfähigkeit des Verbundwerkstoffes zwar höher, ist allerdings durch Phononenstreuung an den vorhandenen Grenzflächen dominiert und verbleibt demnach im unteren einstelligen Bereich $\lambda_{\text{Verbund}} \sim 1 \text{ W/mK}$. Die Wärmeleitfähigkeit einer reinen Pulverschüttung ohne mechanisch fixierende Matrix ist hierbei nochmals geringer, da die geometrischen Zwischenräume zwischen den Partikeln nicht mit einem Polymer, sondern mit wesentlich schlechter wärmeleitfähiger Luft gefüllt sind.³⁶

Im Folgenden werden die thermoelektrischen Parameter σ , λ , S und der daraus resultierende ZT -Wert des reinen $\text{Sn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_2$ -Füllstoffes ATO mit Literaturwerten von SnO_2 -Vollmaterial verglichen, um die o.g. Annahmen zu überprüfen.

Die elektrische Leitfähigkeit sowie der Seebeckkoeffizient des Füllstoffs ATO ist mit einer Dotierung von 15 mol-% Sb sowie einer geeigneten Temperaturnachbehandlung im Rahmen der Möglichkeiten im Vorfeld optimiert worden. Innerhalb der Klasse der SnO_2 -Pulverfüllstoffe zeigt dieser Füllstoff somit sehr gute thermoelektrische Eigenschaften, wohingegen noch eine deutliche Differenz, insbesondere der elektrischen Leitfähigkeit, zu vergleichbaren Vollmaterialien vorhanden ist. Dieser Füllstoff wird vorerst als Ausgangsmaterial für die Verbundwerkstoffentwicklung dienen. Er besitzt eine Partikelgröße von circa $d_g = 1 \mu\text{m}$. Die Kennwerte σ und S des Pulvers wurden im Pulverstempel bestimmt und die Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{ATO}} = \lambda_{\text{Verbund}} \approx 1 \text{ W/mK}$ wurde über ein mit SnO_2 Pulver gefülltes Polymer über das Lewis-Nielson-Modell abgeschätzt (vergleiche Abbildung 3.7).

Grundsätzlich werden maximale elektrische Leitfähigkeiten von dünnen, gesputterten ATO-Schichten erreicht und sind mit $\sigma_{\text{Schicht}} = 10^3 \text{ S/cm}$ sehr hoch im Vergleich zu

polykristallinen SnO₂-Sinterkörpern mit $\sigma_{\text{Sinter}} = 10^2 \text{ S/cm}$.^{31–33} Die elektrische Leitfähigkeit des Pulverfüllstoffes ATO ist dagegen $\sigma_{\text{ATO}} = 10^{-1} \text{ S/cm}$ und somit circa drei Dekaden kleiner als die der Referenz, was sich mit den ersten Abschätzung eines partikulären Systems deckt. Das Pulver wurde dabei mit einem Druck von 100 N/cm^2 im Pulverstempel gemessen. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass es sich um die effektive Leitfähigkeit des Materials handelt, die sich über den gemessenen Widerstand R nach Gleichung (4.2) berechnet. Die Seebeckkoeffizienten der sehr leitfähigen SnO₂-Schichten und -Sinterkörper liegen mit $S = -30 \text{ } \mu\text{V/K}$ bis $-50 \text{ } \mu\text{V/K}$ ³¹ im gleichen Bereich wie der Seebeckkoeffizient des ATO Füllstoffes mit $S_{\text{ATO}} = -31 \text{ } \mu\text{V/K}$. Die aus der Literatur bekannten Wärmeleitfähigkeiten von SnO₂ liegen deutlich oberhalb des abgeschätzten Wertes für polymere Verbundwerkstoffe mit ATO Füllstoff $\lambda_{\text{ATO}} = 1 \text{ W/mK}$.^{34,68}

Generell ist festzustellen, dass bei SnO₂-Schichten und -Sinterkörper mit höherer elektrischer Leitfähigkeit immer ein betragsmäßig kleinerer Seebeckkoeffizient vorliegt,³¹ was auch über den Zusammenhang zwischen der Ladungsträgerdichte und dem Seebeckkoeffizienten in Gleichung (3.25) erklärbar ist. Die Wärmeleitfähigkeit dieser Werkstoffe ist unter anderem von der Kristallinität abhängig, welche allerdings zudem Einfluss auf die effektive Ladungsträgermobilität und dadurch auf die effektive elektrische Leitfähigkeit nimmt. Somit geht eine Verkleinerung der Wärmeleitfähigkeit durch eine höhere Kristallinität mit einer Reduktion der effektiven elektrischen Leitfähigkeit einher. Resultierend kann kein eindeutiger ZT -Wert für polykristallines SnO₂ berechnet werden, es kann ausschließlich eine Abschätzung von ca. $ZT \approx 10^{-4}$ aufgrund der vorgenannten Werte für S , σ und λ genannt werden. Dieser Schätzwert liegt weitaus höher als der ZT -Wert des Pulverfüllstoffes ATO mit $ZT_{\text{ATO}} = 2,9 \times 10^{-6}$ und soll als Zielwert für die Werkstoffentwicklung angesehen werden. Ein bereits jetzt ersichtlicher Ansatzpunkt zur Erhöhung von ZT ist somit die Erhöhung der (effektiven) elektrischen Leitfähigkeit, was durch eine bessere Kompaktierung der Partikel oder durch eine Verbesserung der Partikelkontakte, wie z.B. durch eine Plättchenform, erreicht werden könnte.

Im folgenden Kapitel 5.1.2 werden somit die Auswirkungen der Packungsdichte ϕ von verschiedenen Pulverfüllstoffen auf σ , S und somit auf PF untersucht.

5.1.2 Einfluss der Packungsdichte auf die thermoelektrischen Eigenschaften

Zusätzlich zum Füllstoff ATO werden im Folgenden zwei weitere Sb-dotierte Zinnoxidfüllstoffe miteinander verglichen, welche die gleiche chemische Zusammensetzung aufweisen, sich aber in der Geometrie der Partikel unterscheiden. In Tabelle 4.1 finden sich die Spezifikationen der Partikel.

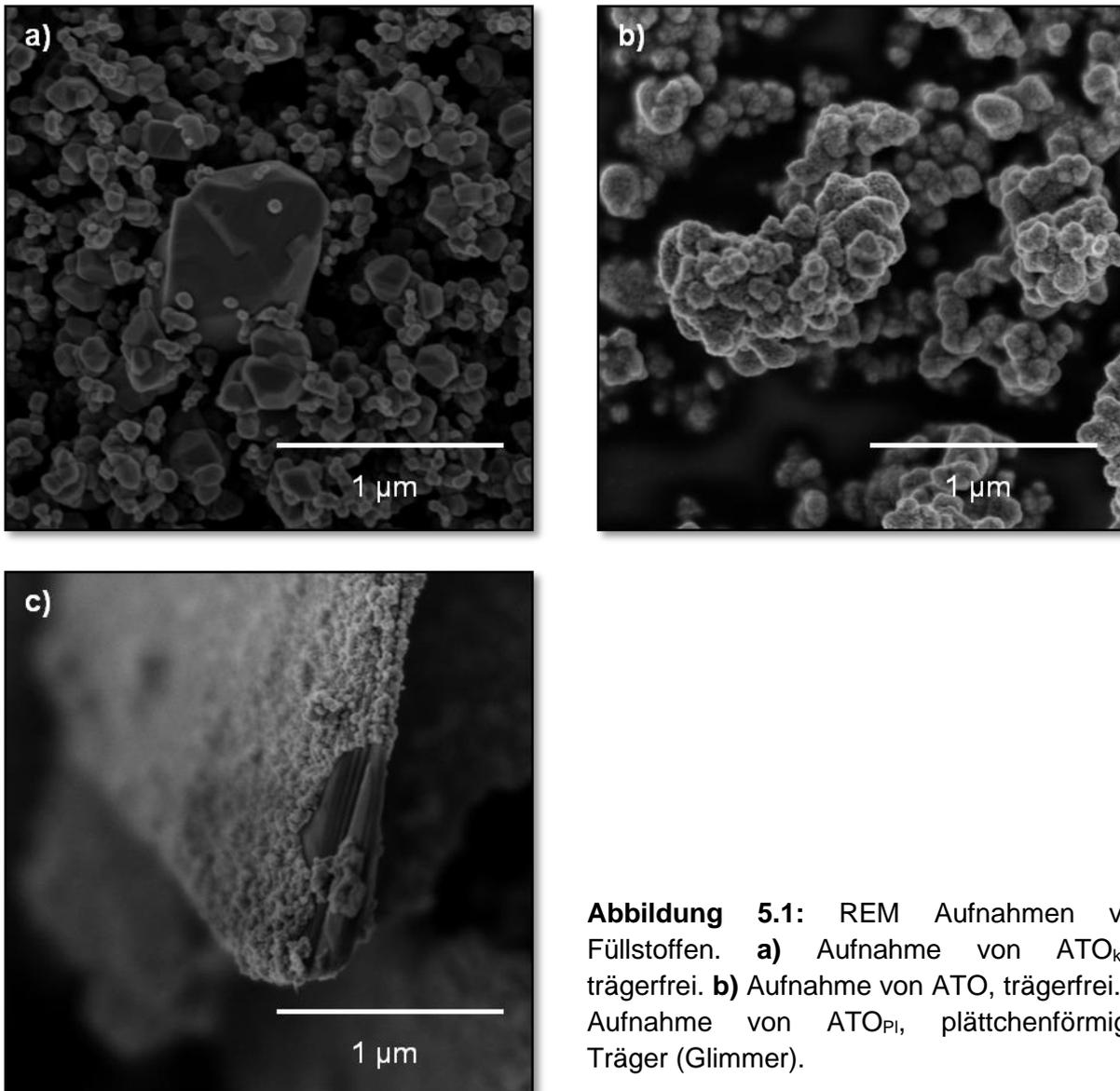


Abbildung 5.1: REM Aufnahmen von Füllstoffen. **a)** Aufnahme von ATO_{kom} , trägerfrei. **b)** Aufnahme von ATO, trägerfrei. **c)** Aufnahme von ATO_{Pl} , plättchenförmiger Träger (Glimmer).

Abbildung 5.1 zeigt jeweils eine REM-Aufnahme der drei Füllstoffe. ATO_{kom} ist ein kommerzieller Füllstoff der Firma Merck KGaA, der somit in großem Maßstab zur Verfügung steht und in Kapitel 5.3.1 zu Vergleichszwecken und Kapitel 5.4.3 zum Einsatz kommt. Der ebenso kommerzielle Füllstoff ATO_{Pl} besteht aus Glimmerplättchen mit den Abmessungen $d_g = 7 \mu\text{m}$ und $h_g = 220 \text{ nm}$, die mit einer $\text{Sn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_2$ Schicht der Dicke $h_c = 25 \text{ nm}$ nasschemisch beschichtet sind. Ein möglicher Vorteil von plättchenförmigen

Füllstoffen gegenüber globularen Füllstoffen sind größere Partikelkontaktflächen, die kleinere Engewiderstände zwischen den Partikeln hervorrufen könnten. Verbundwerkstoffe auf Basis dieser Partikel werden in Kapitel 5.2.2 näher untersucht. ATO_{kom} besteht aus Primärpartikeln mit Partikeldurchmessern d_p zwischen etwa 25 nm und 2 μm , wobei fest verbackene Agglomerate der nanoskaligen Partikel in der Größenordnung $d_g = 0,5 - 5 \mu\text{m}$ vorliegen. ATO besteht aus Primärpartikeln mit $d_p < 50 \text{ nm}$, die allerdings komplett zu Partikeln mit $d_g = 1 \mu\text{m}$ agglomeriert sind und somit als $d_g = 1 \mu\text{m}$ Partikel behandelt werden.

Abbildung 5.2 a) zeigt die elektrische Leitfähigkeit σ und die Packungsdichte Φ von ATO_{kom} , gemessen im Pulverstempel bei angelegten Drücken zwischen $p = 0 \text{ N/cm}^2$ und $p = 10000 \text{ N/cm}^2$. Die Packungsdichte wurde hierbei als Quotient der Schüttdichte $\rho_{\text{Schütt}} = \frac{m_{\text{ges}}}{V_{\text{ges}}}$ und der materialspezifischen Dichte $\rho_{\text{ATO}_{\text{kom}}} = 6,5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ berechnet: $\Phi = 100 \cdot \frac{\rho_{\text{Schütt}}}{\rho_{\text{ATO}_{\text{kom}}}}$. Als weiterer Datenpunkt ist bei $p = 75000 \text{ N/cm}^2$ σ und Φ eines Formpresskörpers aus reinem ATO_{kom} eingezeichnet. $\log(\sigma)$ und Φ haben einen ähnlichen Verlauf, wonach beide Werte mit zunehmenden Druck von $p = 0 \text{ N/cm}^2$ bis $p = 1000 \text{ N/cm}^2$ auf $\sigma_{1000\text{N/cm}^2} = 0,7 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ und $\Phi_{1000\text{N/cm}^2} = 35 \text{ Vol.-%}$ ansteigen.

Im weiteren Verlauf kommt es bis $p = 5000 \text{ N/cm}^2$ noch zu einer Erhöhung auf $\sigma_{5000\text{N/cm}^2} = 1,2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ und $\Phi_{5000\text{N/cm}^2} = 50 \text{ Vol.-%}$, darüber hinaus zu einer Sättigung der elektrischen Leitfähigkeit, wobei die Packungsdichte flach weiter auf $\Phi_{10000\text{N/cm}^2} = 60 \text{ Vol.-%}$ ansteigt. Die Werte des Formpresskörpers aus reinem ATO_{kom} bei $p = 75000 \text{ N/cm}^2$ ergeben $\sigma_{75000\text{N/cm}^2} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ und $\Phi_{75000\text{N/cm}^2} = 63 \text{ Vol.-%}$, sind also nur noch geringfügig höher.

Abbildung 5.2 b) zeigt analog die gleichen Messungen für den Füllstoff ATO. Auffällig ist die Sättigung der elektrischen Leitfähigkeit bei $p = 75000 \text{ N/cm}^2$ mit $\sigma_{75000\text{N/cm}^2} = 1,7 \text{ S/cm}$, d.h. 2 Dekaden höher als ATO_{kom} . Die gesättigte Packungsdichte ist mit $\Phi_{75000\text{N/cm}^2} = 61 \text{ Vol.-%}$ ähnlich der von ATO_{kom} . Ein direkter Vergleich der Füllstoffe in Abbildung 5.2 c) verdeutlicht, dass der plättchenförmige Füllstoff ATO_{PI} wesentlich weniger leitfähig ist als der globulare Füllstoff ATO.

Die gemessenen Seebeckkoeffizienten sind nicht druckabhängig und sowohl für alle Drücke als auch für die Formpresskörper der jeweiligen Füllstoffe gleich. Sie liegen bei $S_{\text{ATO}} = -31 \mu\text{V/K}$, $S_{\text{ATOPL}} = -37 \mu\text{V/K}$ und $S_{\text{ATOKOM}} = -85 \mu\text{V/K}$.

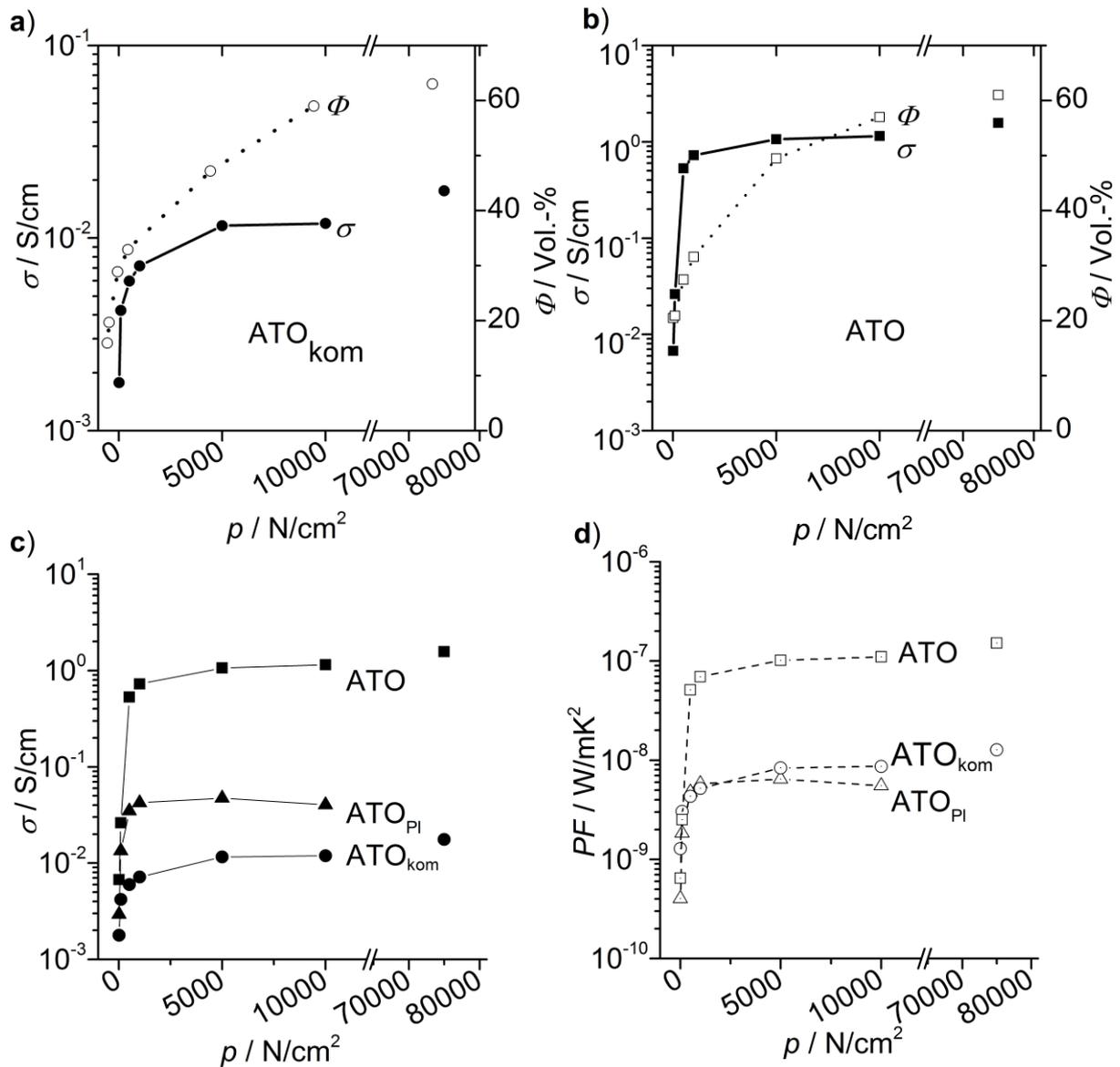


Abbildung 5.2: a) Elektrische Leitfähigkeit σ und Packungsdichte Φ von reinem ATO_{kom} Füllstoff in Abhängigkeit des Druckes p . b) Elektrische Leitfähigkeit σ und Packungsdichte Φ von reinem ATO Füllstoff in Abhängigkeit des Druckes p . c) Vergleich von $\sigma(p)$ der pulverförmigen Füllstoffe ATO, ATO_{kom} und ATO_{PI} . d) Vergleich von $PF(p)$ der pulverförmigen Füllstoffe ATO, ATO_{kom} und ATO_{PI} .

Durch diese Messungen wird ersichtlich, dass sich $\sigma(\Phi)$ um mehrere Dekaden durch Erhöhung der Packungsdichte erhöht, wobei bei hohen Packungsdichten ab ca. $\Phi = 40 - 50$ Vol.-% eine Sättigung eintritt. Durch das Pressen von Formkörpern der reinen Pulverfüllstoffe wurde eine maximale Packungsdichte von $\Phi_{\text{max}} = 61-63$ Vol.-% gefunden, die mit der, aus der Literatur bekannten, maximalen experimentellen Packungsdichte „random dense packing“ von $\Phi_{\text{rdp}} = 63,9$ Vol.-% im Einklang steht.^{55,119}

Nachdem sich keine Änderung des Seebeckkoeffizienten in Abhängigkeit der Packungsdichte feststellen lässt, zeigt der Powerfaktor PF in Abbildung 5.2 d) der einzelnen Füllstoffe den gleichen Verlauf wie die elektrische Leitfähigkeit, wobei sich bei ATO_{PI} und ATO_{kom} , aufgrund des hohen Seebeckkoeffizienten von ATO_{kom} ähnliche Sättigungswerte ergeben. Durch Formpressen, ohne Zugabe einer elektrisch isolierenden Matrix, ergibt sich bei globularen Füllstoffen (ATO) ohne Trägermaterial aufgrund der maximalen elektrischen Leitfähigkeit der höchste Powerfaktor PF , der durch den jeweiligen Füllstoff erreicht werden kann. Die Packungsdichte ϕ des reinen Füllstoffes kann im Verbund mit einer polymeren Matrix als Volumenfüllgrad ϕ des Füllstoffes angesehen werden und muss somit maximiert werden um PF im Verbundwerkstoff zu maximieren.

Die Wärmeleitfähigkeit λ muss im Verbundwerkstoff zusätzlich betrachtet werden, um $ZT(\phi)$ als letztendlich maßgebende Gütezahl bestimmen zu können. Nachdem die elektrisch isolierende Matrix einen zusätzlich negativen Einfluss auf die Partikelübergangswiderstände haben könnte, ist es sinnvoll einen plättchenförmigen Füllstoff, wie z.B. ATO_{PI} für den Verbundwerkstoff in Erwägung zu ziehen. Dieser könnte mit geeigneter Verarbeitung ausgerichtet werden und so die Anzahl und die Größe der Partikelübergangswiderstände minimieren und somit in Summe zu einer höheren Gesamtleitfähigkeit des Verbundwerkstoffes führen.

5.2 Optimierung des TE-Füllstoffes im Polymer bei lösemittelbehafteter Verarbeitung

Im Folgenden wird auf Basis der Erkenntnisse aus Kapitel 5.1.2 der Füllstoff und ZT im Verbundwerkstoff optimiert. Dabei wird der Volumenfüllgrad Φ , die Partikelform und die Partikelgröße variiert und es werden geeignete Mischungen untersucht.

5.2.1 Variation des Volumenfüllgrades

Abbildung 5.3 zeigt die gemessenen Werte von Verbundwerkstoffschichten, die gemäß Kapitel 4.2.2 mit der Rakeltechnik erzeugt wurden. Die verwendete polymere Matrix ist das Silikon (siehe Tabelle 4.2), das verwendete Lösemittel zur Einstellung der Viskosität ist Toluol und der verwendete Füllstoff ist ATO. Gemessen wurde $\sigma(\Phi)$, $\lambda(\Phi)$, $S(\Phi)$ und die Porosität $p(\Phi)$ bei Füllstoff Volumenfüllgraden von $\Phi = 15, 20, 25, 30, 40$ und 50 Vol.-%. Es ist zu erkennen, dass die elektrische Leitfähigkeit zwischen $\Phi = 15$ Vol.-% und $\Phi = 20$ Vol.-% sprunghaft von $3,2 \times 10^{-10}$ S/cm auf $4,8 \times 10^{-2}$ S/cm ansteigt und bei $\Phi = 25$ Vol.-% mit $3,3 \times 10^{-1}$ S/cm ihr Maximum findet. Im weiteren Verlauf nimmt sie über $\Phi = 30$ Vol.-% mit $3,0 \times 10^{-1}$ S/cm bis zu $\Phi = 50$ Vol.-% mit $3,7 \times 10^{-2}$ S/cm wieder um knapp eine Dekade ab.

Die Wärmeleitfähigkeit λ steigt im gleichen Bereich von $0,34$ W/mK bei $\Phi = 15$ Vol.-% auf $0,6$ W/mK bei $\Phi = 25$ Vol.-% auf den doppelten Wert an und fällt im weiteren Verlauf bis $\Phi = 50$ Vol.-% wieder auf $0,45$ W/mK ab. Der Seebeckkoeffizient ist für $\Phi = 15$ Vol.-% nicht messbar, für alle weiteren ergibt sich ein nahezu identischer Seebeckkoeffizient von $S = -30$ μ V/K. Die Porosität ist für geringe Füllstoffeinwaagen bis $\Phi = 25$ Vol.-% null. Ab $\Phi = 30$ Vol.-% kommt es bis $\Phi = 50$ Vol.-% zu einem stetigen Anstieg der Porosität von 15 Vol.-% bis 41 Vol.-%. Der ZT -Wert wurde auf Basis der Gleichung (3.26) aus den gemessenen Werten berechnet. Für $\Phi = 15$ Vol.-% wurde $S = -30$ μ V/K angenommen, da er für alle restlichen Proben konstant bei diesem Wert liegt.

Der ZT -Wert zeigt zwischen $\Phi = 15$ Vol.-% und $\Phi = 20$ Vol.-% einen sprunghaften Anstieg von $2,9 \times 10^{-14}$ auf $3,6 \times 10^{-6}$. Nach einem weiteren langsamen Anstieg bis $\Phi = 30$ Vol.-% findet sich ein Maximum mit $1,9 \times 10^{-5}$. Im weiteren Verlauf nimmt ZT bis $\Phi = 50$ Vol.-% wieder um knapp eine Dekade ab.

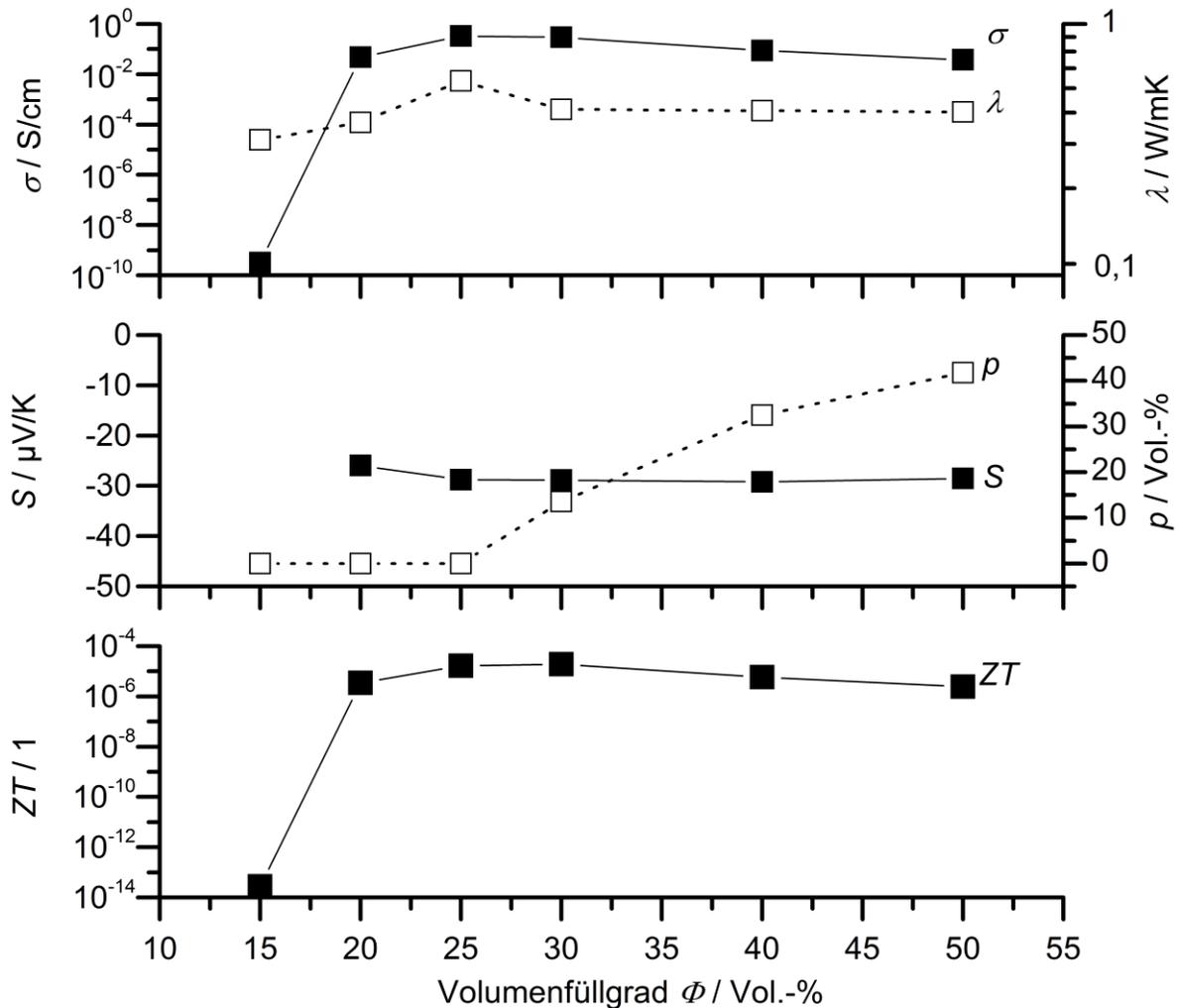


Abbildung 5.3: Gemessene thermoelektrische Parameter σ , λ , S und ZT sowie die Porosität p von Verbundwerkstoffen aus dem Füllstoff ATO und der Silikonmatrix. Variiert wurde der Volumenfüllgrad des Füllstoffes von $\Phi = 15$ Vol.-% bis 50 Vol.-%.

Der Verlauf von $ZT(\Phi)$ ist offenbar eng mit dem Verlauf von $\sigma(\Phi)$ verknüpft, da hier die größten Unterschiede über mehrere Dekaden vorliegen. Somit ist $\sigma(\Phi)$ der dominierende Faktor für die Gütezahl. Oberhalb der Perkolationschwelle im Bereich von $\Phi = 20$ Vol.-% wäre weiterhin eine leichte Erhöhung von $\sigma(\Phi)$ zu erwarten, was allerdings nicht eintritt. Sowohl der Abfall von σ als auch der Abfall von λ korrelieren mit dem Anstieg der Porosität, was aber im Endeffekt zum Abfall von ZT mit zunehmender Porosität p führt. Unterhalb eines Volumenfüllgrades $\Phi = 20$ Vol.-% ist der Seebeckkoeffizient nicht messbar was vermutlich auf den hohen Innenwiderstand der Probekörper zurückzuführen ist. Dieses Phänomen wurde bereits häufiger in früheren Arbeiten beobachtet.^{80,125} Der Seebeckkoeffizient ist somit erst ab $\Phi = 20$ Vol.-% messbar und liegt hier unabhängig vom

Volumenfüllgrad konstant bei $S = -30 \mu\text{V}/\text{K}$. Dieser Wert ist dem Ergebnis des reinen Pulvers aus Kapitel 5.1.2 sehr ähnlich. Diese Tatsache geht konform mit den Erkenntnissen aus früheren Arbeiten, wonach die Probengeometrie keinen Einfluss auf S nimmt.^{20,94} Es wird bei der Messung des Seebeckkoeffizienten ausschließlich eine Spannungsdifferenz gemessen, die durch einen definierten Temperaturgradienten erzeugt wird und unabhängig vom Leiterquerschnitt ist. Durch die Variation des Füllgrads im Polymer wird im Grunde genommen die Netzwerkdicke und somit die effektive Leiterquerschnittsfläche des Verbundwerkstoffes verändert. Die Ladungsträgerdichte n wird hierdurch nicht beeinflusst, wodurch S konstant bleibt.

Grundsätzlich ist die sehr geringe Wärmeleitfähigkeit der Verbundwerkstoffe von unter $0,6 \text{ W}/\text{mK}$ positiv erwähnenswert, wohingegen die elektrische Leitfähigkeit von maximal $3,3 \times 10^{-1} \text{ S}/\text{cm}$ als mäßig bezeichnet werden muss. Plättchenförmige Partikel könnten aufgrund ihrer größeren Oberflächen und damit ihrer größeren Kontaktflächen vorteilhaft für die elektrische Verbindung der einzelnen Partikel sein. Im Folgenden werden daher die thermoelektrischen Eigenschaften von Mischungen des trägerlosen, globularen Füllstoffes (ATO) und des trägerbehafteten, plättchenförmigen Füllstoffes (ATO_{PI}) bei verschiedenen Volumenfüllgraden in Silikon untersucht.

5.2.2 Vergleich von trägerfreien und trägerhaltigen Füllstoffen

Abbildung 5.4 zeigt zwei schematische Darstellungen von Partikelnetzwerken die jeweils elektrisch serielle Schaltungen bilden. Dabei werden globulare, trägerlose Partikel (wie z.B. ATO) und plättchenförmige, trägerbasierende Partikel (wie z.B. ATO_{PI}) gegenübergestellt. Ein Träger, wie in diesem Fall Glimmer, ist notwendig um einen plättchenförmigen Charakter der Partikel zu erzeugen. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 5.5 verdeutlichen zudem die Größenverhältnisse der Partikelsorten, sowie das Vorhandensein des Glimmers als Trägersubstrat.

Die schematische Darstellung in Abbildung 5.4 verdeutlicht, dass trägerlose Partikel den Vorteil eines niedrigen intrinsischen Widerstandes besitzen, wohingegen die Kontaktpunkte zwischen globularen Partikeln sehr klein sind, bei ideal kugelförmigen Partikeln sogar punktförmig. Damit sind die Kontaktwiderstand zwischen den Partikeln sehr groß. Glimmerbasierende Partikel wie ATO_{PF} tragen ein elektrisch isolierendes Material in sich, was zu einem vergleichsweise hohen intrinsischen Widerstand des

gesamten Partikels führt. Der plättchenförmige Charakter des Glimmers allerdings führt zu wesentlich größeren Kontaktflächen zwischen den einzelnen Partikeln, wodurch sich vergleichsweise kleine Engwiderstände und somit Kontaktwiderstände ergeben. Durch die verarbeitungsbedingte Ausrichtung der plättchenförmigen Partikel im Verbundwerkstoff (wie z.B. durch Rakeln) kommt es zusätzlich zu einer Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit im Vergleich zu globularen Partikeln. In der bevorzugten Richtung sind dabei weniger Kontaktwiderstände aufgrund der großen lateralen Ausdehnung der Partikel vorhanden.

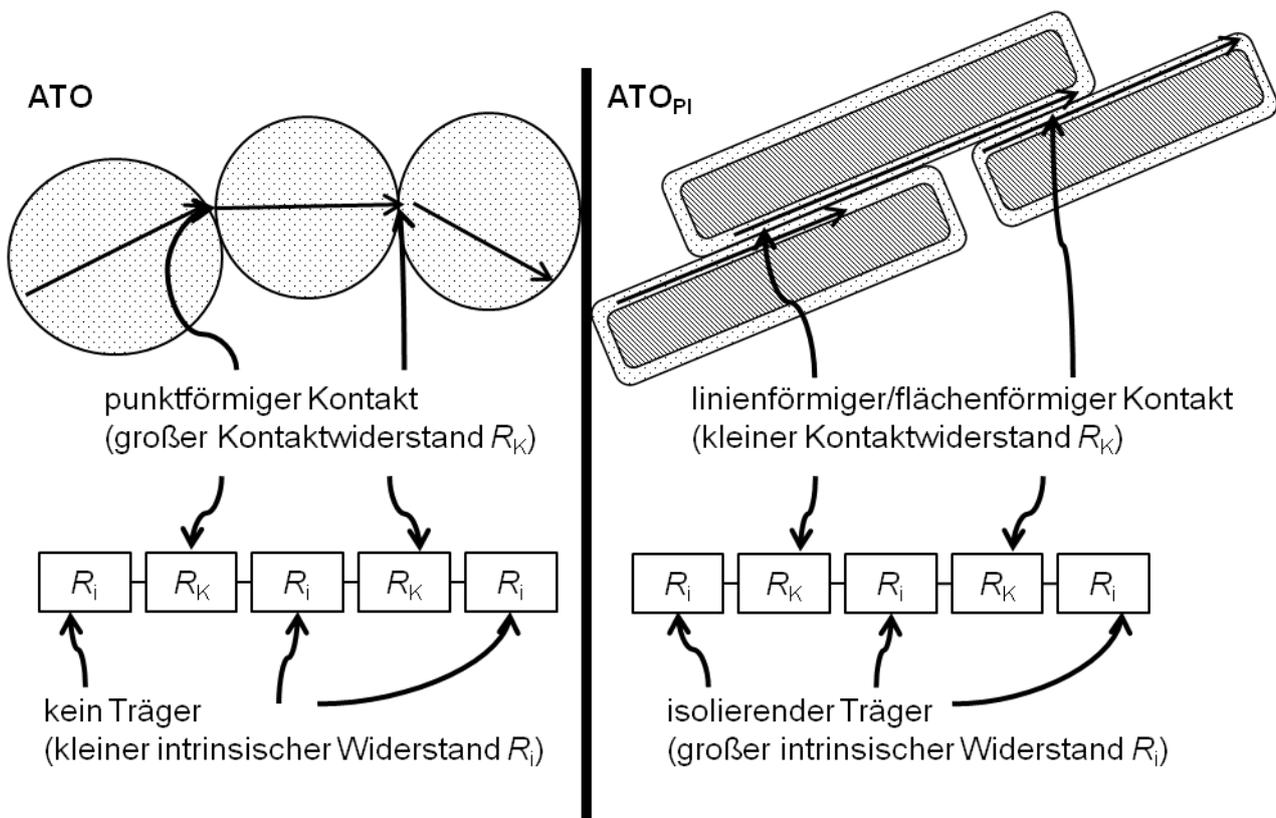


Abbildung 5.4: Schematische Gegenüberstellung von globularen Partikeln (ATO) mit großen Kontaktwiderständen R_K (punktförmige Partikelkontakte), aber kleinen Innenwiderständen R_i (kein isolierendes Substrat) sowie substrathaltigen, plättchenförmigen Partikeln (ATO_{PI}) mit kleineren Kontaktwiderständen (linien-/flächenförmige Partikelkontakte) aber großen Innenwiderständen (isolierender Glimmer). Die elektrischen Ersatzschaltbilder zeigen eine serielle Schaltung als vereinfachte Darstellung eines dreidimensionalen elektrischen Partikelnetzwerkes.

Das tatsächliche Partikelnetzwerk im Verbundwerkstoff ist eine Mischung aus parallel und seriell geschalteten Kontaktwiderständen und intrinsischen Widerständen der Partikel selbst. Es werden nun Verbundwerkstoffe bestehend aus beiden Partikelsorten und Mischungen daraus gegenübergestellt und die thermoelektrischen Parameter und die

Porositäten verglichen. Dabei wird vorerst der Volumenfüllgrad $\Phi = 30$ Vol.-% betrachtet, da hier ein maximaler ZT mit globularen Partikeln (ATO) gefunden wurde.

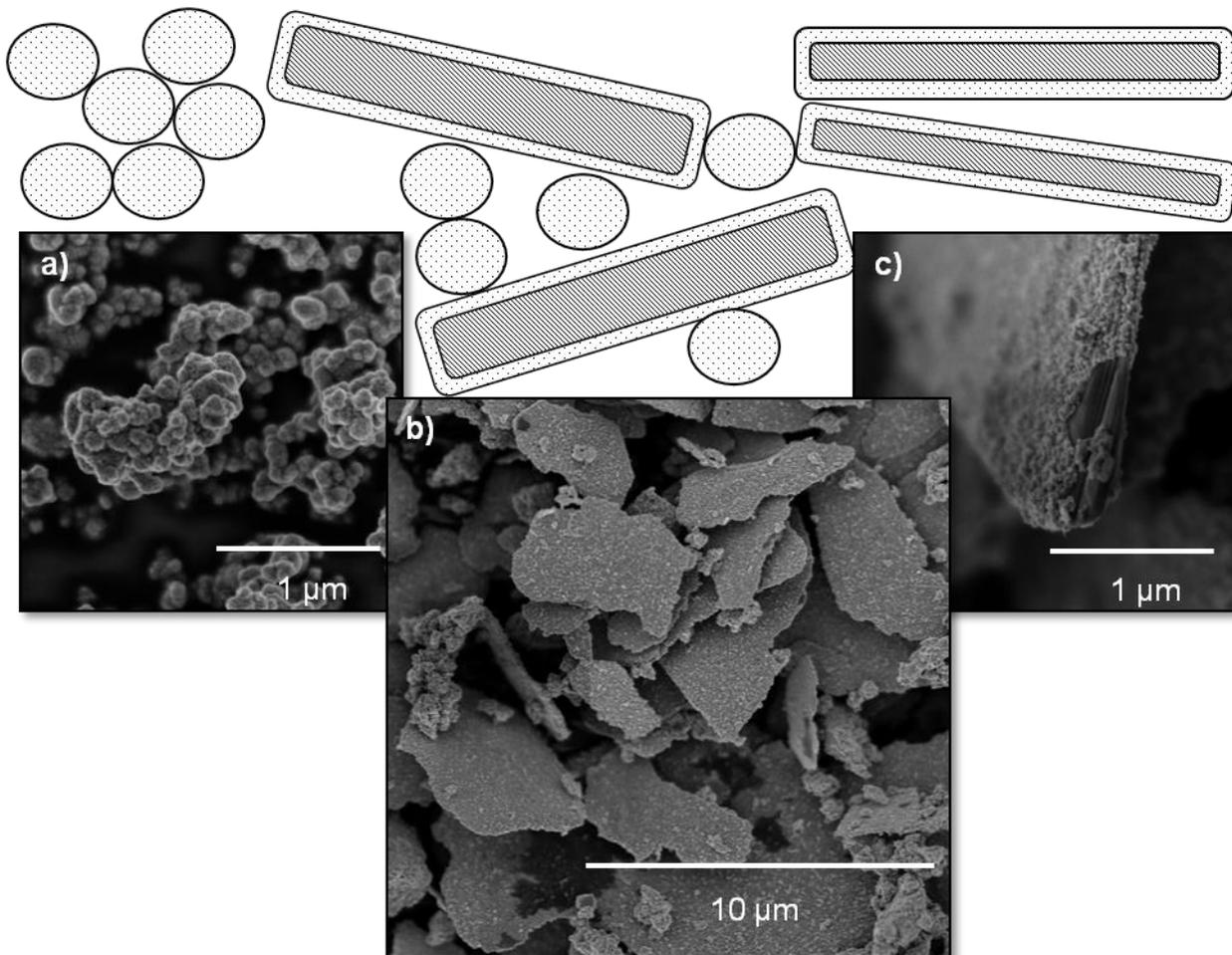


Abbildung 5.5: REM Aufnahmen von trägerlosen, globularen Partikeln (ATO, **a**) in Gegenüberstellung zu trägerbasierenden, plättchenförmigen Partikeln (ATO_{PI} , **c**) sowie eine Mischung aus beiden Partikelformen (ATO und ATO_{PI} , **b**).

Im Folgenden wird zusätzlich zum Volumenfüllgrad Φ der Index i verwendet, um den Volumenanteil globularer Partikel (ATO) am Füllstoffvolumen zu definieren: z.B. $\sigma_i(\Phi)$. Diese Bezeichnungen werden für analog für S , λ und p verwendet. Alle Probekörper wurden mit der Silikonmatrix sowie, falls aufgrund der zu hohen Viskosität notwendig, mit dem Lösemittel Toluol angefertigt. Um die Ausrichtung der plättchenförmigen Komponente sicherzustellen, wurden die Verbundwerkstoffschichten aufgerakelt, wodurch ein anisotroper Werkstoff entstanden ist. Alle Messungen wurden in Rakelrichtung, d.h. in Vorzugsrichtung des Verbundwerkstoffes durchgeführt.

Abbildung 5.6 zeigt die Parameter σ , S , λ und p beispielhaft bei $\Phi = 30$ Vol.-%. Die Werte für reine globulare Partikel $\sigma_{100}(\Phi = 30)$, $S_{100}(\Phi = 30)$, $\lambda_{100}(\Phi = 30)$ und $p_{100}(\Phi = 30)$ sind

bereits aus Kapitel 5.2.1, Abbildung 5.3 bekannt und diskutiert worden. Die elektrische Leitfähigkeit fällt mit zunehmendem Anteil plättchenförmiger Partikel von $\sigma_{100}(\Phi = 30) = 3,0 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ über $\sigma_{50}(\Phi = 30) = 1,3 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ zu $\sigma_0(\Phi = 30) = 2,8 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ um über eine Dekade ab. Die Wärmeleitfähigkeit hingegen nimmt von $\lambda_{100}(\Phi = 30) = 0,48 \text{ W/mK}$ bis $\lambda_{50}(\Phi = 30) = 0,61 \text{ W/mK}$ um 27% zu, wohingegen bis $\lambda_0(\Phi = 30) = 0,56 \text{ W/mK}$ wieder ein leichter Rückgang vorliegt, sodass die Wärmeleitfähigkeit bei einer 50:50 Partikelmischung maximal ist. Der Betrag des Seebeckkoeffizienten nimmt von reinen globularen Partikeln mit $S_{100}(\Phi = 30) = -31 \mu\text{V/K}$ bis zu einer 50:50 Mischung $S_{50}(\Phi = 30) = -37 \mu\text{V/K}$ leicht zu, wohingegen er für höhere Volumenanteile von plättchenförmigen Partikeln $S_0(\Phi = 30) = -38 \mu\text{V/K}$ nahezu konstant bleibt. Aufgrund der Messgenauigkeit von $\Delta S / S = 10 \%$ werden die Unterschiede der Seebeckkoeffizienten als nicht signifikant bewertet. Die Porosität liegt kontinuierlich unter $\rho_i(\Phi = 30) < 15 \text{ Vol.-%}$.

Der resultierende ZT -Wert nimmt von reinen globularen Partikeln $ZT_{100}(\Phi = 30) = 1,9 \times 10^{-5}$ über eine 50:50 Mischung mit $ZT_{50}(\Phi = 30) = 9,2 \times 10^{-6}$ bis hin zu reinen plättchenförmigen Partikeln $ZT_0(\Phi = 30) = 2,4 \times 10^{-6}$ signifikant um knapp eine Dekade ab. Der deutliche Zusammenhang zwischen σ und ZT ist nicht verwunderlich, da bei der elektrischen Leitfähigkeit die größten Veränderungen (um ca. eine Dekade) gemessen wurden und im Vergleich dazu die anderen Parameter die in ZT eingehen (siehe Gleichung (3.26)) nur um einige Prozent schwanken.

Um eine allumfassende Aussage über die Eigenschaften der plättchenförmigen Partikel (ATO_{PI}) treffen zu können, wurden die bisherigen Partikelmischungen bei verschiedenen Füllgraden untersucht. Eine Übersicht über alle angefertigten Probekörper, sowie die jeweils gemessenen und bestimmten Parameter gibt Tabelle 5.1.

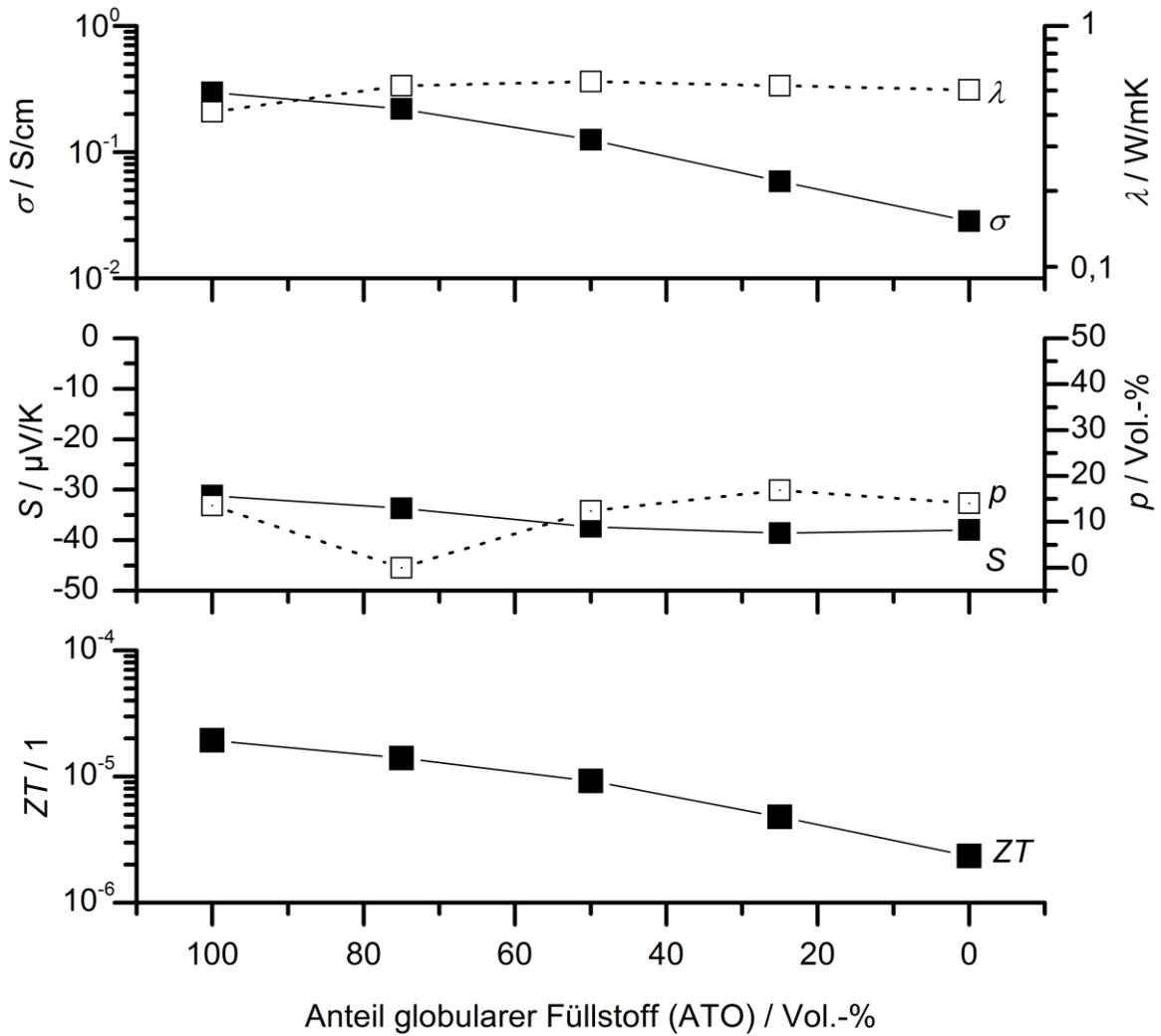


Abbildung 5.6: Gemessene thermoelektrische Parameter σ , λ , S und ZT sowie die Porosität p von Verbundwerkstoffen aus Mischungen des Füllstoffes ATO und ATO_{PI} bei $\phi = 30$ Vol.-% in Silikon. Variiert wurde die Füllstoffmischung volumetrisch in 25 Vol.-% Schritten.

Tabelle 5.1: Übersichtstabelle über die gemessenen Parameter σ , λ , S und ρ der jeweiligen Füllstoffmischungen zwischen ATO und ATO_{PI} bei verschiedenen Füllstoffkonzentrationen Φ in Silikon. Die Füllstoffkonzentration wurde von $\Phi = 15$ Vol.-% bis $\Phi = 50$ Vol.-% variiert, die Füllstoffmischungen sind in 25 Vol.-% Schritten variiert worden. Ein kompletter Datensatz ist jeweils für rein globularen Füllstoff (100% ATO) und für alle Füllstoffmischungen bei $\Phi = 30$ Vol.-% aufgenommen.

		Volumetrisches Verhältnis ATO:ATO _{PI}				
		100:0	75:25	50:50	25:75	0:100
Volumenfüllgrad Φ / Vol.-%	15	σ, ρ, λ	σ, ρ	σ, ρ	σ, ρ	σ, ρ
	20	σ, ρ, S, λ	σ, ρ	σ, ρ	σ, ρ	σ, ρ, S
	25	σ, ρ, S, λ	σ, ρ	σ, ρ	σ, ρ	σ, ρ, S
	30	σ, ρ, S, λ	σ, ρ, S, λ	σ, ρ, S, λ	σ, ρ, S, λ	σ, ρ, S, λ
	40	σ, ρ, S, λ	σ, ρ	σ, ρ	σ, ρ	σ, ρ, S
	50	σ, ρ, S, λ	σ, ρ	σ, ρ	σ, ρ	σ, ρ, S

Abbildung 5.7 zeigt eine komplette 3D-Auftragung der elektrischen Leitfähigkeit aller gemessenen Proben, wie sie in Tabelle 5.1 beschrieben ist. Die Fehlerbalken in dieser Abbildung kennzeichnen die Standardabweichung von jeweils drei gemessenen Probekörpern. Für die meisten Messpunkte sind diese verschwindend gering, was auf eine ausreichend hohe Reproduzierbarkeit und damit eine hohe Signifikanz der Messungen hindeutet. Im Bereich kleiner Füllstoffeinwaagen, von $\Phi = 15$ Vol.-%, ist die elektrische Leitfähigkeit der Probekörper mit einer Mischung aus beiden Partikelsorten $\sigma_{50}(\Phi = 15) = 0,7 \times 10^{-2}$ S/cm wesentlich höher, als die der jeweils mit einer Partikelsorte gefüllten Probekörper, wie $\sigma_0(\Phi = 15) = 0,8 \times 10^{-4}$ S/cm und $\sigma_{100}(\Phi = 15) = 3,2 \times 10^{-10}$ S/cm. Im weiteren Verlauf höherer Füllstoffeinwaagen ist eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bis zu $\Phi = 25$ Vol.-% festzustellen, unabhängig von der Füllstoffmischung. Die Maximalwerte liegen bei $\sigma_{100}(\Phi = 25) = 3,3 \times 10^{-1}$ S/cm, $\sigma_{50}(\Phi = 25) = 1,1 \times 10^{-1}$ S/cm und $\sigma_0(\Phi = 25) = 2,7 \times 10^{-2}$ S/cm, sind also fast identisch mit den Werten bei $\Phi = 30$ Vol.-%. Bis zu einer Füllstoffeinwaage von $\Phi = 50$ Vol.-% sinkt die Leitfähigkeit von reinen plättchenförmigen Füllstoffen auf $\sigma_0(\Phi = 50) = 1,0 \times 10^{-2}$ S/cm, d.h. um etwa Faktor 3, wohingegen mit zunehmendem Gehalt des globularen Füllstoffes,

$\sigma_{100}(\Phi = 50) = 3,7 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ im Vergleich zur maximalen Leitfähigkeit um knapp eine Dekade fällt.

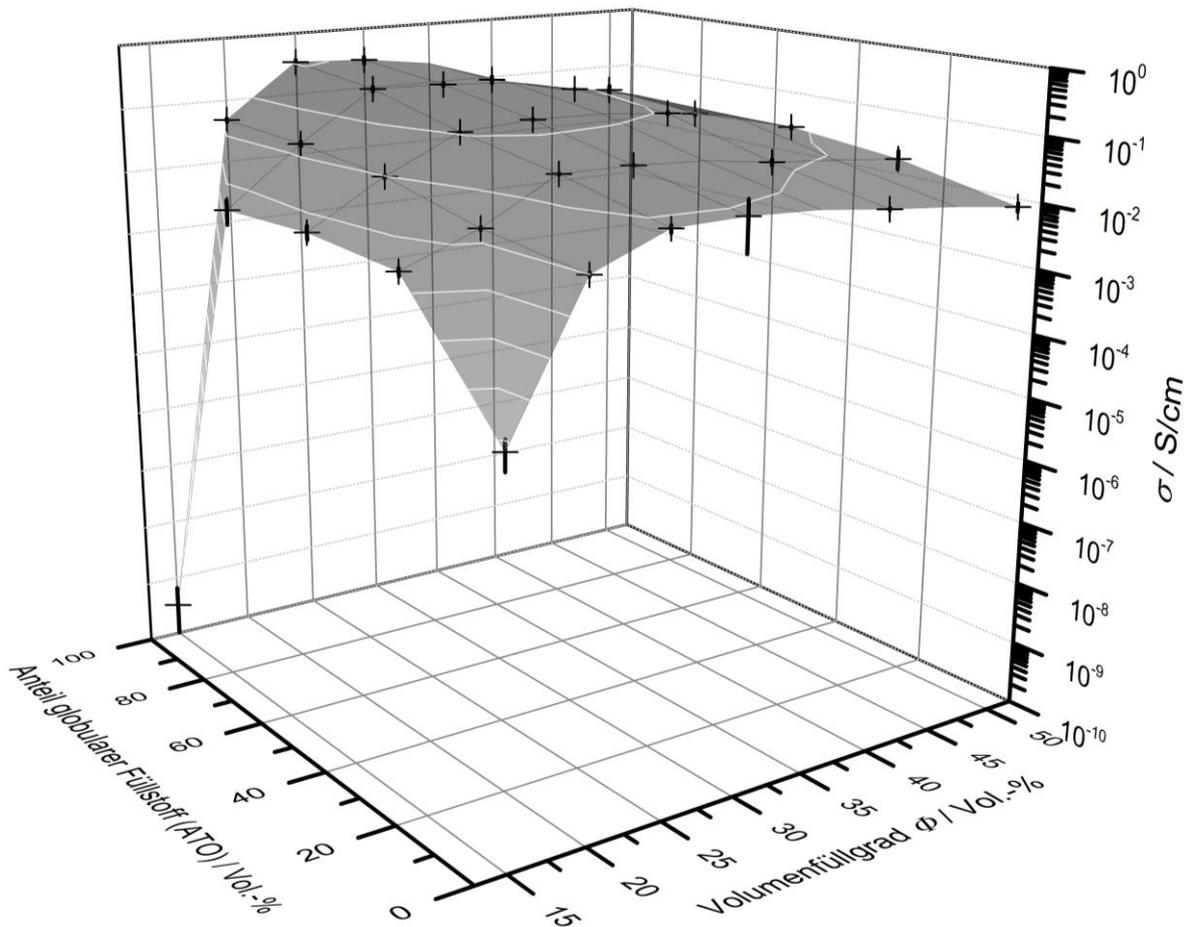


Abbildung 5.7: Kompletter Datensatz der gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten von Verbundwerkstoffschichten mit volumetrischen Füllstoffmischungen ATO und ATO_{PI} in Silikon. Der Füllstoffgehalt in Silikon ist dabei von $\Phi = 15 \text{ Vol.-%}$ bis $\Phi = 50 \text{ Vol.-%}$ variiert worden.

Der Seebeckkoeffizient für Probekörper mit rein plättchenförmigen Partikeln ist analog dem der globularen Partikel unabhängig vom Volumenfüllgrad des Füllstoffes im Polymer und liegt bei $S_0 = -37 \mu\text{V/K}$. Beide Seebeckkoeffizienten sind gleich derer, die am reinen Pulver, bei verschiedenen Drücken, sowie an den reinen Formpresskörpern und somit bei verschiedenen Packungsdichten gemessen wurden (siehe Kapitel 5.1.2). Abbildung 5.8 zeigt die berechnete Gütezahl ZT als 3D-Auftragung für den gesamten Messbereich wie er in Tabelle 5.1 beschrieben ist. Die nicht gemessenen Seebeckkoeffizienten wurden dabei analog des Kurvenverlaufs für $\Phi = 30 \text{ Vol.-%}$ in Abbildung 5.6 angenommen, da der Seebeckkoeffizient nicht vom Füllgrad abhängt. Die nicht gemessenen Wärmeleitfähigkeiten wurden ebenfalls mit dem Kurvenverlauf bei $\Phi = 30 \text{ Vol.-%}$ aus

Abbildung 5.6 und den jeweils gemessenen Werten bei verschiedenen Volumeneinwaagen aus Abbildung 5.3 extrapoliert.

Der ZT Wert findet sein globales Maximum im Bereich von $\Phi = 30$ Vol.-% mit reinem globularem Füllstoff mit $ZT(\Phi = 30) = 1,9 \times 10^{-5}$. Der generelle Verlauf der 3D-Auftragung gleicht der von $\sigma_i(\Phi)$ in Abbildung 5.7, wodurch der weitaus größte Einfluss auf ZT durch die elektrische Leitfähigkeit bestätigt wird. Die Porosität wurde für alle Probekörper gemessen und ergibt bis zu einer Füllstoffeinwaage von $\Phi = 25$ Vol.-% null. Ab $\Phi = 30$ Vol.-% bis $\Phi = 50$ Vol.-% steigt p unabhängig von der Partikelmischung bis auf knapp $p = 50$ Vol.-%.

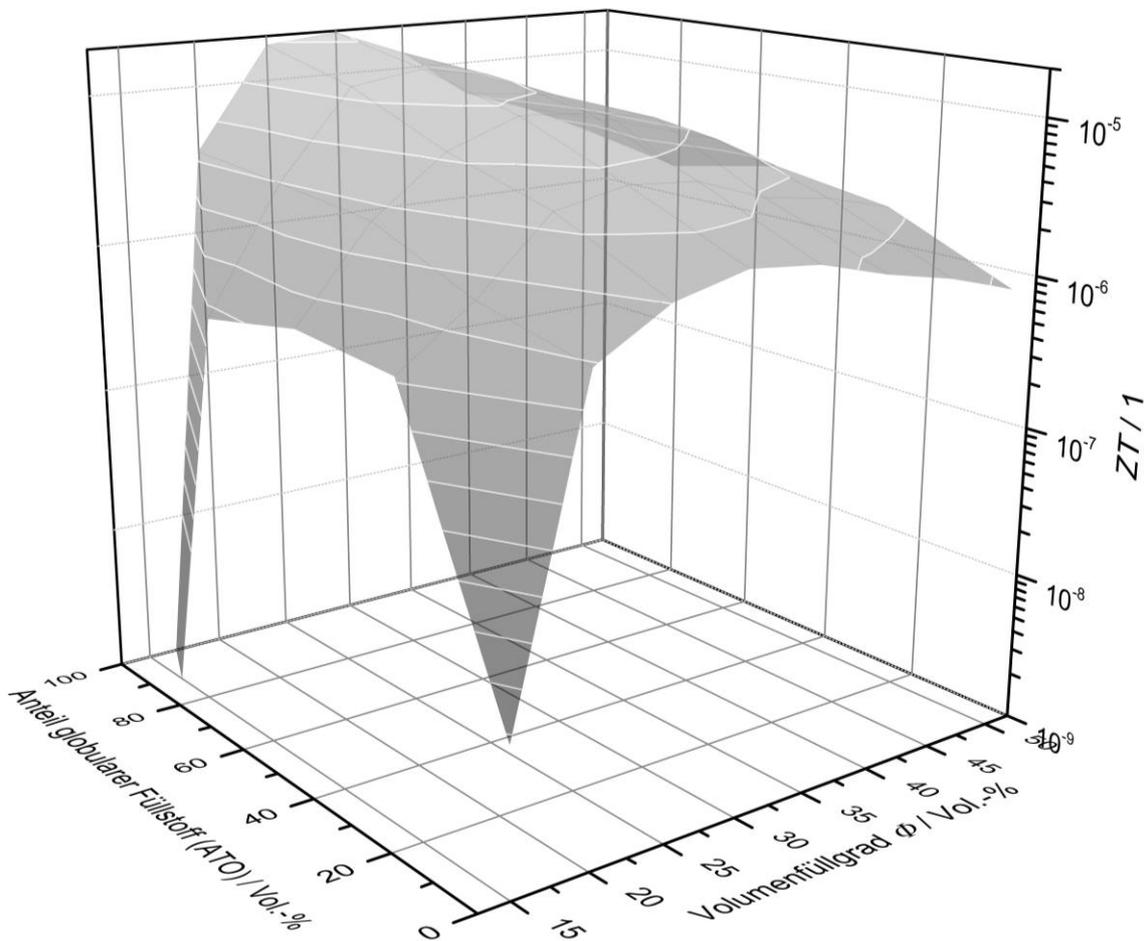


Abbildung 5.8: Komplette Auftragung des nach Gleichung (3.27) berechneten ZT -Wertes von Verbundwerkstoffschichten mit volumetrischen Füllstoffmischungen von ATO und ATO_{PI} in Silikon. Der Füllstoffgehalt in Silikon wurde dabei von $\Phi = 15$ Vol.-% bis $\Phi = 50$ Vol.-% variiert.

Letztendlich lässt sich feststellen, dass die Porosität durch abdampfendes Lösemittel im thermoelektrischen Verbundwerkstoff negative Auswirkungen auf ZT hat (Abbildung 0.1 im

Anhang der Arbeit zeigt die gemessene Porosität aller Probekörper). Auf der einen Seite wird die Wärmeleitfähigkeit durch Poreneinschlüsse geringer, auf der anderen Seite kommt es jedoch zu einer weitaus größeren Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit. Ersteres ist gut bekannt, da poröse (geschäumte) Kunststoffe aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit zum Beispiel als Wärmedämmung eingesetzt werden.¹²⁶ Die Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit um knapp eine Dekade bei globularen Partikeln könnte dadurch bedingt sein, dass durch die Porosität der mittlere Abstand der Partikel vergrößert wird und so eine schlechtere Quervernetzung der Partikel vorliegt. Somit könnten statistisch viele Leitpfade unterbrochen werden, was die elektrische Leitfähigkeit wesentlich stärker verkleinern würde, als durch die bloße Verringerung des Leiterquerschnitts durch die isolierenden Poren. Die Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit von Proben mit reinen Plättchen um nur knapp einen Faktor 3 würde diese These stützen, da bei Plättchen generell größere Kontaktflächen zwischen den Partikeln vorhanden sind als bei globularen Partikeln.

Plättchenförmige Partikel haben aufgrund dieser besseren Kontaktierungseigenschaften zudem eine frühere Perkolationschwelle, was durch Mischung von Partikelgeometrien noch positiv unterstützt wird. Dieser Effekt ist in Abbildung 5.7 bei $\phi = 15$ Vol.-% zu erkennen und wird häufig genutzt um den Füllgrad funktioneller Beschichtungen reduzieren zu können.^{44,46} Bei höheren Füllgraden mit geringer oder keiner Porosität überwiegen allerdings die geringen intrinsischen Widerstände der globularen Partikel (ATO) gegenüber den geringen Kontaktwiderständen der plättchenförmigen Partikel (ATO_{PI}) (vgl. Abbildung 5.4), wodurch es hier zum Maximum von σ und somit von ZT kommt.

Die Möglichkeit, die geringen Kontaktwiderstände der plättchenförmigen Partikel auszubauen und in Verbindung mit geringen intrinsischen Widerständen zu nutzen, ist bedingt möglich. So kann eine Vergrößerung des Trägermaterials der Partikel zu höheren elektrischen Leitfähigkeiten im Verbundwerkstoff führen, was in einer bereits veröffentlichten Arbeit gezeigt wurde.¹²⁷ Dies ist vermutlich aufgrund der geringeren Anzahl an Kontaktübergängen der Fall. Hierdurch wächst allerdings auch die Anisotropie des Verbundwerkstoffes und die Verarbeitbarkeit leidet unter der Größe der Partikel und der wachsenden spezifischen Oberfläche.

Als Konsequenz werden ausschließlich trägerlose, globulare Partikel als zielführend eingeschätzt und deshalb in der weiteren Arbeit verwendet. Dabei ist ein möglichst hoher Volumenfüllgrad bei gleichzeitig nichtvorhandener Porosität sinnvoll. Im Folgenden wird daher versucht einen Verbundwerkstoff mit einem hohen Volumenfüllgrad von $\phi = 50$ Vol.-% und möglichst geringer Porosität zu entwickeln.

5.2.3 Reduktion der Porosität im hochgefüllten Verbundwerkstoff

Um hochgefüllte Vergussmassen ohne Lösemittel fließfähiger zu machen, werden bimodale oder gar multimodale Fraktionsgrößenverteilungen des verwendeten Füllstoffes eingesetzt. Bei geschickter Wahl zweier Fraktionsgrößen verschiebt sich der maximal mögliche Packungsdichtekoeffizient von 63,9 Vol.-% zu weit höheren Werten, die abhängig von der Breite der beiden Verteilungen und dem Verhältnis der Partikelgrößen sind. Dabei füllt die kleinere Fraktion die geometrischen Zwischenräume der größeren Fraktion, wie in Abbildung 5.9 a) schematisch dargestellt ist und verringert damit die Viskosität des Gesamtsystems.¹¹⁹ Als Konsequenz wird weniger Lösemittel zur Herstellung der Verbundwerkstoffe benötigt und somit vermutlich eine geringere Porosität erzeugt.

Diese Idee soll mithilfe eines weiteren Füllstoffpulvers $ATO_{10\mu m}$ aufgegriffen werden. Es handelt sich dabei um einen Füllstoff dessen Zusammensetzung gleich der des Füllstoffes ATO ist, jedoch mit einem Partikeldurchmesser von $d_g = 10 \mu m$ und somit circa einen Faktor 10 größer ist. In Abbildung 5.9 a) und b) werden die Größenverhältnisse anhand zweier REM Aufnahmen zwischen ATO und $ATO_{10\mu m}$ illustriert. In der folgenden Versuchsreihe werden Verbundwerkstoffe mit der Silikonmatrix sowie dem Lösemittel Toluol mit verschiedenen Füllstoffzusammensetzungen gemessen. Der Füllstoffgehalt beträgt immer $\phi = 50$ Vol.-%, wobei die Zusammensetzung des Füllstoffes zwischen ATO: $ATO_{10\mu m}$ in den Schritten 0:100, 25:75, 50:50, 75:25 und 100:0 variiert wird. Der Index i bezeichnet nun den volumetrischen Anteil an $ATO_{10\mu m}$ Partikel, also der großen Partikel am Füllstoff.

Abbildung 5.10 zeigt die gemessenen Parameter σ , λ , S , p und den berechneten ZT -Wert für die beschriebenen Probekörper. Die elektrische Leitfähigkeit steigt mit zunehmendem Gehalt an $ATO_{10\mu m}$ Füllstoff von $1,9 \times 10^{-2}$ S/cm (0:100) auf $1,9 \times 10^{-1}$ S/cm (50:50) um eine Dekade an und findet bei 75:25 mit $3,6 \times 10^{-1}$ S/cm ihr Maximum. Für reine $ATO_{10\mu m}$

5.2 - Optimierung des TE-Füllstoffes im Polymer bei lösemittelbehafteter Verarbeitung

Partikel im Verbundwerkstoff ist $\sigma_{100}(\Phi = 50) = 1,7 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ leicht rückläufig. Die Wärmeleitfähigkeit ändert sich im Bereich von 0:100 bis 50:50 mit $\lambda_0(\Phi = 50) = 0,45 \text{ W/mK}$, $\lambda_{25}(\Phi = 50) = 0,38 \text{ W/mK}$ und $\lambda_{50}(\Phi = 50) = 0,58 \text{ W/mK}$ nur leicht, wohingegen bei 75:25 ein Maximum mit $\lambda_{75}(\Phi = 50) = 1,14 \text{ W/mK}$ vorhanden ist. Der Seebeckkoeffizient unterliegt nahezu keiner Veränderung und ist bei $S_i(\Phi = 50) = -29 \text{ } \mu\text{V/K}$ unabhängig von der Partikelmischung konstant.

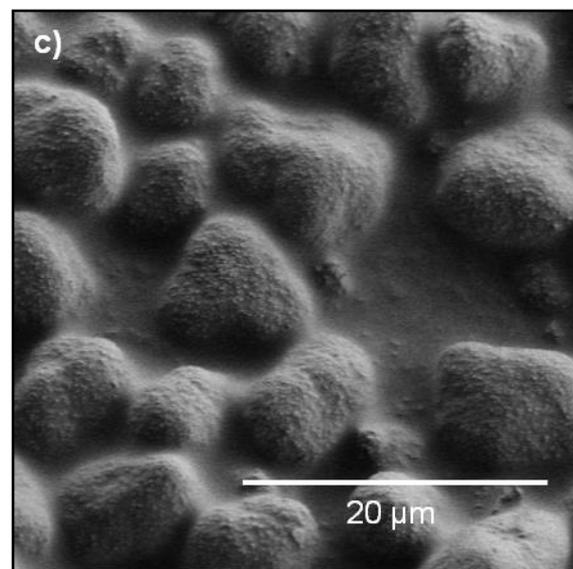
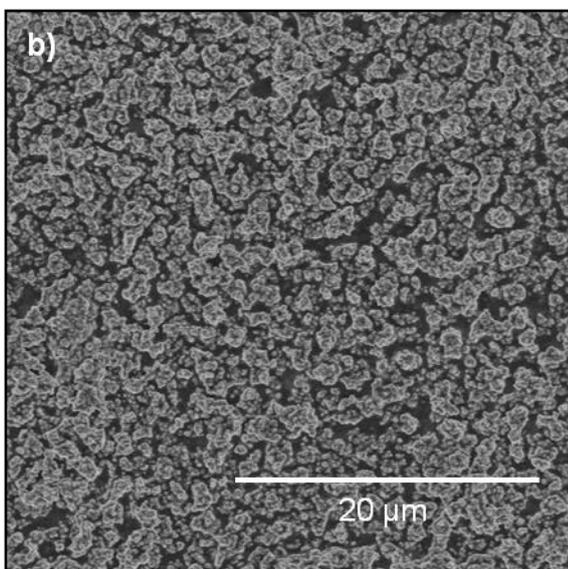
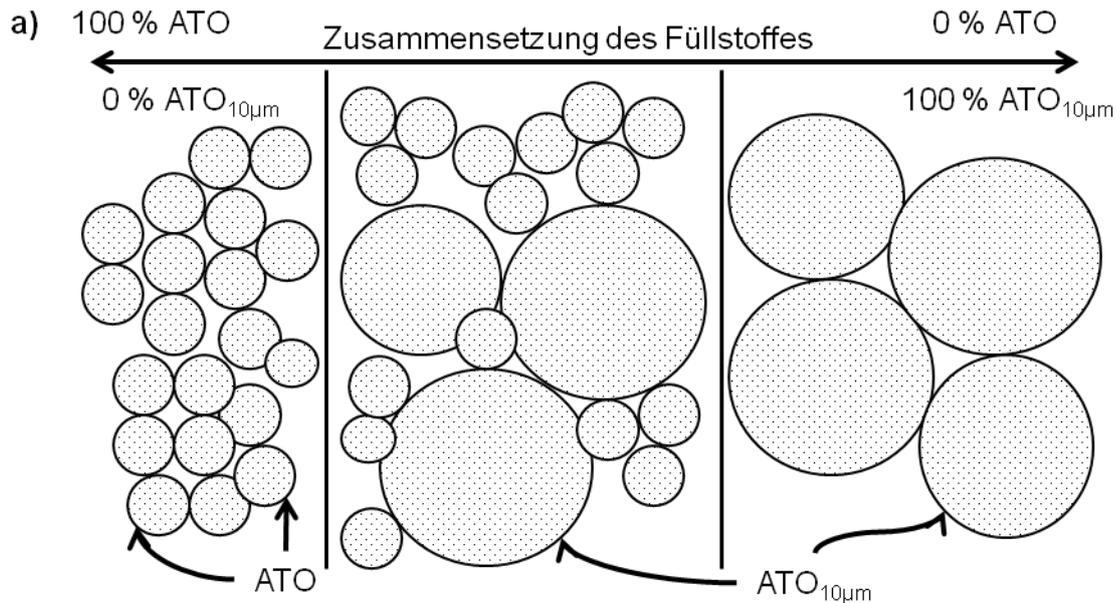


Abbildung 5.9: Mischung zweier Füllstoffe mit unterschiedlichen Partikelgrößen. **a)** Schematische Darstellung der Partikelanordnung einer Mischung zweier Partikelgrößen. **b)** Übersicht REM Aufnahme des $d_g = 1 \text{ } \mu\text{m}$ Füllstoff ATO. **c)** Übersicht REM Aufnahme des $d_g = 10 \text{ } \mu\text{m}$ Füllstoff ATO_{10µm}.

Die gemessene Porosität nimmt mit ansteigendem Anteil größerer ATO_{10µm} von $p_0(\Phi = 50) = 34$ Vol.-% über $p_{50}(\Phi = 50) = 11$ Vol.-% ab und ist bei 75:25 mit $p_{75}(\Phi = 50) = 3$ Vol.-% minimal. Der Verlauf der gemessenen Parameter und insbesondere der von ZT ist in zwei Bereiche A und B unterteilt. Im Bereich A nimmt ZT mit zunehmendem ATO_{10µm} Anteil von $ZT_0(\Phi = 50) = 1,2 \times 10^{-6}$ über $ZT_{25}(\Phi = 50) = 3,3 \times 10^{-6}$ auf $ZT_{50}(\Phi = 50) = 9,7 \times 10^{-6}$ knapp eine Dekade zu. Im weiteren Verlauf im Bereich B ist ZT fast konstant, bei 75:25 deutet sich ein schwaches Minimum mit $ZT_{75}(\Phi = 50) = 7,9 \times 10^{-6}$ an.

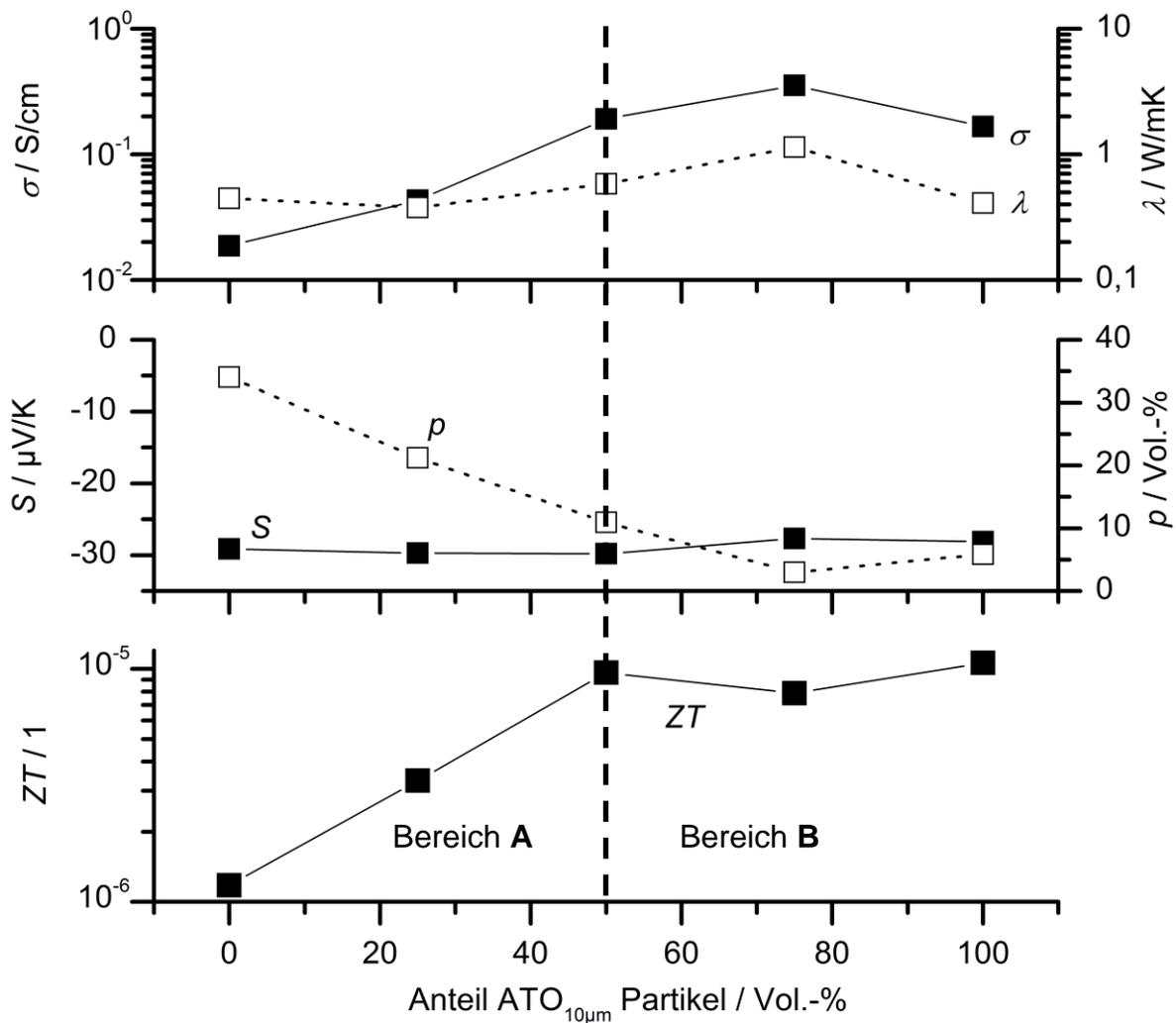


Abbildung 5.10: Abhängigkeit der Parameter σ , λ , S , p und ZT von der Mischung der Füllstoffpartikel ATO und ATO_{10µm} in Silikon. Der Füllstoffgehalt ist dabei $\Phi = 50$ Vol.-%. Die Füllstoffkompositionen sind in 25% Schritten variiert.

Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit scheint in beiden Bereichen A und B mit dem Verlauf der Porosität zu korrelieren, was mit den Ergebnissen aus Kapitel 5.2.1 im Einklang steht. Der gemessene Seebeckkoeffizient von $S_i(\Phi = 50) = -29 \mu\text{V/K}$ ist gleich dem des reinen Pulverfüllstoffes $\text{ATO}_{10\mu\text{m}}$ gemessen im Pulverstempel. Die starke Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit bei 75:25 auf $\lambda_{75}(\Phi = 50) = 1,14 \text{ W/mK}$ ist zum einen mit dem Porositätsminimum von fast null zu erklären und zum anderen ggf. eine Folge der ideal angeordneten Partikelfraktionen. Durch die Einlagerung der kleinen Partikel in die geometrischen Zwischenräume der großen Partikel könnten mehr Kontaktpunkte entstehen, die in Summe zu einem besseren Wärmeübergang führen und somit eine hohe Wärmeleitfähigkeit des Verbundwerkstoffes verursachen. Wird der Anstieg von ZT im Bereich A betrachtet, so ist dieser mit der steigenden elektrischen Leitfähigkeit und somit mit der Reduktion der Porosität zu erklären. Im Bereich B wird dieser positive Effekt durch einen sprunghaften Anstieg der Wärmeleitfähigkeit überlagert, womit ZT trotz eines Maximums der elektrischen Leitfähigkeit ein Plateau mit einem leichten Minimum besitzt.

Zusammenfassend ist eine Reduktion der Porosität bei hohen Füllgraden der richtige Weg um eine Verbesserung von ZT herbeizuführen. Dabei sind allerdings die Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung im Auge zu behalten, um einen ungewollten Anstieg der Wärmeleitfähigkeit zu unterdrücken. Große Partikel scheinen jedoch vorteilhaft für die elektrische Leitfähigkeit zu sein, weshalb im Folgenden neben dem Antimonzinnoxid $\text{Sn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_2$ -Füllstoff eine weitere Füllstoffklasse Fluorzinnoxid ($\text{SnO}_{1,86}\text{F}_{0,14}$) verwendet wird. Aufgrund einer anderen Herstellungsrouten (Feststoffsynthese nach ¹²²) ist es hierbei möglich, die Partikel in einer Größe von ca. $20 \mu\text{m}$ kostengünstig herzustellen. Bei Antimonzinnoxid ist eine kostengünstige Herstellung bis zur Größenordnung von $d_g = 2 \mu\text{m}$ möglich, da sich die Herstellungsdauer indirekt proportional zum Partikeldurchmesser verhält und mit größeren Partikeln überproportional steigt. $\text{ATO}_{10\mu\text{m}}$ ist demnach ausschließlich als Labormuster zu Vergleichszwecken mit ATO zum Einsatz gekommen und konnte die Vorteile von größeren, aber sonst identischen Partikeln aufzeigen.

5.2.4 Gegenüberstellung von $\text{Sn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_2$ - und $\text{SnO}_{1,86}\text{F}_{0,14}$ -Füllstoffen

Für einen direkten Vergleich beider Füllstoffvarianten zeigt Tabelle 5.2 die gemessenen Parameter σ , S und den berechneten Powerfaktor PF eines ATO-Formpresskörper und

eines FTO-Formpresskörper. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 5.11 verdeutlichen hierfür nochmals die Größenunterschiede der einzelnen Füllstoffpartikel, wonach FTO mit $d_g = 20 \mu\text{m}$ deutlich größer ist als ATO mit $d_g = 1 \mu\text{m}$. Der $\text{Sn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_2$ -Füllstoff ATO zeigt eine höhere elektrische Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{ATO}} = 1,7 \text{ S/cm}$ im Vergleich zum $\text{SnO}_{1,86}\text{F}_{0,14}$ -Füllstoff FTO mit $\sigma_{\text{FTO}} = 0,15 \text{ S/cm}$. Der Vergleich der beiden Seebeckkoeffizienten zeigt, dass $S_{\text{ATO}} = -31 \mu\text{V/K}$ um einen Faktor 2 kleiner ist, als $S_{\text{FTO}} = -65 \mu\text{V/K}$, was die Powerfaktoren $PF_{\text{ATO}} = 1,5 \times 10^{-6} \text{ W/mK}^2$ und $PF_{\text{FTO}} = 6,3 \times 10^{-7} \text{ W/mK}^2$ ergibt. Hieraus ist zwar ersichtlich, dass der reine ATO-Füllstoff einen knapp um Faktor 3 besseren Powerfaktor liefert als FTO, allerdings könnten die folgenden Attribute von FTO im Verbundwerkstoff vielversprechend sein.

Es handelt sich um wesentlich größere Partikel mit deutlich geringerer spez. Oberfläche $BET_{\text{FTO}} = 7,4 \text{ m}^2/\text{g}$ (gemessen) im Vergleich zu $BET_{\text{ATO}} = 13,5 \text{ m}^2/\text{g}$ (gemessen), wodurch eine bessere Verarbeitbarkeit bei hohen Füllgraden, wie z.B. $\Phi = 50 \text{ Vol.-%}$ in einer Matrix zu erwarten ist, was auch in Abbildung 5.10 durch die Verringerung der Porosität bei großen $\text{ATO}_{10\mu\text{m}}$ Partikeln gezeigt wurde. Zudem entstehen im Verbundwerkstoff bei gleicher Füllstoffeinwaage weniger Partikelkontaktübergänge durch die großen FTO Partikel als durch die kleinen ATO Partikel. Nachdem jeder Partikelübergang durch die elektrisch isolierende Matrix zusätzlich beeinflusst wird, ist die zu erwartende Verkleinerung von σ im hochgefüllten Verbundwerkstoff, im Vergleich zum reinen Pulver Formpresskörper, bei FTO geringer als bei ATO. Der Seebeckkoeffizient hingegen ist eine Materialeigenschaft, die bei ATO und ATO_{PI} in Kapitel 5.2 ohne Einbußen in den Verbundwerkstoff übertragen wurde. Das ist bei FTO durch den hohen Seebeckkoeffizienten $S_{\text{FTO}} = -65 \mu\text{V/K}$ durchaus vielversprechend.

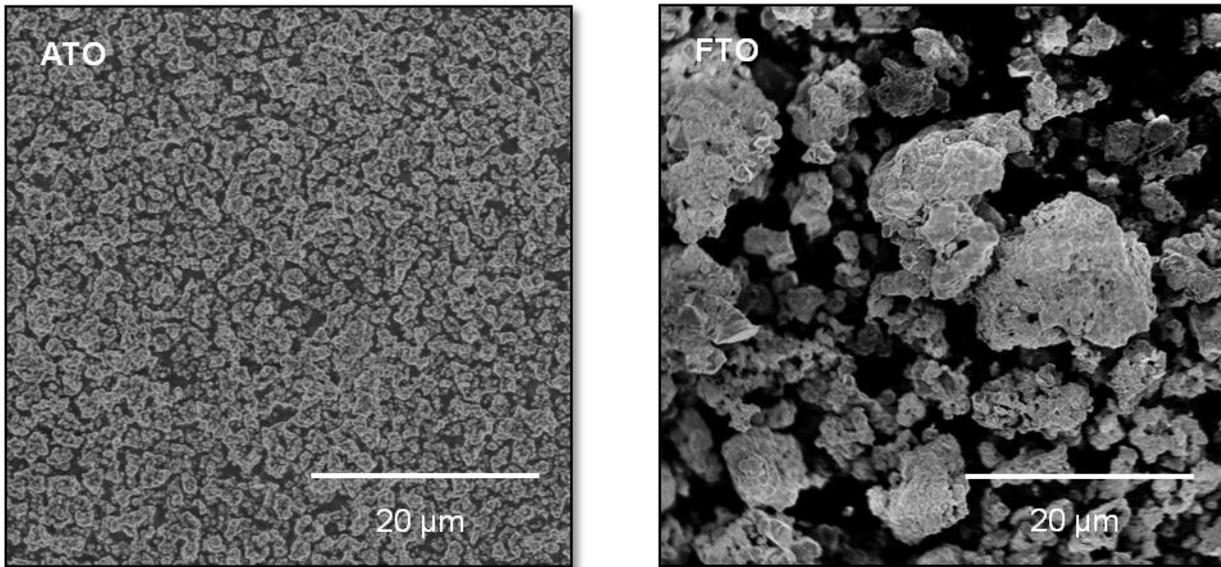


Abbildung 5.11: REM Aufnahmen zweier Füllstoffsorten $\text{Sn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_2$ (ATO, links) und $\text{SnO}_{1,86}\text{F}_{0,14}$ (FTO, rechts) zur Veranschaulichung der Größenunterschiede.

Tabelle 5.2: Vergleich zweier Füllstoffsorten $\text{Sn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_2$ (ATO) und $\text{SnO}_{1,86}\text{F}_{0,14}$ (FTO) hinsichtlich der thermoelektrischen Parameter σ , S und PF sowie deren BET-Oberfläche und Größe.

	FTO	ATO
$\sigma / \text{S/cm}$	0,15	1,7
$S / \mu\text{V/K}$	-65	-31
$PF / \text{W/mK}^2$	$6,3 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-6}$
$BET / \text{m}^2/\text{g}^b$	7,4	13,5
Partikeldurchmesser $d_g / \mu\text{m}$	20	1

Um den negativen Einfluss einer großen Porosität im Verbundwerkstoff bei gleichzeitig hoher Füllstoffeinwaage zu vermeiden, werden im Folgenden lösemittelfreie Verarbeitungsmethoden verwendet. Hierfür wird zunächst in Kapitel 5.3 der Weg über thermoplastische Matrizen und Probekörperherstellung durch Spritzguss verfolgt. In Kapitel 5.4 werden daraufhin Verbundwerkstoffe aus lösemittelfreiem Duomer entwickelt. Hierbei wird als Verarbeitungsform die Herstellung von Formpresskörpern gewählt. Durch die Wahl der Silikonmatrix ist an dieser Stelle zusätzlich eine thermische Nachbehandlung der Verbundwerkstoffe möglich, um zum einen den ZT -Wert zu maximieren und zum

^b Die BET-Messungen wurden dankenswerterweise von der Firma Merck KGaA durchgeführt.

anderen den thermischen Einsatzbereich der Verbundwerkstoffe und somit des TEGs zu erweitern.

5.3 Optimierung der TE-Verbundwerkstoffe auf Thermoplastbasis

Mit Hilfe der Erkenntnisse aus Kapitel 5.2 sollen in diesem Kapitel Verbundwerkstoffe aus thermoplastischen Matrizen und $\text{Sn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_2$ - und $\text{SnO}_{1,86}\text{F}_{0,14}$ -Füllstoffen entwickelt werden. Diese sollen mit einem möglichst hohen Füllstoffgehalt lösemittelfrei durch gängige Verarbeitungsmethoden, wie Spritzguss oder Extrusion prozessierbar sein. Die Probekörper werden mittels Spritzguss hergestellt, da hierbei im Labormaßstab ein geringerer Materialbedarf als bei einer Extrusion notwendig ist. Es werden Schulterstäbe (siehe Kapitel 4.2.4) hergestellt, die im Anschluss in eine gut definierbare Geometrie gesägt werden.

Es werden vorerst acht kommerziell verfügbare und prinzipiell geeignete thermoplastische Matrizen ausgewählt und mithilfe des Füllstoffes ATO_{kom} hinsichtlich σ , λ , S und somit ZT direkt miteinander verglichen. Die Wahl des Füllstoffes für die Vergleichsmessungen ist zugunsten von ATO_{kom} ausgefallen, da dieser Füllstoff in den benötigten Mengen verfügbar war. Durch die Verwendung des kommerziellen Produktes im Kilogramm-Maßstab können Chargenabhängigkeiten ausgeschlossen werden und die Verarbeitungsparameter aller Matrizen optimiert werden. Im Anschluss werden präferierte Matrizen mit den optimierten Füllstoffen ATO und FTO untersucht und die erreichten ZT -Werte gegenübergestellt und diskutiert. Es werden ferner auch Eigenschaften der Verbundwerkstoffe wie Verarbeitbarkeit, Einsatztemperatur und Preis des Polymers in die Diskussion mit einbezogen. Eine gute Verarbeitbarkeit ist dadurch gekennzeichnet, dass die Drehmomentgrenze des Kneters bei den gewünschten Füllstoffeinwaagen nicht überschritten wird und der geknetete Verbundwerkstoff mechanisch stabil und nicht brüchig ist. Die Preise der Polymere sind aufgrund der schlechten Erfassbarkeit als Relativpreise zu Polypropylen (PP COPO) angegeben, dessen Preis als günstigster Werkstoff auf eins normiert ist. Die verwendeten Probekörper werden durch Knet- und Spritzgussverfahren, wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben, hergestellt.

5.3.1 Auswahl und Vergleich geeigneter thermoplastischer Matrizen

Bei der Vorauswahl der thermoplastischen Matrizen soll ausschließlich auf kommerziell verfügbare Produkte zurückgegriffen werden. Dabei ist es wichtig, eine möglichst breite Palette an Anforderungen und Möglichkeiten mit den ausgewählten Polymeren abzudecken, wie zum Beispiel einen hochtemperaturstabilen, aber dafür teureren

Werkstoff wie Polyetheretherketon (PEEK, $T_{\max} > 250 \text{ °C}$, $P_{\text{PEEK}} > 50 P_{\text{PP COPO}}$) sowie einen preisgünstigen und niedertemperaturstabilen Werkstoff wie Polypropylen (PP COPO, $T_{\max} = 100 \text{ °C}$) in Betracht zu ziehen. Es wurden vier teilkristalline Matrizen Polyamid 12 (PA12), Polypropylen (PP COPO), Polyetheretherketon (PEEK) und Polyphenylsulfid (PPS) sowie vier amorphe Matrizen Polyamid „Schmelzkleber“ (PA COPO), Polycarbonat (PC), Polysulfon (PSU) und Polyetherimid (PEI) ausgewählt, um generell den Einfluss der Teilkristallinität zu untersuchen. Speziell eine bei Raumtemperatur flexible Matrix PA COPO wird in die Untersuchungen mit einbezogen, um die Möglichkeit eines bei der Anwendung flexiblen TEGs zu untersuchen. PA COPO ist bei Raumtemperatur flexibel formbar, da die Glasübergangstemperatur von -35 °C weit überschritten ist und eine vernachlässigbare Kristallinität von unter 3 % bis circa 160 °C existiert. Aufgrund der geringen Kristallinität wird PA COPO in dieser Arbeit als amorph bezeichnet. Eine Übersicht über alle Matrizen und deren Verarbeitungsparameter wie Verarbeitungs-, Werkzeug- und Trocknungstemperatur sowie deren physikalische Eigenschaften wie Dichte, Glasübergangstemperatur und gegebenenfalls Schmelztemperatur ist in Tabelle 4.3 in Kapitel 4.1.2 gegeben. In dieser Tabelle finden sich zudem die chemischen Bezeichnungen sowie die kommerziellen Produktnamen der einzelnen Werkstoffe.

Nachdem sich die elektrische Leitfähigkeit als sensibelster Einflussfaktor auf ZT bei den bisherigen Verbundwerkstoffen herausgestellt hat, wird zunächst anhand von $\sigma(\Phi)$ ein sinnvoller Volumenfüllgrad Φ für die Vergleichsmessungen diverser thermoplastischer Matrizen ermittelt. Abbildung 5.12 zeigt $\sigma_{\text{ATO}_{\text{kom}}}(\Phi)$ von ATO_{kom} Füllstoff in PEEK in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt zwischen $\Phi = 30 \text{ Vol.-%}$ und $\Phi = 50 \text{ Vol.-%}$. Die gemessene Porosität aller Probekörper ist null. Die elektrische Leitfähigkeit steigt von $\sigma(\Phi = 30) = 3,2 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ über $\sigma(\Phi = 40) = 8,9 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ auf $\sigma(\Phi = 50) = 2,2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$. Eine Füllstoffeinwaage über $\Phi = 50 \text{ Vol.-%}$ ist hinsichtlich der Verbundwerkstoffherstellung im Knetprozess (maximales Drehmoment: 70 Nm) sowie der Formgebung durch Spritzguss nicht möglich.

Offensichtlich steigt $\sigma(\Phi)$ zwischen $\Phi = 40 \text{ Vol.-%}$ und $\Phi = 50 \text{ Vol.-%}$ um über eine Dekade, wodurch auch ein möglicher Anstieg von λ innerhalb dieses Bereiches eine Vergrößerung von ZT nicht maßgeblich beeinträchtigen sollte. Der Seebeckkoeffizient wird an dieser Stelle als konstant angenommen, was aufgrund der in Kapitel 5.2 gemessenen Unabhängigkeit von Φ gerechtfertigt ist. Somit wird als sinnvoller Volumenfüllgrad für

thermoplastische Verbundwerkstoffe $\Phi = 50$ Vol.-% festgelegt und in den folgenden Vergleichsmessungen verwendet.

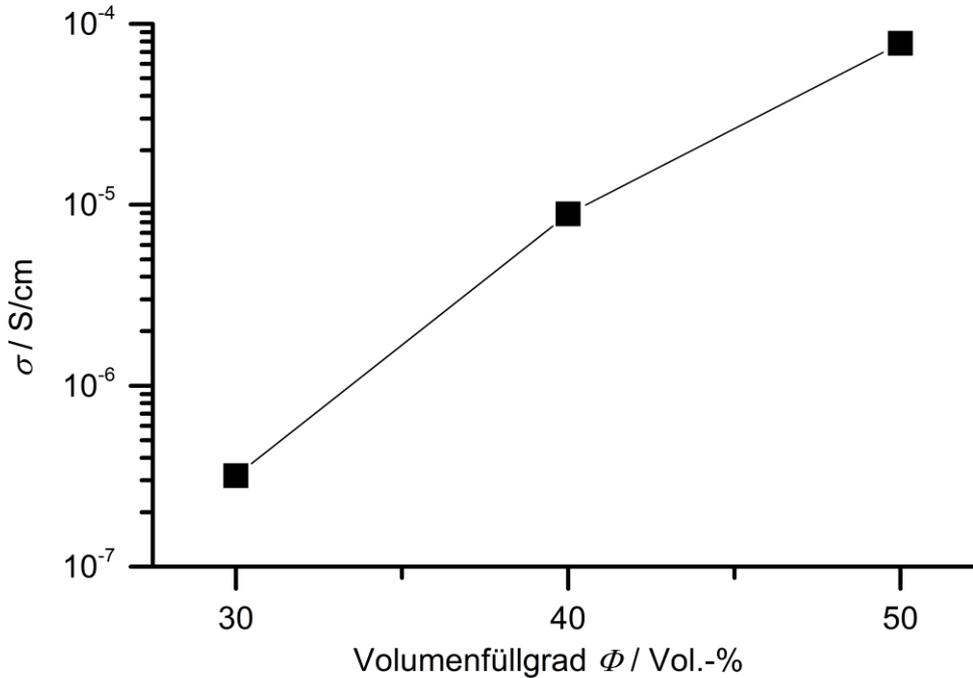


Abbildung 5.12: Messung der elektrischen Leitfähigkeit von thermoplastischen Verbundwerkstoffen aus ATO_{kom} und PEEK bei einem Füllstoffgehalt von $\Phi = 30, 40$ und 50 Vol.-%.

Tabelle 5.3 zeigt die thermoelektrischen Parameter σ , λ , S und ZT von Verbundwerkstoffen, bestehend aus $\Phi = 50$ Vol.-% ATO_{kom} Füllstoff in den vorausgewählten thermoplastischen Matrizen. Die Werte der Verbundwerkstoffe mit teilkristallinen Matrizen sind dabei grau hinterlegt. Für den Wert des Seebeckkoeffizienten S wurde der Messwert des reinen Pulvers von ATO_{kom} sowie der des Formpresskörpers von $S_{ATO_{kom}} = -85 \mu V/K$ verwendet um ZT zu berechnen. Dieses Vorgehen ist dadurch legitimiert, dass weder die verwendete Matrix noch ein unterschiedlicher Füllstoffgehalt einen Einfluss auf S haben, wie in Kapitel 5.2.1 gemessen und erklärt wurde. Zudem handelt es sich hier nur um einen Quervergleich der Matrizen unter gleichen Bedingungen, der durch die resultierenden elektrischen Leitfähigkeiten signifikant wird, unabhängig von möglichen kleinen Schwankungen des Seebeckkoeffizienten.

Die elektrischen Leitfähigkeiten sind an den Probekörpern in der Längsachse der Schulterstäbe gemessen. In Abbildung 5.13 ist hierfür die Definition der Raumrichtungen

zu sehen, wobei die Längsrichtung der Stäbe mit der x -Koordinate bezeichnet ist, also die Flussrichtung des Polymers im Spritzgussprozess darstellt. Da σ die dominante Größe für ZT ist, sind jeweils drei Probekörper gemessen und die Standardabweichung als Streuung angegeben. Die Wärmeleitfähigkeit ist aufgrund der LFA-passenden Probengeometrie durch die Ebene der Schulterplatten der Probekörper gemessen, d.h. in y -Richtung (vergleiche mit Skizze in Abbildung 5.13).

Die elektrischen Leitfähigkeiten der Verbundwerkstoffe aus teilkristallinen Matrizen erstrecken sich von $\sigma_{PA12} = 2,8 \times 10^{-5}$ S/cm bis $\sigma_{PPS} = 3,3 \times 10^{-4}$ S/cm. Die elektrischen Leitfähigkeiten der Verbundwerkstoffe mit amorphen Matrizen liegen im Bereich zwischen $\sigma_{PA\ COPO} = 3,5 \times 10^{-9}$ S/cm und $\sigma_{PEI} = 7,3 \times 10^{-6}$ S/cm, d.h. im Mittel zwei Dekaden unterhalb der teilkristallinen Werte. Ein Vergleich der thermischen Leitfähigkeiten zeigt, dass die Verbundwerkstoffe mit teilkristallinen Matrizen mit PA12 $\lambda_{PA12} = 1,86$ W/mK und PEEK $\lambda_{PEEK} = 1,26$ W/mK im Mittel deutlich über 1 W/mK liegen. Die der amorphen Verbundwerkstoffe liegen mit PEI $\lambda_{PEI} = 0,96$ W/mK und PSU $\lambda_{PSU} = 0,99$ W/mK eher im Bereich von 1 W/mK. Ein maßgeblicher Unterschied hinsichtlich des Einflusses von λ auf ZT ist allerdings nicht vorhanden, da die Unterschiede der Wärmeleitfähigkeiten sehr klein sind im Vergleich zu den Unterschieden der elektrischen Leitfähigkeiten. Die berechneten ZT -Werte liegen zwischen $ZT_{PA12} = 3,5 \times 10^{-9}$ und $ZT_{PPS} = 6,1 \times 10^{-8}$ für die Verbundwerkstoffe mit teilkristallinen Matrizen. Für Verbundwerkstoffe mit amorphen Matrizen liegen die ZT -Werte zwischen $ZT_{PA\ COPO} = 8,0 \times 10^{-13}$ und $ZT_{PEI} = 1,8 \times 10^{-9}$, also deutlich tiefer.

Tabelle 5.3: Vergleichsmessungen von thermoplastischen Matrizen gefüllt mit $\Phi = 50$ Vol.-% ATO_{kom} . Die Parameter σ und λ sind Messwerte. S ist vom Messwert des reinen Füllstoffes übernommen, wodurch ZT berechnet werden konnte. Es sind alle Matrizen aus Tabelle 4.3 in den Vergleichstest einbezogen. Der für ZT dominante Parameter σ ist jeweils an drei Probekörpern gemessen, die Standardabweichung ist als Streuung angegeben.

Matrix	σ / S/cm	λ / W/mK	S / μ V/K	ZT / 1
PA12	$(2,8 \pm 0,44) \times 10^{-5}$	1,861	$S_{ATO_{kom}} = -85 \mu$ V/K	$3,5 \times 10^{-9}$
PP COPO	$(2,0 \pm 0,43) \times 10^{-4}$	1,015		$4,6 \times 10^{-8}$
PEEK	$(7,8 \pm 4,2) \times 10^{-5}$	1,26		$1,4 \times 10^{-8}$
PPS	$(3,3 \pm 0,8) \times 10^{-4}$	1,238		$6,1 \times 10^{-8}$
PA COPO	$(3,5 \pm 3,1) \times 10^{-9}$	1,015		$8,0 \times 10^{-13}$
PC	$(9,1 \pm 6,6) \times 10^{-8}$	1,17		$1,8 \times 10^{-11}$
PSU	$(2,7 \pm 0,46) \times 10^{-7}$	0,993		$6,3 \times 10^{-11}$
PEI	$(7,3 \pm 2,0) \times 10^{-6}$	0,963		$1,8 \times 10^{-9}$

Um einen Eindruck über die Anisotropie der Probekörper zu gewinnen, zeigt Abbildung 5.13 darüber hinaus die elektrischen Leitfähigkeiten von PP COPO und PEEK Verbundwerkstoffen mit $\Phi = 50$ Vol.-% ATO_{kom} Füllstoff aller drei Raumrichtungen im Vergleich. Die Standardabweichungen von jeweils drei gemessenen Probekörpern sind als Fehlerbalken eingezeichnet. Die Werte in x-Richtung, also in Längsachse der Schulterstäbe betragen $\sigma_{PP\ COPO,x} = (2,0 \pm 0,43) \times 10^{-4}$ S/cm und $\sigma_{PEEK,x} = (7,8 \pm 4,2) \times 10^{-5}$ S/cm. In y- und z-Richtung, also quer der Längsachse, sind die Werte der elektrischen Leitfähigkeiten für jeweils einen Verbundwerkstoff nahezu identisch. Sie ergeben $\sigma_{PP\ COPO,y} = (8,2 \pm 1,8) \times 10^{-5}$ S/cm für PP COPO und $\sigma_{PEEK,y} = (2,4 \pm 0,67) \times 10^{-5}$ S/cm für PEEK jeweils in y-Richtung.

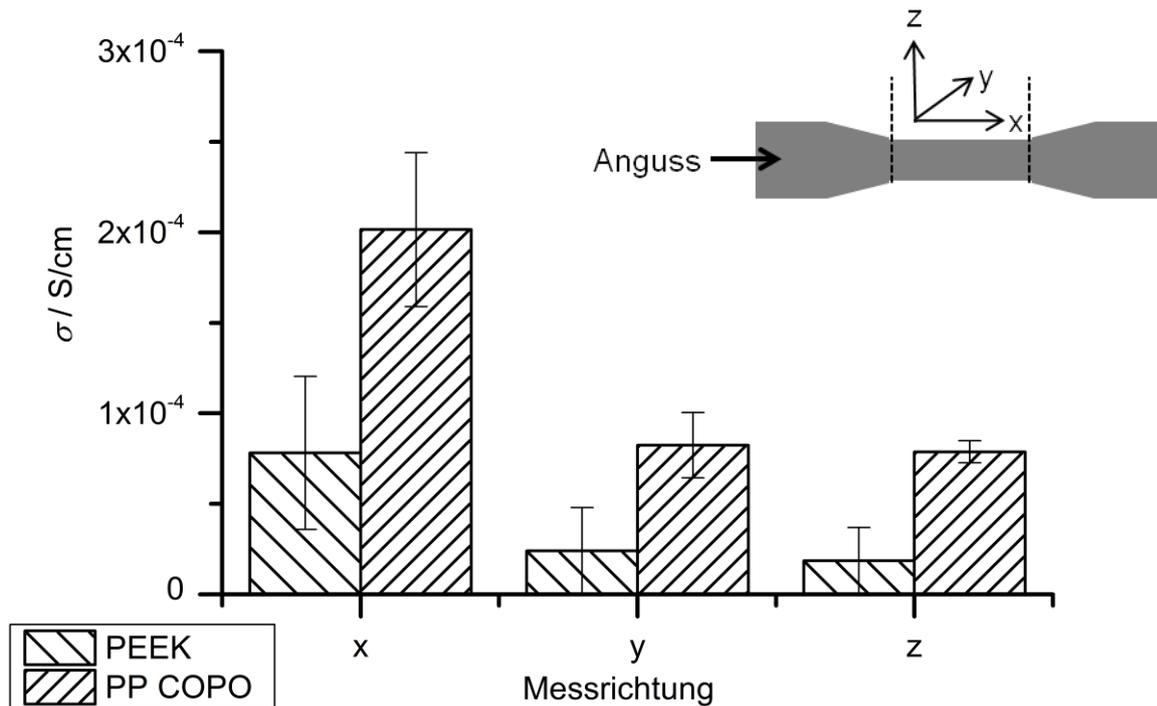


Abbildung 5.13: Messung der Anisotropie von Verbundwerkstoffen hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit mit $\Phi = 50$ Vol.-% ATO_{kom} in PEEK und PP COPO. Die x-Richtung bezeichnet dabei die Längsrichtung des Schulterstabes. Die Fehlerbalken sind die Standardabweichung von drei gemessenen Probekörpern.

Bei den Spritzgussproben beider auf Anisotropie untersuchten Matrizen ist zwischen der x-Richtung und den beiden anderen Richtungen y und z ein Unterschied von ca. einem Faktor 2 zu erkennen. Zwischen der y- und der z-Richtung untereinander kann kein signifikanter Unterschied in den Messwerten erkannt werden. Die gefundene Anisotropie muss allerdings relativ zur Standardabweichung der Messung sowie zur Bandbreite der gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten aller Matrizen als klein bezeichnet werden. Es ist davon auszugehen, dass die Anisotropie von σ wesentlich größer ist als die von λ und somit für ZT wiederholt die dominante Größe darstellt. Der Hintergrund dieser Anisotropie in der elektrischen Leitfähigkeit könnte die Ausrichtung der Makromoleküle durch den Spritzgussprozess sein. Hierdurch würden ausgerichtete leitfähige Domänen von Partikeln und isolierende Domänen von Makromolekülen parallel im Verbundwerkstoff vorliegen und demnach die elektrische Leitfähigkeit in der Vorzugsrichtung begünstigen. Eine kleine Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit ist demnach zusätzlich zu erwarten, nachdem die Wärmeleitung intramolekular effektiver ist als intermolekular und somit die ausgerichteten Makromoleküle einen großen Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit in x-Richtung beitragen.⁵⁷ Deren Beitrag ist allerdings in hochgefüllten Systemen, die in dieser Arbeit vorliegen, eher

gering (vgl. $\lambda_{\text{Polymer}} < 0,4 \text{ W/mK}$ zu $\lambda_{\text{Verbundwerkstoff}} > 1 \text{ W/mK}$), was den ohnehin geringen Einfluss einer Schwankung $\Delta\lambda$ in ZT weiter schmälert. Auf eine Messung einer möglichen Anisotropie von λ wird daher verzichtet. Letztendlich muss die Anisotropie am fertigen Produkt unter Kenntnis der tatsächlich genutzten TEG-Raumrichtung sowie der verwendeten Verarbeitungsmethode bestimmt werden.

Auffällig ist die Diskrepanz zwischen Verbundwerkstoffen mit teilkristallinen Matrizen wie PA12, PP COPO, PEEK und PPS und denen mit amorphen Matrizen wie PA COPO, PC, PSU und PEI. Hierbei liegen die elektrischen Leitfähigkeiten der teilkristallinen Matrizen deutlich höher als die der amorphen. Abbildung 5.14 zeigt hierfür als Interpretationshilfe ein Schema aus teilkristallinen und amorphen Bereichen der thermoplastischen Matrix sowie den darin enthaltenen Füllstoff. Aufgrund der Anordnung der Makromoleküle in einer kristallinen Form (Sphärolithe), werden die Füllstoffpartikel aus diesen Bereichen verdrängt und es bilden sich füllstoffarme, kristalline Bereiche sowie füllstoffreiche amorphe Bereiche im Verbundwerkstoff. Aufgrund dieses Effektes kommt es bei Verbundwerkstoffen mit teilkristallinen Matrizen zu einer Verschiebung der Perkolationschwelle hin zu geringeren Füllstoffeinwaagen.^{49,50} Es bildet sich ein Netzwerk aus lokal dichter gepackten Füllstoffpartikeln, die somit eine höhere elektrische Leitfähigkeit ausbilden, als in amorphen Matrizen, in denen eine homogene Füllstoffverteilung vorhanden ist.

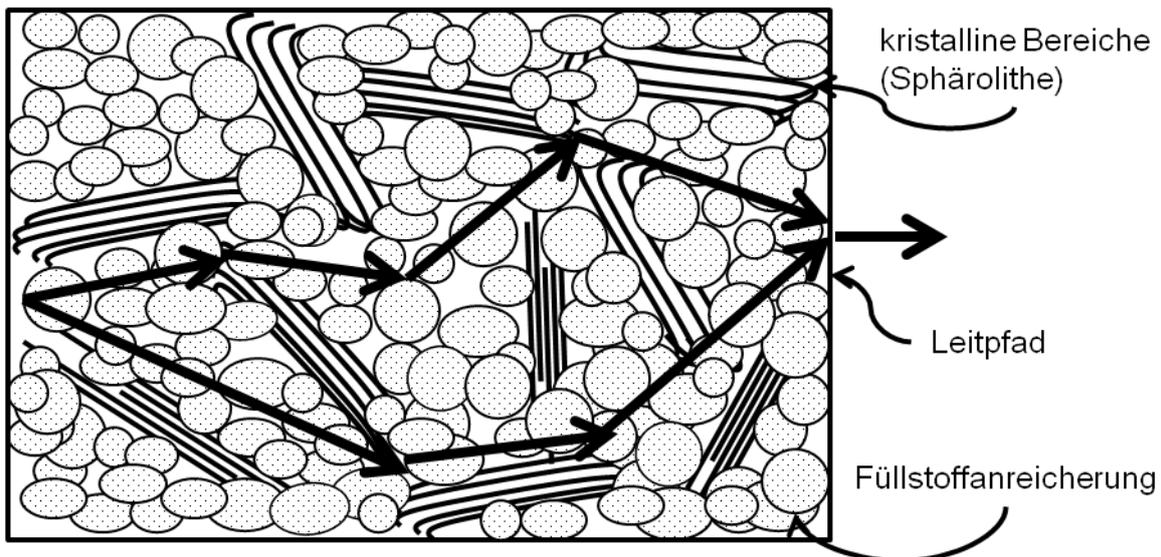


Abbildung 5.14: Schematische Darstellung eines partikulären Füllstoffes in einer teilkristallinen thermoplastischen Matrix. Im kristallinen Bereich kommt es zu einer Füllstoffverarmung, im amorphen Bereich zu einer Füllstoffanreicherung.

Die elektrische Leitfähigkeit und damit die thermoelektrische Gütezahl ZT der Prüfkörper mit PA COPO sind mit $\sigma_{PA\ COPO} = 3,4 \times 10^{-9}$ S/cm und $ZT_{PA\ COPO} = 8,0 \times 10^{-13}$ die jeweils niedrigsten der gesamten Messreihe. Dieser Effekt ist womöglich auf die bei Raumtemperatur flexible Matrix PA COPO zurückzuführen, da die Füllstoffpartikel keine ausreichende mechanische Fixierung erfahren und somit die Leitpfade im Partikelnetzwerk nicht stabil sind. Auf eine mechanische Belastung dieser Prüfkörper im Handversuch reagiert die Messung der elektrischen Leitfähigkeit äußerst sensibel, womit diese These zusätzlich unterstützt wird. Eine Nutzung von PA COPO als Matrix eines flexiblen TEGs kommt somit nicht in Frage.

Fortan fällt die Auswahl auf die vier teilkristallinen Matrizen PA12, PP COPO, PEEK und PPS, die im Folgenden mit einem optimierten Füllstoff hinsichtlich der thermoelektrischen Eigenschaften untersucht werden. Dabei fällt vorerst die Wahl auf den Füllstoff FTO, da dieser wie in Kapitel 5.2.3 gezeigt ähnliches Potential wie der Füllstoff ATO aufweist, allerdings aufgrund der größeren Partikel eine bessere Verarbeitbarkeit im Polymer bietet.

5.3.2 Fokus auf Verbundwerkstoffe mit teilkristallinen Matrizen

Tabelle 5.4 zeigt die Messwerte σ , λ , S und den berechneten Wert ZT für Probekörper mit $\phi = 50$ Vol.-% des Füllstoffes FTO in den teilkristallinen Matrizen PA12, PP COPO, PEEK und PPS. Die elektrische Leitfähigkeit ist jeweils an drei Probekörpern gemessen und die Standardabweichung ist als Schwankung in der Tabelle angegeben. Zudem sind weitere Eigenschaften der Verbundwerkstoffe wie der Relativ-Preis der Matrix zu PP COPO, die maximale Einsatztemperatur und die Verarbeitbarkeit als Grundlage für eine Vergleichsqualifizierung aufgeführt.

Die elektrischen Leitfähigkeiten erstrecken sich von $\sigma_{PA12} = 1,4 \times 10^{-3}$ S/cm über $\sigma_{PPS} = 2,6 \times 10^{-2}$ S/cm und $\sigma_{PEEK} = 4,2 \times 10^{-2}$ S/cm hinzu $\sigma_{PP\ COPO} = 1,1 \times 10^{-1}$ S/cm. Die gemessenen Wärmeleitfähigkeiten liegen alle über 1 W/mK mit $\lambda_{PA12} = 1,58$ W/mK, $\lambda_{PP\ COPO} = 1,25$ W/mK, $\lambda_{PEEK} = 1,0$ W/mK und $\lambda_{PPS} = 1,14$ W/mK. Die gemessenen Seebeckkoeffizienten liegen erwartungsgemäß alle in der Größenordnung des reinen FTO Pulvers mit den Werten $S_{PP\ COPO} = -58,5$ μ V/K, $S_{PEEK} = -69,7$ μ V/K und $S_{PPS} = -51,5$ μ V/K. Am Verbundwerkstoff mit der Matrix PA12 konnte keine zuverlässige Messung des Seebeckkoeffizienten durchgeführt werden, was vermutlich wieder der vergleichsweise hohen elektrischen Innenwiderstände der Probekörper geschuldet ist (vergleiche

Kapitel 5.2.1). Es wird zum Zwecke der Berechnung von ZT_{PA12} ein Seebeckkoeffizient von $S_{PA12} = -60 \mu\text{V/K}$ angenommen, der in etwa einem mittleren Wert der drei anderen Verbundwerkstoffe entspricht sowie mit dem Wert des reinen Pulverfüllstoffs $S_{FTO} = -65 \mu\text{V/K}$ vereinbar ist. Eine Unsicherheit in dieser Größenordnung hat ohnehin keinen nennenswerten Einfluss auf ZT , nachdem σ deutlich dominanter ist. Die Tatsache unterschiedlicher Seebeckkoeffizienten durch unterschiedliche Matrizen ist ungewöhnlich, da weder Matrix noch Füllstoffgehalt einen nennenswerten Einfluss auf S haben sollten, wie in Kapitel 5.2.1 diskutiert wurde. Eine mögliche Erklärung ist die Verarbeitungstemperatur von PEEK mit $T_{\text{Verarbeitung, PEEK}} \approx 400 \text{ }^\circ\text{C}$, die im Bereich der Herstellungstemperatur der FTO-Füllstoffe mit $T_{\text{Herstellung, FTO}} < 350 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt. Somit könnten die thermoelektrischen Eigenschaften des FTO-Füllstoffs durch die Verbundwerkstoffherstellung und den Spritzguss leicht verändert worden sein.

Die berechneten ZT -Werte liegen somit bei $ZT_{PA12} = 9,5 \times 10^{-8}$, $ZT_{PP \text{ COPO}} = 9,7 \times 10^{-6}$, $ZT_{PEEK} = 6,5 \times 10^{-6}$ und $ZT_{PPS} = 1,9 \times 10^{-6}$. Werden die weiteren Eigenschaften der Matrizen und Verbundwerkstoffe verglichen, so fällt auf, dass PA12 und PP COPO mit $T_{\text{Einsatz, PA12}} = 110 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T_{\text{Einsatz, PP COPO}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ eine vergleichsweise niedrige maximale Einsatztemperatur für einen späteren TEG liefern. Dahingegen können mit PEEK und PPS Einsatztemperaturen von über $T_{\text{Einsatz, PEEK}} > 250 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T_{\text{Einsatz, PPS}} > 150 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden. Die chemische Beständigkeit aller vier Kunststoffe gegen diverse Säuren, Laugen und Lösemittel und viele weitere Parameter kann in Referenz ¹²³ individuell nachgeschlagen werden. PEEK ist der untersuchte Kunststoff mit der höchsten Temperaturbeständigkeit allerdings auch mit dem höchsten Preis. Es ist über einen Faktor 50 teurer als PP COPO, welches sicherlich für manche TEG-Anwendungen als günstigste Lösung interessant ist. Die Verarbeitbarkeit der Verbundwerkstoffe ist bei PA12 und PP COPO trotz des hohen Füllstoffgehaltes von $\phi = 50 \text{ Vol.-%}$ sehr gut. Der hochgefüllte Verbundwerkstoff mit PEEK ist zwar ähnlich gut verarbeitbar, allerdings sind hohe Verarbeitungstemperaturen von über 400°C notwendig, die eine Produktion aufwendiger und teurer machen. Somit wird die Verarbeitbarkeit von PEEK mit „gut“ bewertet. Die hochgefüllten Verbundwerkstoffe mit PPS waren bereits aufgrund des maximalen Drehmoments des Kneters nur schwer herzustellen. Die Verarbeitungsviskosität musste teilweise mit Temperaturen oberhalb der angegebenen Verarbeitungstemperatur von $T_{\text{Verarbeitung, PPS}} > 340^\circ\text{C}$ justiert werden, um die Probekörper herstellen zu können. Daher wird die Verarbeitbarkeit von PPS als „schlecht“ bewertet.

Tabelle 5.4: Messergebnisse von σ , λ und S sowie ZT von Verbundwerkstoffen bestehend aus $\Phi = 50$ Vol.-% FTO in teilkristallinen thermoplastischen Matrizen sowie weitere wichtige Attribute der Verbundwerkstoffe. Die Schwankung von σ ist die Standardabweichung gemessen an drei Probekörpern.

	PA12	PP COPO	PEEK	PPS
gemessene Werte				
$\sigma / S/cm$	$(1,4 \pm 0,65) \times 10^{-3}$	$(1,1 \pm 0,54) \times 10^{-1}$	$(4,2 \pm 0,83) \times 10^{-2}$	$(2,6 \pm 1,2) \times 10^{-2}$
$\lambda / W/mK$	1,58	1,25	1,0	1,14
$S / \mu V/K$	-	-58,5	-69,7	-51,5
berechneter Wert				
$ZT / 1$	$9,5 \times 10^{-8}$	$9,7 \times 10^{-6}$	$6,5 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-6}$
weitere Eigenschaften				
rel. Preis ^c $P / P_{PP\ COPO}$	≈ 10	1	>50	≈ 10
Einsatztemperatur ¹²³ in °C	110	100	>250	>150
Verarbeitbarkeit	sehr gut	sehr gut	gut	schlecht
Fazit	negativ	positiv	positiv	negativ

Auf Basis der Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wird PA12 als Thermoplast für die TEG Anwendung ausgeschlossen, da sich hierbei aufgrund der schlechten elektrischen Leitfähigkeit ein um bis zu zwei Dekaden kleinerer ZT -Wert von $ZT_{PA12} = 9,5 \times 10^{-8}$ findet. Der Thermoplast PPS liefert zwar einen vergleichsweise brauchbaren ZT -Wert von $ZT_{PPS} = 1,9 \times 10^{-6}$ und eine vergleichsweise hohe Einsatztemperatur von $T_{Einsatz, PPS} > 150$ °C, wird allerdings aufgrund der schlechten Verarbeitbarkeit nicht weiterverfolgt. Die zwei Matrizen PP COPO und PEEK werden präferiert und decken ein breites Anwendungsspektrum für den Einsatz als TEG Material ab. Die beiden ZT -Werte liegen mit $ZT_{PP\ COPO} = 9,7 \times 10^{-6}$ und $ZT_{PEEK} = 6,5 \times 10^{-6}$ im gleichen Bereich, wohingegen PEEK einen vom Betrag etwas größeren Seebeckkoeffizienten $S_{PEEK} = -69,7 \mu V/K$ im Vergleich zu $S_{PP\ COPO} = -58,5 \mu V/K$ liefert.

Die PEEK-Verbundwerkstoffe haben eine etwas geringere Wärmeleitfähigkeit von $\lambda_{PEEK} = 1,0 W/mK$ im Vergleich zu $\lambda_{PP\ COPO} = 1,25 W/mK$, welche in zweierlei Hinsicht positiv ist. Ein kleineres λ führt zum einen zu einem größeren ZT -Wert und zum anderen zu einer dünneren Bauform des TEGs und somit zu einer Materialkostensparnis, wie in

^c Die relativen Preisangaben sind als Richtwerte zu verstehen und orientieren sich an den Marktpreisen der deutschen Kunststoffindustrie (Januar 2014).

Kapitel 6.2 dargelegt wird. Der Preis von PEEK ist jedoch über einen Faktor 50 höher als der von PP COPO. Hierbei ist allerdings zu erwähnen, dass der Gewichtsanteil des Polymers am hochgefüllten Verbundwerkstoff mit $\Phi = 50$ Vol.-% je nach Rohdichte der Ausgangsmaterialien bei ca. 15 Gew.-% (mit $\rho_{\text{FTO}} = 6,5 \text{ g/cm}^3$ und $\rho_{\text{PEEK}} = 1,3 \text{ g/cm}^3$) liegt. D.h. der Preis des Verbundwerkstoffes wird primär durch den Preis des Füllstoffes dominiert, womit eine Anwendung von PEEK eine weitaus geringere Preissteigerung durch die Materialkosten hervorruft als die Preisdifferenz der beiden Thermoplaste auf den ersten Blick vermuten lässt.

Letztendlich steht mit PEEK ein Hochleistungswerkstoff mit einer Einsatztemperatur von über 250 °C und einer sehr guten chemischen Beständigkeit sowie mit PP COPO ein Massenprodukt mit mäßiger Temperaturbeständigkeit von 100 °C aber einer guten chemischen Beständigkeit und einem sehr geringen Preis zur Verfügung. Insbesondere nachdem die Glasübergangstemperatur von PP COPO mit $T_g < 10$ °C bei Raumtemperatur bereits überschritten ist, ist es interessant, den Temperatureinfluss auf diese Verbundwerkstoffe zu untersuchen. Im Folgenden werden demnach die thermoelektrischen Eigenschaften von PP COPO- und PEEK-Verbundwerkstoffen mit $\Phi = 50$ Vol.-% FTO-Füllstoff in Abhängigkeit der Temperatur bis $T = 110$ °C untersucht.

5.3.3 Thermische Charakterisierung von ausgewählten Verbundwerkstoffen

Abbildung 5.15 zeigt den Verlauf der gemessenen Parameter σ , λ und S der Verbundwerkstoffe mit $\Phi = 50$ Vol.-% des FTO-Füllstoffes in PEEK und PP COPO in Abhängigkeit der Temperatur zwischen $30 \text{ °C} < T < 110 \text{ °C}$ im Vergleich. Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurden die Probekörper im Ofen auf die jeweiligen Messtemperaturen erhitzt und nach einer halben Stunde (zur Homogenisierung der Probertemperatur) in situ gemessen. Die Messtemperaturen für den Seebeckkoeffizienten wurden über die Erhöhung der heißen Seite des Prüfstandes realisiert (vergleiche Kapitel 4.4.3). Die Messung der Wärmeleitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen konnte über die eingebaute Temperaturregelung der LFA vollzogen werden. Alle Messwerte sind dabei zur der besseren Vergleichbarkeit normiert auf die Werte für $T = 30$ °C. Eine Erhöhung der Temperatur von $T = 30$ °C auf $T = 70$ °C führt bei PEEK zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit auf $\sigma_{\text{PEEK},70^\circ\text{C}} = 1,22 \times \sigma_{\text{PEEK},30^\circ\text{C}}$ und bei PP COPO zu $\sigma_{\text{PP COPO},70^\circ\text{C}} = 1,31 \times \sigma_{\text{PP COPO},30^\circ\text{C}}$. Im weiteren Verlauf bis $T = 110$ °C kommt es bei PEEK

zu einer weiteren Erhöhung auf $\sigma_{\text{PEEK},110^\circ\text{C}} = 1,75 \times \sigma_{\text{PEEK},30^\circ\text{C}}$ im Gegensatz zu PP COPO, dessen elektrische Leitfähigkeit wieder auf den Ausgangswert gefallen ist $\sigma_{\text{PP COPO},110^\circ\text{C}} = 1,0 \times \sigma_{\text{PP COPO},30^\circ\text{C}}$.

Die Wärmeleitfähigkeit des Verbundwerkstoffes auf Basis von PEEK steigt im gleichen Temperaturbereich von $T = 30^\circ\text{C}$ bis $T = 110^\circ\text{C}$ linear um 11%, die Wärmeleitfähigkeit des PP COPO Verbundwerkstoffes um 8,8%. Der Seebeckkoeffizient von PP COPO wird im gemessenen Temperaturbereich als konstant bewertet, der von PEEK nimmt mit steigender Temperatur um 10% betragsmäßig leicht zu. Abbildung 5.16 zeigt die nach Gleichung (3.27) berechnete Gütezahl ZT sowie den Wert $Z = \frac{ZT}{T}$, der die Leistungsfähigkeit des Materials ohne den Einfluss der absoluten Temperatur beschreibt. Der ZT -Wert des PEEK Verbundwerkstoffes nimmt somit von $T = 30^\circ\text{C}$ bis $T = 110^\circ\text{C}$ um einen Faktor 2,4 zu, was allerdings unter anderem der Miteinbeziehung der absoluten Temperatur in Kelvin in ZT geschuldet ist. Die reine Erhöhung der Leistungsfähigkeit des Materials Z ohne den Einflussfaktor Temperatur liegt mit einem Faktor 1,9 etwas darunter. Der ZT -Wert des PP COPO Verbundwerkstoffes nimmt bis zu einer Temperatur von $T = 70^\circ\text{C}$ um einen Faktor von 1,4 zu, wohingegen für höhere Temperaturen nur noch ein Faktor von 1,2 zu verzeichnen ist. Ohne den rechnerischen Einfluss der absoluten Temperatur nimmt die Leistungsfähigkeit Z gar um 10% ab im Vergleich zu den Werten bei $T = 30^\circ\text{C}$.

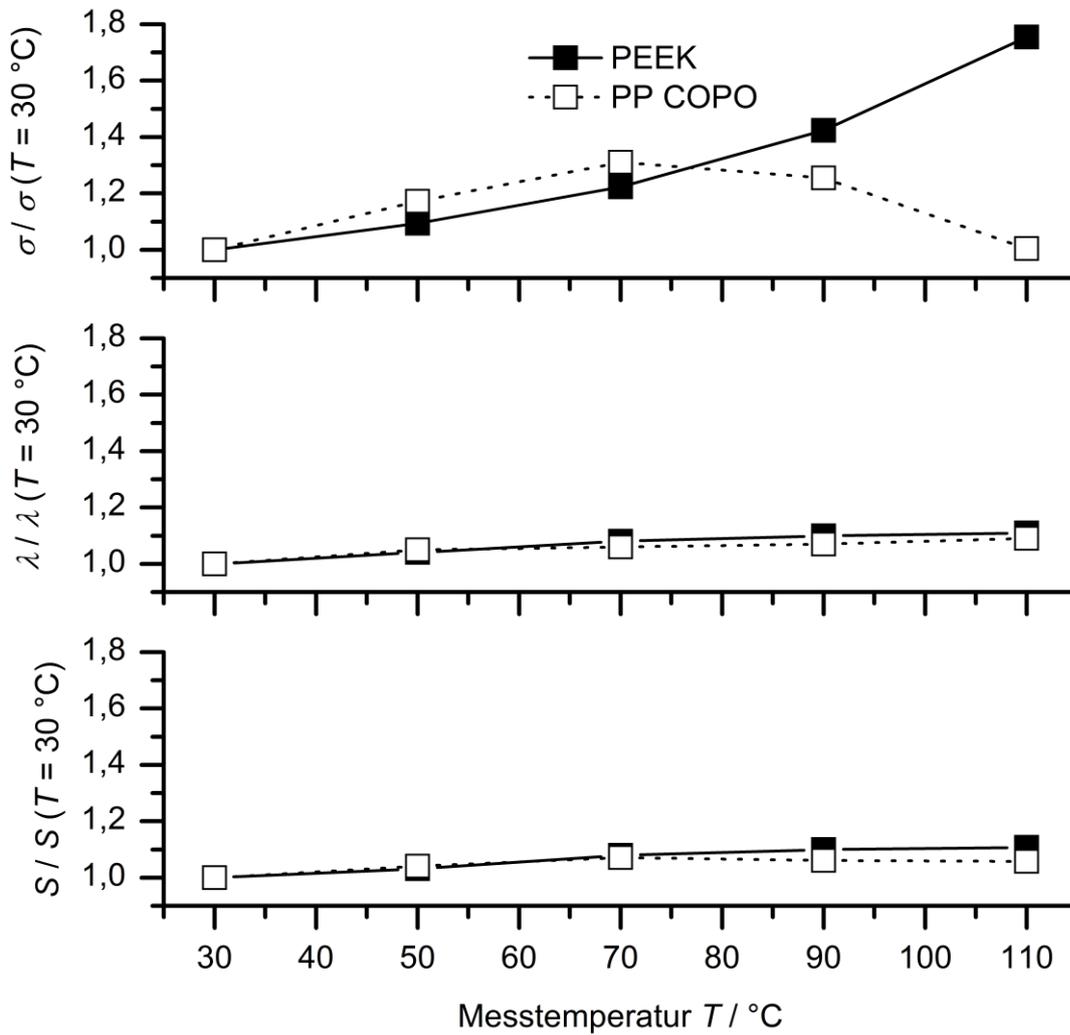


Abbildung 5.15: Messergebnisse von σ , λ und S von Verbundwerkstoffen aus $\phi = 50$ Vol.-% FTO in PEEK und PP COPO in Abhängigkeit der Messtemperatur zwischen $T = 30$ und 110 °C. Die Darstellung ist zur besseren Vergleichbarkeit auf die Werte bei $T = 30$ °C genormt.

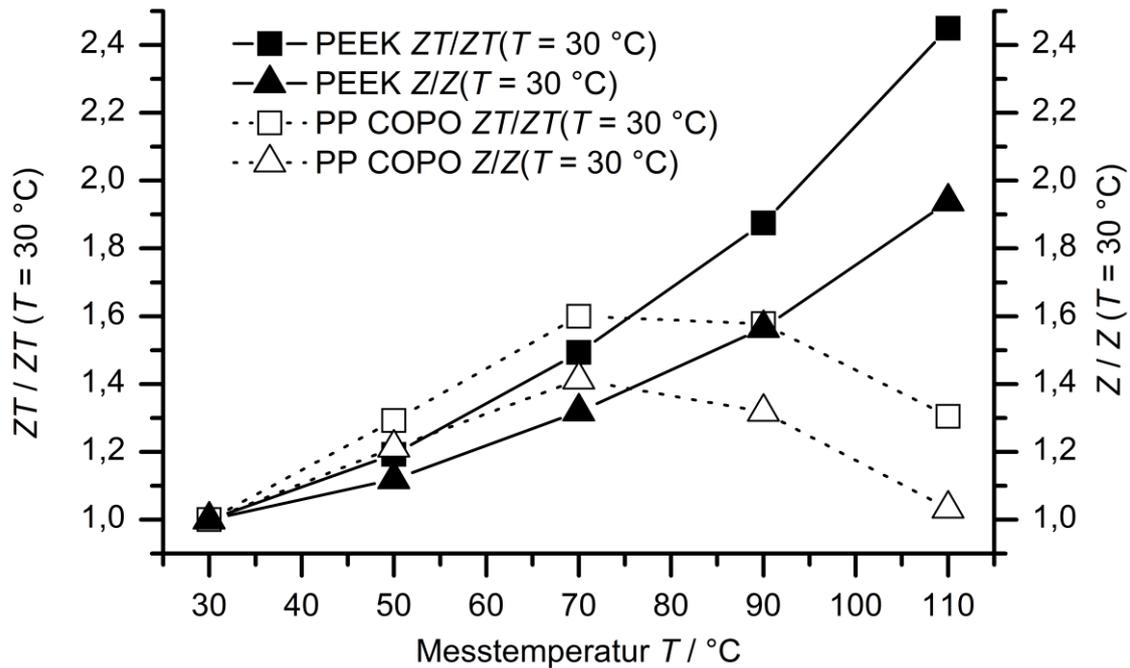


Abbildung 5.16: Ergebnis der aus den gemessenen Parametern aus Abbildung 5.15 berechneten Werte $ZT(T)$ und $Z(T) = ZT(T)/T$ von Verbundwerkstoffen aus $\Phi = 50$ Vol.-% FTO in PEEK und PP COPO in Abhängigkeit der Messtemperatur zwischen $T = 30$ und 110 °C. Die Darstellung ist zur besseren Vergleichbarkeit auf die Werte bei $T = 30$ °C genormt.

Als Erklärung für die Temperaturabhängigkeit von ZT muss primär die der elektrischen Leitfähigkeit betrachtet werden. Die Erhöhung von σ ist vermutlich auf die thermische Überwindung von Partikelgrenzen nach Gleichung (3.10) zurückzuführen. Eine thermische Anregung weiterer Ladungsträger ins Leitungsband ist vernachlässigbar, da sich der Füllstoff FTO bei Raumtemperatur im Bereich der Ladungsträgererschöpfung befindet (vgl. Abbildung 3.1), wonach sich alle Dotierladungsträger bereits im Leitungsband befinden. Eine weitere Möglichkeit den Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur zu erklären, wäre eine thermische Aktivierung der Ladungsträgermobilität. Bei hohen Dotierkonzentrationen ist allerdings eher das Gegenteil der Fall, d.h. tendenziell kommt es zu einer Verringerung der Ladungsträgermobilität mit zunehmender Temperatur in diesem Bereich, vermutlich aufgrund einsetzender weiterer Streumechanismen der Ladungsträger.²⁵

Im Falle der Matrix PP COPO wird die thermische Überwindung der Partikelgrenzen durch einen weiteren Effekt überlagert. Die Höhe der Coulomb-Barrieren (beeinflusst u.A. durch den Abstand der Partikel) sowie die Anzahl der Leitpfade innerhalb der isolierenden Matrix

sind von der Packungsdichte der Füllstoffpartikel und somit von der Füllstoff-Volumenkonzentration im Polymer abhängig. Eine Erhöhung der Temperatur führt materialspezifisch zu einer thermischen Ausdehnung des Verbundwerkstoffes. Hierbei dehnt sich insbesondere die polymere Matrix (Wärmeausdehnungskoeffizienten $\alpha_{PP\ COPO} \approx 150 \times 10^{-6}/mK^{123}$ und $\alpha_{PEEK} = 47 \times 10^{-6}/mK^{123}$) aus und vergrößert das effektive Volumen des gesamten Verbundwerkstoffes. Hierbei wird, wie in Abbildung 5.17 schematisch dargestellt, das leitfähige Partikel-Netzwerk quasi auseinander gezogen. Hierdurch wird der Volumenfüllgrad bezogen auf das Gesamtvolumen verkleinert und somit wird ebenso die Netzwerkdichte der leitfähigen Partikel geringer, also die Partikelabstände größer und es werden elektrische Leitpfade unterbrochen. Eine Messung der Wärmeausdehnungskoeffizienten zeigt, dass der hochgefüllte Verbundwerkstoff mit PEEK eine um einen Faktor 2 kleinere thermische Ausdehnung $\alpha_{FTO,PEEK} = 29,6 \times 10^{-6}/K$ besitzt als der Verbundwerkstoff aus PP COPO mit $\alpha_{FTO,PP\ COPO} = 65,2 \times 10^{-6}/K$. Somit kommt es zu einer intensiveren Trennung der Leitpfade bei PP COPO und daraus folgend zu einer stärkeren Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit. Die Tatsache, dass sich der Seebeckkoeffizient im gemessenen Temperaturbereich kaum ändert, ist vermutlich eine Folge seiner Unabhängigkeit gegenüber dem Volumenfüllgrad ϕ oberhalb der Perkolationschwelle. Die Wärmeleitfähigkeit $\lambda(T)$ ist nach Gleichung (3.14) ein Produkt aus der Temperaturleitfähigkeit $\alpha(T)$ sowie der Wärmekapazität $c_p(T)$ und der Dichte $\rho(T)$ des Verbundwerkstoffes und ändert sich im gemessenen Temperaturbereich kaum.

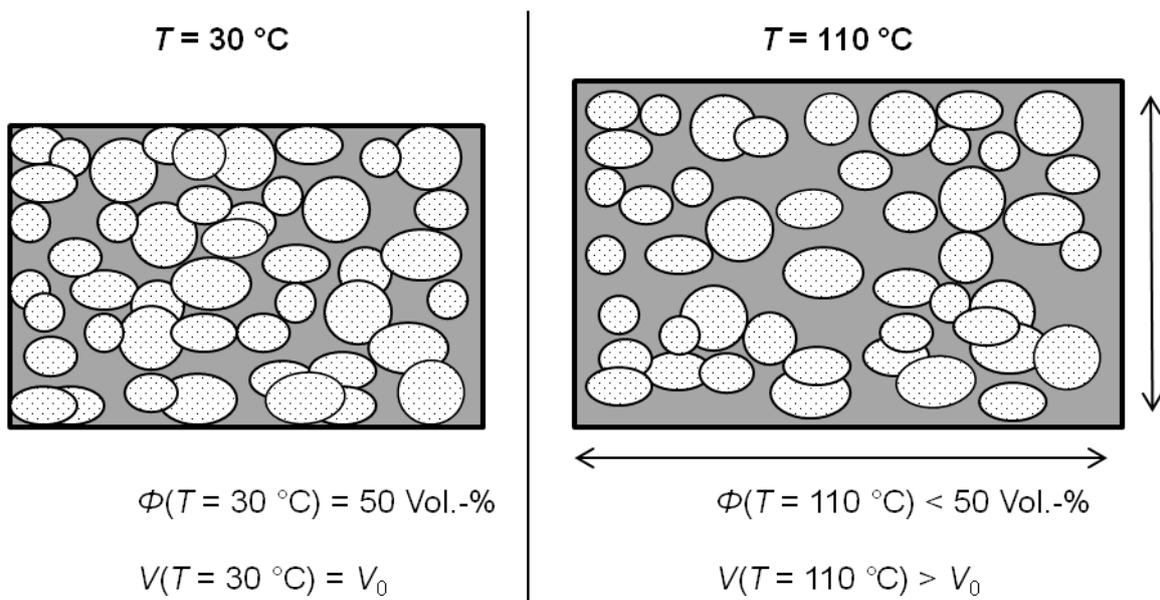


Abbildung 5.17: Schematische Darstellung der thermischen Ausdehnung einer mit Partikeln gefüllten thermoplastischen Matrix und die daraus folgende Lockerung des Partikelnetzwerkes.

Die Kenntnis über das Temperaturverhalten der Verbundwerkstoffe ist natürlich für die maximalen Einsatztemperaturen in der TEG-Anwendung wichtig. Die thermische Überwindung der Partikelübergänge und somit der Anstieg von σ mit der Temperatur ist dabei positiv zu notieren. Die Verschlechterung der Eigenschaften aufgrund der thermischen Ausdehnung ist dabei nicht unbedingt ein Ausschlusskriterium für die Anwendbarkeit, solange die Perkolationsschwelle nicht unterschritten wird oder anderweitige Effekte einen starken Abfall der elektrischen Leitfähigkeit herbeiführen. Das könnte z.B. ein thermisches Erweichen der Matrix sein (vergleiche PA COPO in Kapitel 5.3.1). Es muss zudem sichergestellt werden, dass diese Veränderungen thermisch stabil sind, d.h. keine Langzeitveränderungen der Materialperformance oder ungewollte Hysterese-Effekte auftreten. Bei der Nutzung von PP COPO oberhalb der Glasübergangstemperatur zum Beispiel kann es längerfristig zu ungewollten Fließeffecten kommen, die gegebenenfalls durch eine mechanische Fixierung unterbunden werden müssen.

Zusätzlich zu den intrinsischen Auswirkungen der thermischen Ausdehnung auf ZT ist diese im späteren Verlauf der TEG-Entwicklung wichtig für eine fehlerfreie metallische Anbindung und mäanderförmige Kontaktierung der Thermoschenkel. So haben metallische Werkstoffe wie z.B. Aluminium oder Kupfer, die für die Anbindung grundsätzlich in Frage kämen, die Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{Al} = 23,1 \times 10^{-6}/K$ und $\alpha_{Cu} = 16,5 \times 10^{-6}/K$.¹²⁸ Entsprechend der Differenz der Ausdehnungskoeffizienten zum Verbundwerkstoff und der mechanischen Flexibilität der Werkstoffe muss die maximale Temperaturdifferenz evaluiert werden, um hohe Spannungen und Rissbildung an den Grenzflächen zu vermeiden.

Im Folgenden wird auf Basis der PP COPO Matrix ein Vergleich zwischen verschiedenen $SnO_{1,86}F_{0,14}$ - und $Sn_{0,85}Sb_{0,15}O_2$ -Füllstoffen durchgeführt. Hierbei werden die verschiedenen Verbundwerkstoffe hinsichtlich ihrer thermoelektrischen Eigenschaften, ihrer Einsetzbarkeit als TEG und der Verarbeitbarkeit verglichen und resümiert.

5.3.4 Vergleich von ATO- und FTO-Füllstoffen in Polypropylen

Zusätzlich zu dem bisher untersuchten Füllstoff FTO wird eine weitere $SnO_{1,86}F_{0,14}$ -Variante FTO_v untersucht und mit FTO verglichen. Hierbei handelt es sich um Partikel des gleichen Herstellungsprozesses wie FTO, jedoch mit einer zusätzlichen Maßnahme in der

Pulverherstellung, durch welche die eigentlichen Füllstoffpartikel mit $d_g = 20 \mu\text{m}$ zu größeren Agglomeraten verbacken sind. Dabei sollte die Anzahl der Partikel-Grenzflächen minimiert werden und die elektrische Leitfähigkeit erhöht werden. Die Partikel des Pulvers FTO_V liegen als Granulat in der Größenordnung zwischen 0,1 und 0,5 mm vor. Zusätzlich werden drei $\text{Sn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_2$ -Füllstoffe in die Vergleichsuntersuchung mit einbezogen. Zum einen ist das der Füllstoff ATO, der in Kapitel 5.2.1 die Grundlage der Untersuchungen gebildet hat und zum anderen zwei weitere Varianten von ATO: ATO_V und ATO_{PF} . Beide Varianten sind gezielt mit einem höheren Feinanteil der Partikel $d_g < 1 \mu\text{m}$ hergestellt worden. Ziel war es, jeweils diesen Feinanteil so zu optimieren, dass eine höhere elektrische Leitfähigkeit des Pulvers bei gleichem Seebeckkoeffizienten und somit ein höherer Powerfaktor und ein höherer ZT erzeugt werden. Aufgrund des Anteils kleinerer Partikel ist allerdings die spezifische Oberfläche der Füllstoffe stark angestiegen. Tabelle 5.5 zeigt die gemessenen Werte der BET-Oberfläche, Porenweite sowie Porenvolumen aller Füllstoffe. Die geringsten BET-Oberflächen zeigen die $\text{SnO}_{1,86}\text{F}_{0,14}$ -Füllstoffe mit $BET_{\text{FTO}} = 7,35 \text{ m}^2/\text{g}$ und $BET_{\text{FTOV}} = 10,65 \text{ m}^2/\text{g}$, wobei auffällig ist, dass die agglomerierten Partikel von FTO_V eine leicht größere BET-Oberfläche aufweisen als das Ausgangsprodukt FTO. Dies kann eventuell durch eine Porenentstehung an den verbackenen Kontaktflächen der Partikel erklärt werden, was im Einklang mit dem ebenso größeren Porenvolumen und der größeren Porenweite stünde. Die BET-Oberflächen der $\text{Sn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_2$ -Partikel nehmen von $BET_{\text{ATO}} = 13,5 \text{ m}^2/\text{g}$ über $BET_{\text{ATO}_V} = 24,9 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $BET_{\text{ATO}_{\text{PF}}} = 52,5 \text{ m}^2/\text{g}$ stark zu, was ein gutes Maß für den steigenden Feinanteil ist.

Tabelle 5.5: Vergleich der gemessenen Partikelparameter der BET-Oberfläche, Porenvolumen und Porenweite von fünf verschiedenen Füllstoffen.^d

	FTO	FTO_V	ATO_{PF}	ATO	ATO_V
BET / m²/g	7,35	10,65	52,5	13,5	24,9
Porenvolumen in cm³/g	0,0251	0,0681	0,099	0,025	0,048
Porenweite in Å	136,4	256,06	75,48	75,08	76,4
Bemerkung	Partikelgröße ca. $d_g = 20 \mu\text{m}$	agglomeriertes FTO, Granulat	ATO mit hohem Feinanteil	Partikelgröße ca. $d_g = 1 \mu\text{m}$	ATO mit höherem Feinanteil

^d Die BET-Messungen wurden dankenswerterweise von der Firma Merck KGaA durchgeführt.

In Tabelle 5.6 sind die gemessenen thermoelektrischen Parameter sowie die berechneten ZT -Werte von Verbundwerkstoffen aus PP COPO und den Füllstoffen aus Tabelle 5.5 gezeigt. Alle Probekörper sind gefüllt mit $\Phi = 50$ Vol.-% Füllstoff. Des Weiteren ist die Verarbeitbarkeit der verschiedenen Verbundwerkstoffe bewertet und ein Fazit für die Verwendung als TEG-Verbundwerkstoff angegeben. Für den Füllstoff ATO_{PF} war es nicht möglich, Probekörper als Verbundwerkstoff herzustellen, da die extrem hohe spezifische Oberfläche des ATO_{PF} von $BET_{ATO_{PF}} = 52,5 \text{ m}^2/\text{g}$ eine Einarbeitung des Füllstoffes in PP COPO unmöglich gemacht hat.

Die elektrische Leitfähigkeit von FTO liegt mit $\sigma_{FTO} = 1,1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ einen Faktor 2 über der des gröber-partikulären Füllstoffes $\sigma_{FTOV} = 5,3 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$. Die elektrische Leitfähigkeit von ATO liegt mit $\sigma_{ATO} = 3,99 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ knapp eine halbe Dekade höher als die des optimierten ATO_V mit $\sigma_{ATO_V} = 7,5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$. Die Wärmeleitfähigkeiten der FTO und FTO_V Verbundwerkstoffe liegen mit $\lambda_{FTO} = 1,25 \text{ W/mK}$ und $\lambda_{FTOV} = 1,14 \text{ W/mK}$ deutlich über denen der ATO und ATO_V Verbundwerkstoffe mit $\lambda_{ATO} = 0,88 \text{ W/mK}$ und $\lambda_{ATO_V} = 0,80 \text{ W/mK}$. Die Seebeckkoeffizienten der FTO und FTO_V Verbundwerkstoffe liegen bei $S_{FTO} = -58,5 \text{ } \mu\text{V/K}$ und $S_{FTOV} = -57,9 \text{ } \mu\text{V/K}$, womit deren Betrag in etwa doppelt so hoch ist wie der Betrag der Seebeckkoeffizienten von ATO und ATO_V Verbundwerkstoffen. Deren Seebeckkoeffizienten sind $S_{ATO} = -26,6 \text{ } \mu\text{V/K}$ und $S_{ATO_V} = -33,4 \text{ } \mu\text{V/K}$. Die resultierenden ZT -Werte sind gleich für die Verbundwerkstoffe mit FTO und ATO $ZT_{FTO} = 9,7 \times 10^{-6}$ und $ZT_{ATO} = 1,0 \times 10^{-5}$, die mit den optimierten Füllstoffen sind mit $ZT_{FTOV} = 4,9 \times 10^{-6}$ und $ZT_{ATO_V} = 3,4 \times 10^{-6}$ jeweils niedriger. Die Verarbeitbarkeit des Füllstoffes ATO ist durch die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche von $BET_{ATO} = 13,5 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $BET_{ATO_V} = 24,9 \text{ m}^2/\text{g}$ verschlechtert worden. Die Variante FTO_V bietet hingegen eine gleichgute Verarbeitbarkeit, d.h. unter Anderem eine niedrige Verarbeitungsviskosität, wie FTO und wird als sehr gut bewertet.

Tabelle 5.6: Vergleich der gemessenen Parameter σ , λ , S und dem daraus berechneten ZT von Verbundwerkstoffen aus $\phi = 50$ Vol.-% unterschiedlicher Füllstoffe in PP COPO. Des Weiteren dient die Verarbeitbarkeit als zusätzliche Grundlage für die Vergleichsevaluation. Die Schwankung von σ ist die Standardabweichung gemessen an drei Probekörpern.

	FTO	FTO _V	ATO _{PF}	ATO	ATO _V
gemessene Werte					
σ / S/cm	$(1,1 \pm 0,54) \times 10^{-1}$	$(5,3 \pm 2,3) \times 10^{-2}$	-	$(4,0 \pm 0,46) \times 10^{-1}$	$(7,5 \pm 3,7) \times 10^{-2}$
λ / W/mK	1,25	1,14	-	0,88	0,80
S / μ V/K	-58,5	-57,9	-	-26,6	-33,4
berechneter Wert					
ZT / 1	$9,7 \times 10^{-6}$	$4,9 \times 10^{-6}$	-	$1,0 \times 10^{-5}$	$3,4 \times 10^{-6}$
weitere Eigenschaften					
Verarbeitbarkeit	sehr gut	sehr gut	-	gut	schlecht
Fazit	positiv	negativ	negativ	positiv	negativ

Werden ausschließlich die thermoelektrischen Gütezahlen betrachtet, so fällt auf, dass es zwischen den grundverschiedenen Füllstoffen ATO und FTO mit $ZT_{ATO/FTO} \approx 1 \times 10^{-5}$ keinen Unterschied gibt. Näher betrachtet punktet allerdings der Füllstoff FTO mit einem weitaus besseren Seebeckkoeffizienten von $S_{FTO} = -58,5 \mu\text{V/K}$ im Vergleich zu $S_{ATO} = -26,6 \mu\text{V/K}$. Beide Seebeckkoeffizienten sind ähnlich denen des jeweils reinen Pulvers. Der betragsmäßig doppelt so große Seebeckkoeffizient von FTO ist ein großer Vorteil, da S nahezu unabhängig von der polymeren Matrix und des Volumenfüllgrades konstant ist und somit direkt auf die Verbundwerkstoffe übertragen werden kann. Die elektrischen Leitfähigkeiten beider $\text{Sn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_2$ -Varianten liegen über denen der $\text{SnO}_{1,86}\text{F}_{0,14}$, was über die Ladungsträgerdichte nach Gleichung (3.25) mit dem kleineren Seebeckkoeffizienten von ATO und ATO_V im Vergleich zu FTO und FTO_V korreliert.

Die feinpartikuläre Variante ATO_V liefert durch eine schlechtere elektrische Leitfähigkeit einen dementsprechend schlechteren ZT -Wert. Die Weiterentwicklung des Füllstoffes FTO durch Verbackung der $\text{SnO}_{1,86}\text{F}_{0,14}$ -Partikel zu FTO_V hat zu einer Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit geführt, was durch scherkraftbedingte Zerstörung der Agglomerate beim Knet- und/oder Spritzgussprozess erklärt werden kann. Die Bruchfragmente könnten danach kleiner sein als die Ausgangspartikel und somit sogar mehr Grenzflächen beinhalten als das Ausgangspulver FTO. Diese Erklärung würde im Einklang stehen mit der etwas geringeren thermischen Leitfähigkeit von FTO_V mit

$\lambda_{FTOV} = 1,14 \text{ W/mK}$ zu FTO mit $\lambda_{FTO} = 1,25 \text{ W/mK}$. Die kleinere Wärmeleitfähigkeit des ATO-Verbundwerkstoffes mit $\lambda_{ATO} = 0,88 \text{ W/mK}$ im Vergleich zu FTO mit $\lambda_{FTO} = 1,25 \text{ W/mK}$ ist auf die kleineren Partikel und damit auf die größere Anzahl der Grenzflächen zurückzuführen. Hierdurch sind Phononen-Streueffekte dominanter, wodurch eine geringere Wärmeleitfähigkeit resultiert. Dies spiegelt sich zum einen positiv im ZT -Wert wieder und zum anderen bietet es die Möglichkeit, eine um 30% dünnere TEG-Struktur zu realisieren, womit dementsprechend Materialkosten gespart werden können. Dieser Sachverhalt wird konkret in Kapitel 6.2 diskutiert.

Wird die elektrische Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffes mit $\phi = 50 \text{ Vol.-%}$ FTO in PP COPO von $\sigma_{FTO} = 1,1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ mit der des reinen Pulver-Formpresskörpers von $\sigma_{FTO, \text{rein}} = 1,5 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ verglichen, wird klar, dass bei FTO bereits nahezu die Leitfähigkeit des Formpresskörpers ohne polymerem Anteil erreicht ist. Es ist hier also keine weitere signifikante Steigerung von σ im Verbundwerkstoff zu erwarten. Der Vergleich von $\phi = 50 \text{ Vol.-%}$ ATO in PP COPO von $\sigma_{ATO} = 4,0 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ zum reinen Formpresskörper $\sigma_{ATO, \text{rein}} = 1,7 \text{ S/cm}$ lässt dagegen noch weiteres Verbesserungspotential vermuten. Dies ist vermutlich aufgrund der kleineren Partikelgröße von $d_{g,ATO} = 1 \mu\text{m}$ der Fall, da hiermit wesentlich mehr hochohmige Partikelübergänge als bei großen FTO-Partikeln mit $d_{g,FTO} = 20 \mu\text{m}$ existieren. Nachdem sich die elektrisch isolierende Matrix im Verbundwerkstoff zwischen jedem Partikel-Kontakt seriell befindet, ist ihr Einfluss beim fein-partikulären ATO-Füllstoff wesentlich größer als beim gröberem FTO-Füllstoff. Zudem haben feinere Partikel wesentlich kleinere effektive Auflageflächen als grobe Partikel, wodurch die ohnehin größeren Engewiderstände durch die isolierende Matrix nochmals stärker beeinflusst werden. Ein Ansatz wäre demnach die polymere Komponente zu reduzieren, um die elektrische Anbindung der Partikel zu begünstigen ohne jedoch eine ausreichende mechanische Festigkeit einzubüßen.

Die in Kapitel 5.2.3 erwartete Steigerung von ZT durch eine porenfreie Erhöhung des Füllgrades ϕ konnte nicht bestätigt werden. Der Grund hierfür ist, neben einer moderaten Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit von $\phi = 25 \text{ Vol.-%}$ mit $\sigma_{ATO, \text{Silikon}}(\phi = 25) = 3,3 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ auf $\phi = 50 \text{ Vol.-%}$ mit $\sigma_{ATO, \text{PP COPO}}(\phi = 50) = 4,0 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$, eine Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit von $\lambda_{ATO, \text{Silikon}}(\phi = 25) = 0,6 \text{ W/mK}$ auf $\lambda_{ATO, \text{PP COPO}}(\phi = 50) = 0,88 \text{ W/mK}$. Allerdings handelt es sich hierbei mit dem thermoplastischen PP COPO und dem duromeren Silikon um zwei

grundverschiedene Matrixsysteme mit jeweils unterschiedlichen Verarbeitungsmerkmalen, was einen direkten Vergleich der elektrischen und der thermischen Leitfähigkeit erschwert.

Ein weitere Ansatz, ZT auf Basis der bisherigen Erkenntnisse zu erhöhen, wird in Kapitel 5.4 verfolgt. Es soll die elektrische Leitfähigkeit von ATO-Verbundwerkstoffen auf nahezu die der reinen Pulver Formpresskörper erhöht werden, sowie die thermische Leitfähigkeit minimiert werden. Durch Nutzung des Formpressverfahrens kann der, durch den hohen Feinanteil auf die elektrische Leitfähigkeit optimierte, Füllstoff ATO_{PF} verwendet werden, da beim Pressvorgang kein fließfähiges Material vorliegen muss, wie z.B. beim Spritzguss.

Zusammenfassend kann die Aussage getroffen werden, dass mit dem in diesem Kapitel entwickelten thermoplastischen Verbundwerkstoff FTO und ATO in PP COPO mit $ZT_{ATO/FTO} = 1 \times 10^{-5}$ oder in PEEK ein vielversprechendes thermoelektrisches Material zur Verfügung steht. Es kann durch preisgünstige und konventionelle Verfahren wie Spritzguss, Extrusion oder Heißpressen prozessiert werden. Die erreichte Gütezahl $ZT_{ATO/FTO} = 1 \times 10^{-5}$ liegt dabei im Bereich anderer Thermoelektrik-Forschungen die auf polymeren Werkstoffen basieren.⁹⁴

5.4 Optimierung der TE-Verbundwerkstoffe auf Duromerbasis

In diesem Kapitel sollen die sehr guten thermoelektrischen Eigenschaften des Füllstoffes ATO und dessen Weiterentwicklung ATO_{PF} genutzt werden, um ausgehend von den Formpresskörpern aus reinem Füllstoff einen Verbundwerkstoff zu entwickeln. Hierbei spielt die BET-Oberfläche der Füllstoffe eine eher untergeordnete Rolle, da durch die Herstellungsrouten von Formpresskörpern kein fließfähiger Verbundwerkstoff vorhanden sein muss. Aus diesem Grund ist es möglich, den optimierten Füllstoff ATO_{PF} , trotz seiner sehr hohen BET-Oberfläche von $BET_{ATO_{PF}} = 52,5 \text{ m}^2/\text{g}$, gut zu verarbeiten. Durch einen uniaxialen Druck von $p = 75000 \text{ N/cm}^2$ wird, wie in Kapitel 4.2.6 beschrieben, eine sehr hohe Partikel-Verdichtung herbeigeführt.

Es wird in den folgenden Versuchsreihen sukzessive die duromere Silikonmatrix zum Pulverfüllstoff hinzugegeben um einen Verbundwerkstoff zu erhalten, dessen ZT -Wert dem des reinen Füllstoffes ähnelt, allerdings eine ausreichende mechanische Festigkeit erlangt. Aufgrund der polyadditionshärtenden Polysiloxanmatrix kommt es zu fast keinem Volumenschrumpf während der Härtung und somit zu keinen Spannungen oder Rissbildung durch die Härtungsreaktion. Zudem bietet das anorganische Silizium-Sauerstoff-Gerüst der Silikonharzmatrix die Möglichkeit einer Temperaturnachbehandlung, um die thermoelektrischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes zu verbessern. Die Verbundwerkstoffherstellung und die Probenherstellung durch Formpressen geschehen wie in Kapitel 4.2.5 und 4.2.6 beschrieben.

5.4.1 Variation des Polymervolumenanteils

Der Matrixgehalt der Probekörper ist im Folgenden in Volumenprozent auf das gesamte Prüfkörpervolumen bezogen und wird mit Π bezeichnet. Abbildung 5.18 zeigt die Messwerte $\sigma(\Pi)$, $\lambda(\Pi)$ und $S(\Pi)$ sowie Abbildung 5.19 die berechneten Werte $ZT(\Pi)$ von Formpresskörpern des Füllstoffes ATO in Abhängigkeit der zugegebenen Matrixmenge von $\Pi = 0 \text{ Vol.-%}$ bis $\Pi = 35 \text{ Vol.-%}$. Die elektrische Leitfähigkeit des Formpresskörpers aus reinem ATO Füllstoff, also $\Pi = 0 \text{ Vol.-%}$, ist mit $1,7 \text{ S/cm}$ bereits aus Kapitel 5.1.2 bekannt. Durch die Zugabe von $\Pi = 30 \text{ Vol.-%}$ Silikon kommt es zu einer Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit auf $0,53 \text{ S/cm}$. Die thermische Leitfähigkeit liegt für reinen ATO Füllstoff bei $0,37 \text{ W/mK}$, nimmt bis $\Pi = 15 \text{ Vol.-%}$ sprunghaft auf $0,95 \text{ W/mK}$ zu und ist bei $\Pi = 30 \text{ Vol.-%}$ mit $1,01 \text{ W/mK}$ gesättigt. Der Seebeckkoeffizient liegt für alle

Matrixvolumeneinwaagen im Rahmen der Messgenauigkeit konstant bei $-31\mu\text{V}/\text{K}$. Der ZT -Wert zeigt bei reinem ATO-Füllstoff sein Maximum mit $1,4 \times 10^{-4}$ und nimmt mit zunehmendem Matrixgehalt über bis $\Pi = 30$ Vol.-% auf $1,6 \times 10^{-5}$ ab.

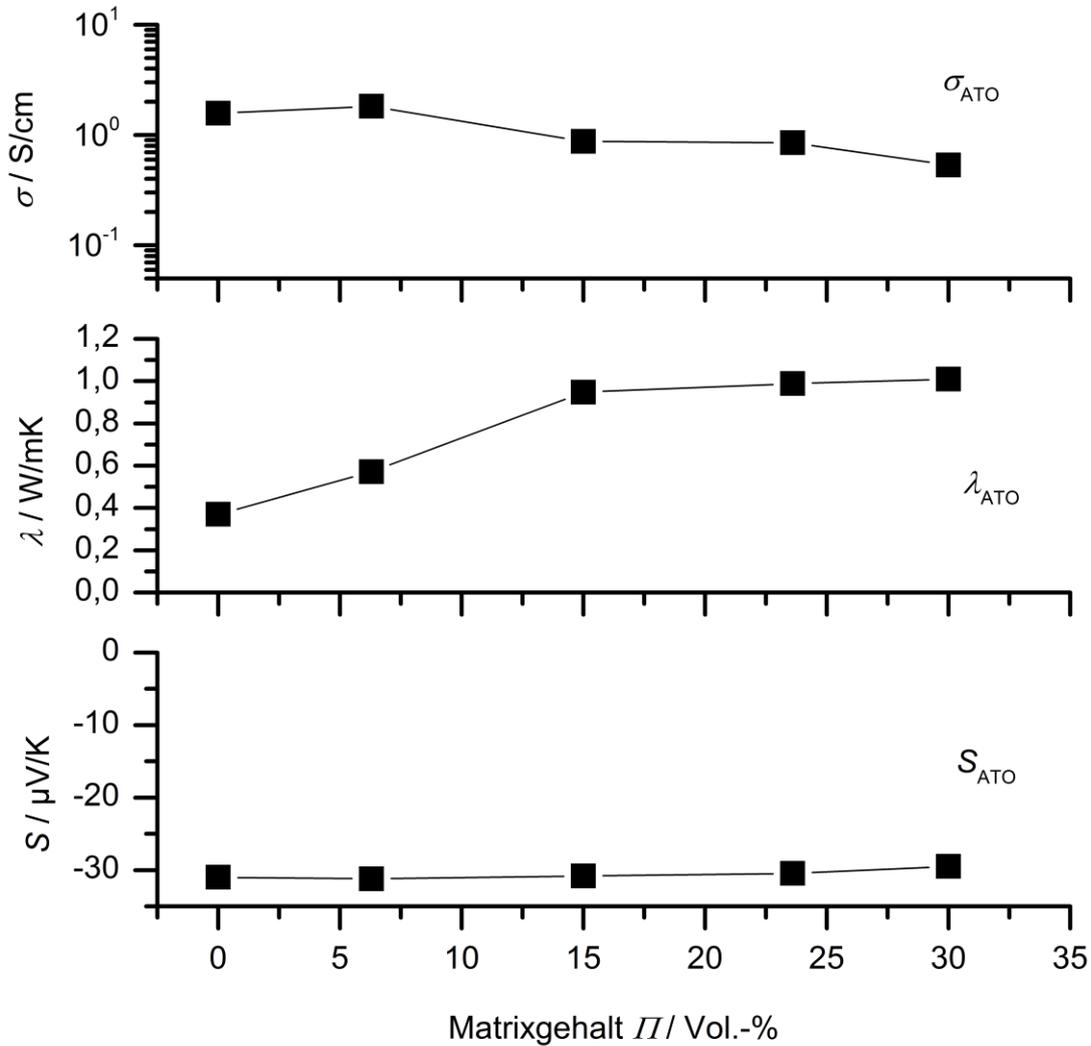


Abbildung 5.18: Messung der Parameter σ , λ und S an Formpresskörpern, bestehend aus dem Füllstoff ATO in Abhängigkeit des Matrixgehaltes Π .

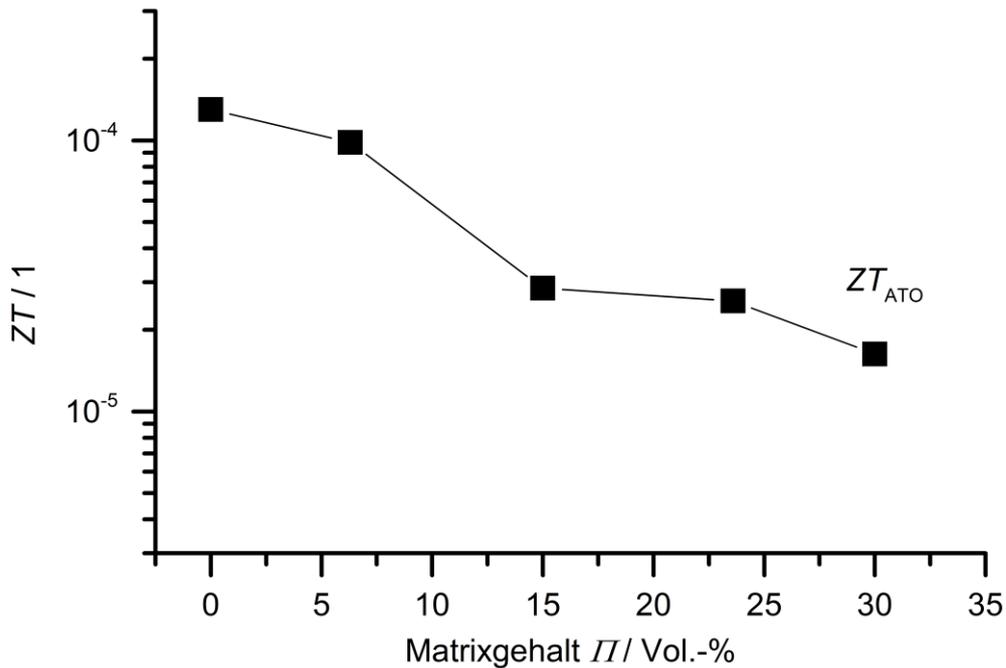


Abbildung 5.19: ZT , berechnet aus den gemessenen Werten σ , λ und S an Formpresskörpern (siehe Abbildung 5.18).

Das gegenläufige Verhalten von $\sigma_{\text{ATO}}(\Pi)$ und $\lambda_{\text{ATO}}(\Pi)$ kann durch die Zugabe von Silikon erklärt werden. Eine Interpretationshilfe hierfür bietet Abbildung 5.20 in der schematisch Formpresskörper aus unterschiedlichen Füllstoff-Matrix-Gemischen gezeigt ist. Gemäß den Messungen der Packungsdichte der Partikel in Kapitel 5.1.2 füllen die ATO-Füllstoffpartikel ein Volumen von $\Phi = 61$ Vol.-% des gesamten Probekörpers aus. Durch Zugabe des Silikons wird primär sukzessive das verbleibende Volumen $V = 100$ Vol.-% - $\Phi = 39$ Vol.-% gefüllt. Dieses Füllen der geometrischen Zwischenräume bewirkt eine Substitution von thermisch isolierenden Lufteinschlüssen mit thermisch besser leitfähigem Silikonharz, was zu einer Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des Verbundwerkstoffes von $\lambda_{\text{ATO}}(0) = 0,37$ W/mK auf $\lambda_{\text{ATO}}(30) = 1,01$ W/mK führt. Bei der Präparationsroute wie sie in Kapitel 4.2.5 beschrieben ist, werden die Füllstoffpartikel vermutlich komplett mit Silikon benetzt. Hierdurch ist davon auszugehen, dass sich bereits bei geringen Matrix-Einwaagen eine dünne isolierende Silikonschicht zwischen den Partikeln befindet, was den Abfall der elektrischen Leitfähigkeit mit zunehmendem Matrix-Gehalt begründen würde. Ab einem Matrixvolumen von $\Pi > 100$ Vol.-% - $\Phi = 39$ Vol.-% sind alle geometrischen Zwischenräume mit Silikonmatrix gefüllt, was zu einer Vergrößerung des gesamten Prüfkörpervolumens führen würde. Ab diesem Punkt wäre

ein stärkerer Abfall der elektrischen Leitfähigkeit und zudem ein Abfall der thermischen Leitfähigkeit zu vermuten, nachdem nun der Füllstoffgehalt bezogen auf das Probekörpervolumen abnimmt: Auch um dies zu zeigen, werden im Folgenden dieselben Untersuchungen wie eben nun aber mit dem optimierten Füllstoff ATO_{PF} unternommen und Matrixvolumina bis $\Pi = 45$ Vol.-% untersucht.

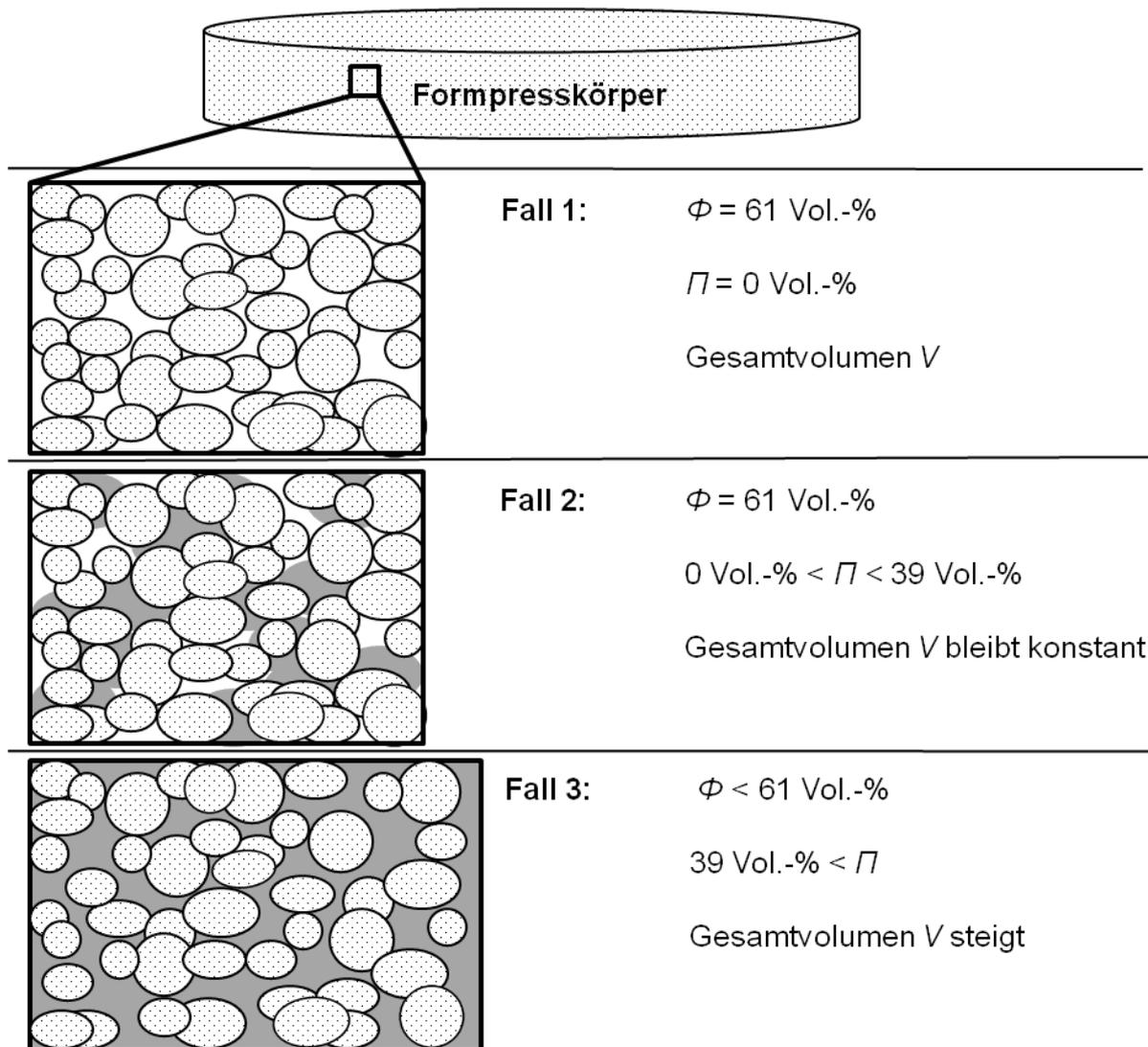


Abbildung 5.20: Schematische Darstellung eines Formpresskörpers aus ATO Partikeln mit einer Packungsdichte von $\phi = 61$ Vol.-% und der sukzessiven Auffüllung der geometrischen Partikel-Zwischenräume mit polymerer Matrix. (**Fälle 1 und 2**) Das makroskopische Volumen wird erst ab einem Grenzwert vergrößert, sodass $\phi < 61$ Vol.-%. (**Fall 3**)

5.4.2 Verwendung einer optimierten Partikelgrößenverteilung

Der Matrixanteil Π wurde mit ATO_{PF} an dieser Stelle bis $\Pi = 45$ Vol.-% variiert, d.h. über das freie Volumen der geometrischen Zwischenräume hinaus. Ferner wurde das Volumen

der Formpresskörper für jede Probe bestimmt, was in Abbildung 5.21 dargestellt ist. Die Volumina der Probekörper von $\Pi = 0$ Vol.-% bis $\Pi = 40$ Vol.-% liegen relativ konstant bei $V(\Pi < 40) \approx 0,26 \text{ cm}^3$, unabhängig vom Volumen der eingewogenen Matrix. Der Probekörper bei $\Pi = 45$ Vol.-% dagegen hat mit $V(\Pi = 45) = 0,33 \text{ cm}^3$ ein um 27 % signifikant größeres Volumen.

Abbildung 5.22 zeigt die Messwerte $\sigma(\Pi)$, $\lambda(\Pi)$ und $S(\Pi)$ sowie Abbildung 5.23 den berechneten Wert $ZT(\Pi)$ von Formpresskörpern des Füllstoffes ATO_{PF} im Vergleich mit ATO in Abhängigkeit von Π . Die elektrische Leitfähigkeit ist für einen Formpresskörper aus reinem ATO_{PF} Füllstoff mit 3,8 S/cm am höchsten. Durch Zugabe der Silikonmatrix nimmt die elektrische Leitfähigkeit erst schwach ab, fällt dann bei $\Pi = 45$ Vol.-% allerdings stärker auf 0,1 S/cm ab. Die thermische Leitfähigkeit nimmt bis zu einem Maximum bei $\Pi = 40$ Vol.-% mit 0,75 W/mK konstant zu, wobei sie bei einem höheren Matrixgehalt von $\Pi = 45$ Vol.-% wieder auf 0,63 W/mK abfällt. Der Seebeckkoeffizient liegt im gemessenen Intervall konstant bei $S_{\text{ATO}_{\text{PF}}}(\Pi) = -27 \text{ } \mu\text{V/K}$. Der berechnete ZT -Wert von ATO_{PF} verläuft ähnlich dem von ATO mit einem Maximum bei $\Pi = 0$ Vol.-% mit $1,6 \times 10^{-4}$. Es ist zunächst ein flacher Rückgang sowie im weiteren Verlauf bis $\Pi = 45$ Vol.-% ein steilerer Abfall auf $4,2 \times 10^{-6}$ zu erkennen. Der ZT -Wert von ATO_{PF} ist dabei konsequent höher als der von ATO , beispielsweise liegt $ZT_{\text{ATO}_{\text{PF}}}(\Pi = 15) = 8,0 \times 10^{-5}$ einen Faktor 3 höher als $ZT_{\text{ATO}}(\Pi = 15) = 2,8 \times 10^{-5}$.

Aus diesen Messungen geht hervor, dass die Optimierung des Feinanteils von ATO zu ATO_{PF} einen klaren Anstieg der elektrischen Leitfähigkeiten bewirkt hat, was z.B. im Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten von reinem ATO mit reinem ATO_{PF} ersichtlich wird.

Die Erhöhung des Probekörpervolumens um 27 % bei $\Pi > 40$ Vol.-% deckt sich mit der Theorie, wie sie in Abbildung 5.20 aufgestellt wurde. Bis zu $\Pi \approx 40$ Vol.-% werden die geometrischen Zwischenräume der Partikel mit Silikonmatrix gefüllt, was einen sukzessiven Anstieg der Wärmeleitfähigkeit zur Folge hat, da die thermisch isolierenden Lufteinschlüsse durch die besser thermisch leitfähige Silikonmatrix substituiert werden. Eine makroskopische Vergrößerung des Probekörpervolumens, bestimmt anhand seiner geometrischen Abmessungen, ist bis $\Pi = 40$ Vol.-% nicht messbar. Durch eine weitere Zugabe der Silikonmatrix auf $\Pi = 45$ Vol.-% kommt es zu einer Vergrößerung des Probekörpervolumens und die Füllstoffpartikel verteilen sich in einem größeren

Gesamtvolumen, wodurch nicht mehr die maximale Packungsdichte, sondern eine dementsprechend kleinere ($\Phi < 61$ Vol.-%) gegeben ist. Hiermit kann am Beispiel von ATO_{PF} der Abfall der thermischen Leitfähigkeit von $\lambda_{ATO_{PF}}(\Pi = 40) = 0,75$ W/mK auf $0,63$ W/mK bei $\Pi = 45$ Vol.-% und der stärkere Abfall der elektrischen Leitfähigkeit von $\sigma_{ATO_{PF}}(\Pi = 40) = 0,5$ S/cm auf $0,1$ S/cm bei $\Pi = 45$ Vol.-% erklärt werden. Dieser steile Abfall der elektrischen Leitfähigkeit um über eine Dekade im Bereich zwischen $\Pi = 30$ Vol.-% und $\Pi = 45$ Vol.-% spricht, im Einklang mit dem Anstieg des Probenvolumens und dem Abfall der thermischen Leitfähigkeit, für eine Vergrößerung des mittleren Partikelabstandes und eine Trennung von Leitpfaden im Partikelnetzwerk.

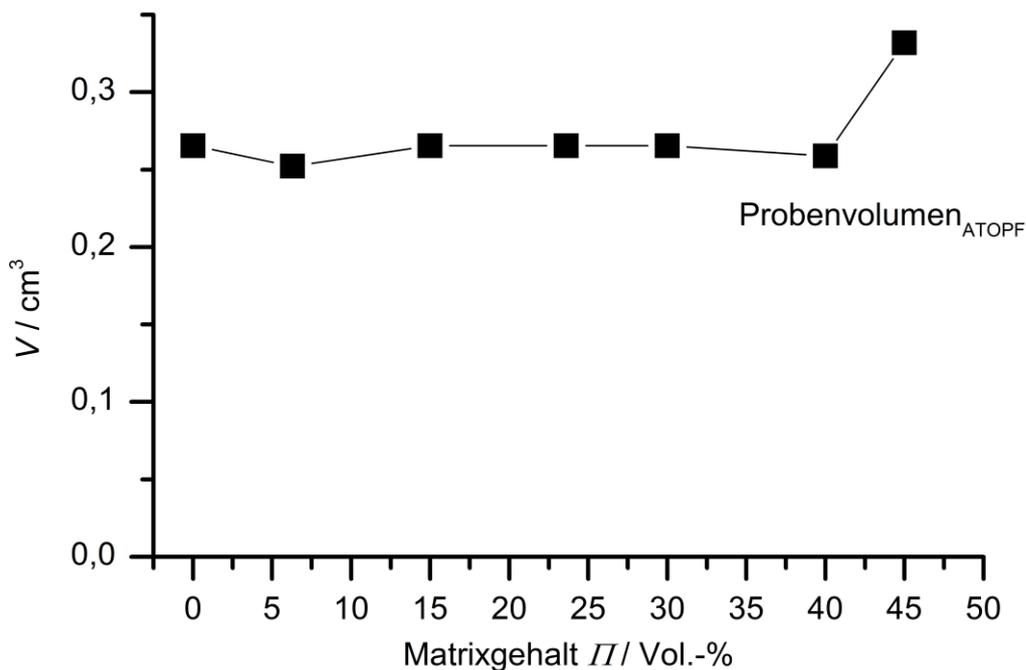


Abbildung 5.21: Messung des Probekörpervolumens von ATO_{PF} Formpresskörpern in Abhängigkeit des Matrixvolumenanteiles Π bezogen auf das gesamte Probekörpervolumen.

Der reine gepresste Pulverfüllstoff hat in beiden Fällen, ATO und ATO_{PF} , erwartungsgemäß die besten thermoelektrischen Eigenschaften, nachdem sich keine Silikonmatrix im Probekörper befindet. Allerdings ist ein Formpresskörper aus reinem Füllstoff ohne einen Hochtemperatur-Sintervorgang mechanisch nicht belastbar und daher nicht als TEG-Werkstoff brauchbar. Der subjektiven Einschätzung nach lässt sich bei den vorliegenden ATO_{PF} Probekörpern ab einer Matrixvolumenkonzentration von $\Pi = 15$ Vol.-% von einer ausreichenden mechanischen Stabilität sprechen. Der direkte Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten von ATO und ATO_{PF} mit $\lambda_{ATO}(\Pi = 15) = 0,95$ W/mK

und $\lambda_{\text{ATOPF}}(\Pi = 15) = 0,61 \text{ W/mK}$ zeigt, dass ATO bei $\Pi = 15 \text{ Vol.-%}$ eine um über 50% größere Wärmeleitfähigkeit besitzt als ATOPF , was durchaus am geringeren Feinanteil von ATO ($BET_{\text{ATO}} = 13,5 \text{ m}^2/\text{g}$) im Vergleich zu ATOPF ($BET_{\text{ATOPF}} = 52,5 \text{ m}^2/\text{g}$) liegen kann. Dies führt zum einen zu dem schlechteren ZT -Wert von ATO gegenüber ATOPF und zum anderen zu einem 50% größeren Materialbedarf des TEGs und somit zu einer demensprechenden Materialkostenerhöhung, wie in Kapitel 6.2 behandelt wird.

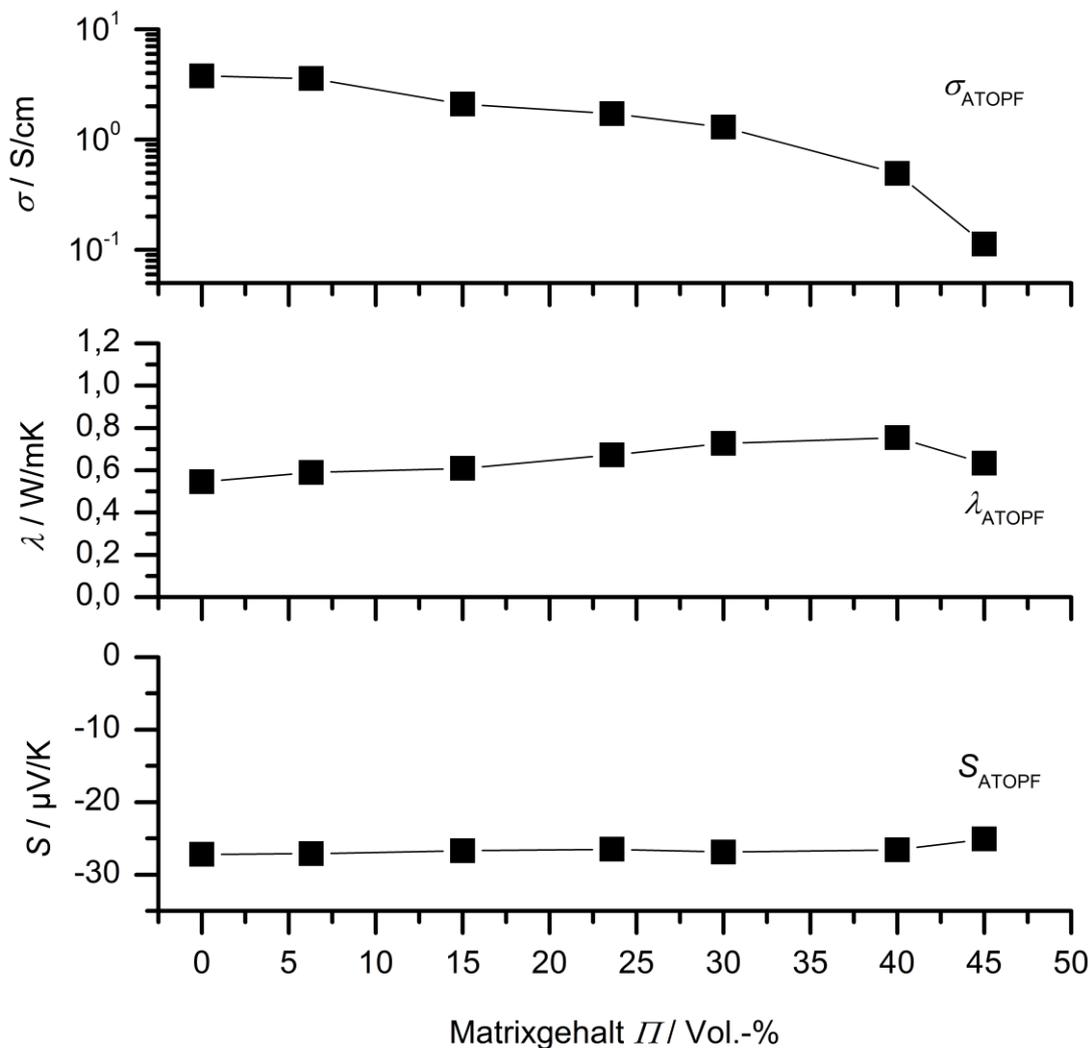


Abbildung 5.22: Messung der Parameter σ , λ und S von Formpresskörpern aus dem Füllstoff ATOPF in Abhängigkeit des Matrixgehaltes Π .

Mit Hilfe der Pulver- und Verarbeitungsoptimierung scheint ein ZT -Wert von $8,0 \times 10^{-5}$ nicht überschritten werden zu können. Es ist dabei fast die elektrische Leitfähigkeit und der ZT -Wert des reinen Füllstoffes erreicht worden, was als materialspezifische Referenz

gesehen werden kann. Um eine weitere Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und somit von ZT herbeizuführen, werden im folgenden Kapitel Probekörper bei unterschiedlichen Temperaturen ausgelagert.

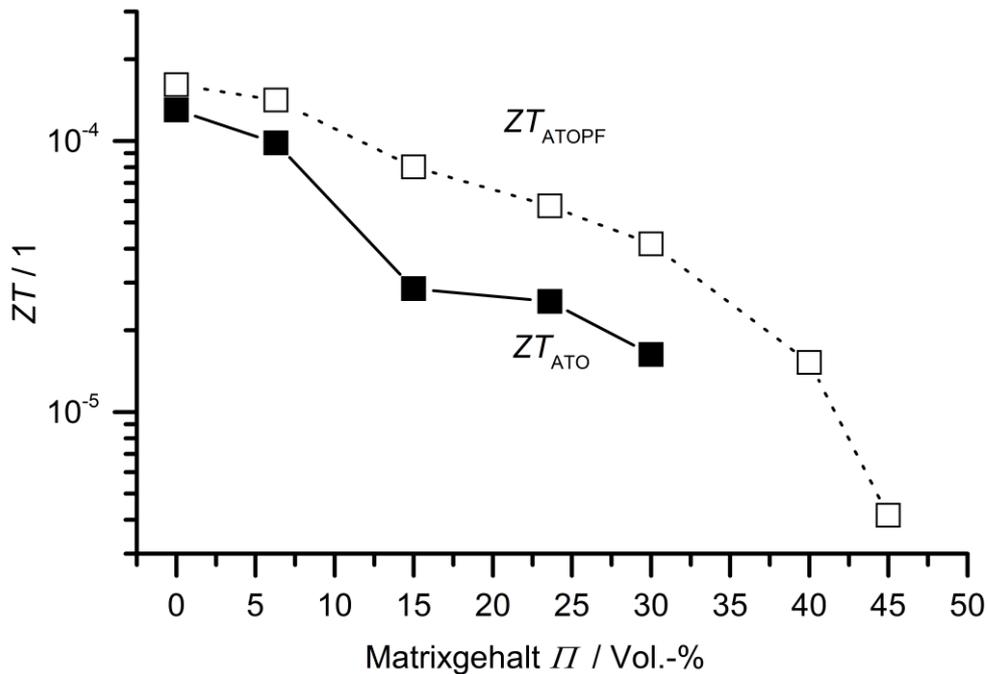


Abbildung 5.23: Berechnung von ZT_{PF} aus den gemessenen Werten σ , λ und S von Formpresskörpern aus dem Füllstoff ATO_{PF} in Abhängigkeit des Matrixgehaltes Π sowie einem Vergleich mit ZT_{ATO} .

5.4.3 Thermische Nachbehandlung unter atmosphärischen Bedingungen

Wie in den vorhergehenden Kapiteln bereits diskutiert wurde, sind die Coulomb-Barrieren und Engewiderstände zwischen den Füllstoffpartikeln die dominierenden Größen für σ und somit für ZT . Eine Möglichkeit diese Widerstände zu verkleinern könnte eine thermische Nachbehandlung der Formpresskörper sein. Solche Prozesse sind aus der keramischen Verfahrenstechnik als Sinterprozesse bekannt. Dabei soll in dieser Arbeit allerdings keine Sinterung der Füllstoffpartikel bei Temperaturen im Bereich knapp unterhalb des Schmelzpunktes von SnO_2 ($T_m > 1900^\circ C$)²³ stattfinden, sondern ausschließlich Temperaturen bis $700^\circ C$ betrachtet werden.

Wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben ist, sind für SnO_2 -Nanopartikel bereits bei niedrigen Temperaturen ab circa $300^\circ C$ Diffusionsprozesse an den Partikeloberflächen

nachgewiesen worden.³⁶⁻³⁹ Diese Diffusionsprozesse sind bereits seit längerer Zeit Forschungsschwerpunkt, da hierbei kein Volumenschrumpf der Grünkörper auftritt.¹²⁹ Die dabei verwendeten Messgrößen waren beispielsweise die kleiner werdende BET-Oberfläche sowie die steigende thermische Leitfähigkeit und zugleich die steigende Zugfestigkeit von SnO₂-Formpresskörpern, was ein Beweis für eine mechanische Verbindung durch Sinterhalsbildung zwischen den einzelnen Füllstoffpartikel ist.³⁶⁻³⁹ Die Herstellungsparameter dieser Formpresskörper sowie die geometrischen Abmessungen glichen denen, die in dieser Arbeit verwendet wurden, was eine vielversprechende Analogie darstellt. Die SnO₂-Partikel dieser Formpresskörper waren dabei in der Größenordnung einiger Nanometer.³⁶⁻³⁹

Abbildung 5.24 zeigt eine schematische Skizze zweier Füllstoffpartikel, jeweils vor und nach einer Temperaturlagerung sowie ein elektrisches Ersatzschaltbild mit zwei kleinen intrinsischen Widerständen der Partikel und einen zwischenliegenden großen elektrischen Kontaktwiderstand. Durch die thermische Auslagerung soll durch Oberflächendiffusion ein Materialtransport zu den Partikelkontaktstellen und somit eine Sinterhalsbildung initiiert werden. Dadurch soll die Verarmungsrandschicht, die durch Chemisorption des Luftsauerstoffs entsteht, an den Partikelkontaktstellen verdrängt werden. Insgesamt würde durch eine Vergrößerung des Berührungspunktes und durch das Verschwinden der Ladungsträgerverarmung die Coulomb-Barriere verringert werden.

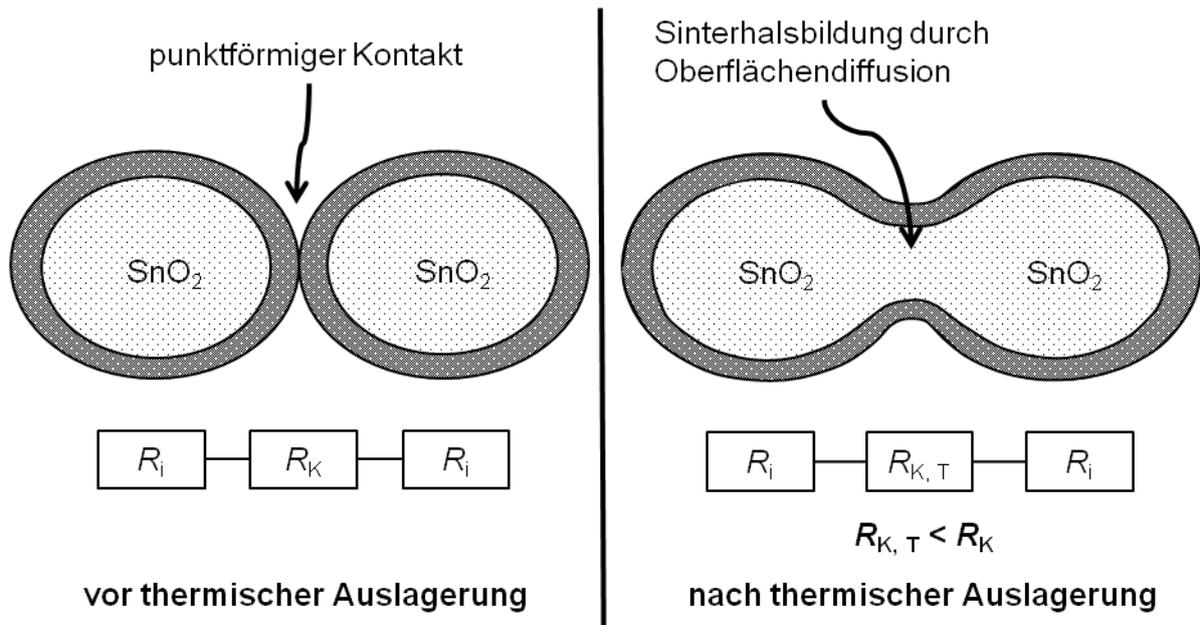


Abbildung 5.24: Schematische Darstellung einer thermischen Sinterhalsbildung zwischen zwei SnO_2 Partikeln und die damit resultierende Verkleinerung des elektrischen Kontaktwiderstandes R_k . Die oberflächlichen Verarmungsschichten werden verdrängt und der Partikel-Berührungspunkt vergrößert.

Es werden im Folgenden der kommerziell verfügbare Füllstoff ATO_{kom} sowie der aus Kapitel 5.4.2 bekannte, optimierte Füllstoff ATO_{PF} verwendet und verglichen. Zunächst werden Formpresskörper aus reinem Pulverfüllstoff untersucht, um einen Einfluss der Silikonmatrix auf die Messwerte ausschließen zu können. Im Anschluss werden auf Basis dieser Erkenntnisse silikonhaltige Verbundwerkstoffe ausgelagert und der Einfluss eines metallischen Sn-Nano-Additivs untersucht.

5.4.3.1 Auslagerung von reinen Füllstoffen

Abbildung 5.25 zeigt REM-Aufnahmen der beiden betrachteten Pulverfüllstoffe ATO_{kom} (links) und ATO_{PF} (rechts) im Nanometermaßstab. Es liegen zusätzlich zu den eigentlichen Füllstoffpartikeln mit ca. $d_g \approx 1 \mu\text{m}$ vereinzelte feine Nano-Partikel vor, deren Durchmesser bei beiden Füllstoffen im Bereich von $d_p < 50 \text{ nm}$ liegen. Des Weiteren sind die groben Füllstoffpartikel als versinterte Agglomerate dieser Nano-Partikel zu erkennen, was durch den nasschemischen Herstellungsprozess bedingt ist. Somit besitzen die mikroskaligen Partikel eine kugelhähnliche Oberflächenstruktur auf einer Nanometerskala, die für eine thermische Diffusion und somit für eine Sinterhalsbildung vorteilhaft ist.

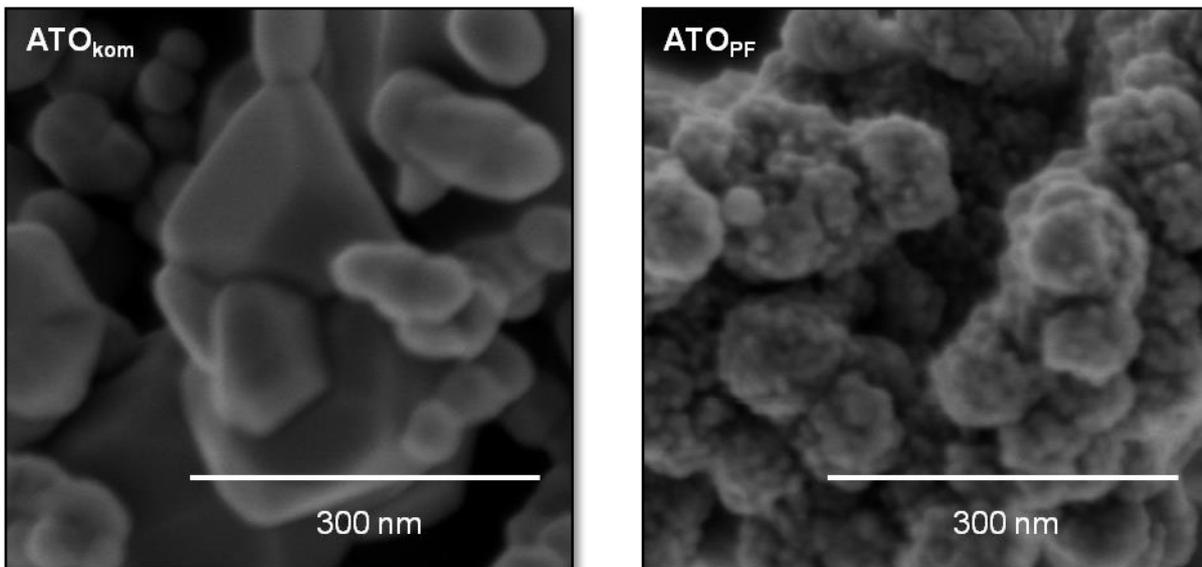


Abbildung 5.25: REM Aufnahmen der beiden SnO_2 Füllstoffe ATO_{kom} (links) und ATO_{PF} (rechts) mit Blick auf deren Primärstruktur in Nanometerskala.

Abbildung 5.26 zeigt $\sigma(T)$, $\lambda(T)$, $S(T)$ und $ZT(T)$ für Formpresskörper des reinen ATO_{kom} -Füllstoffes. Die Probekörper wurden jeweils bei $T = 300, 400, 500, 600$ und 700 °C für $t = 1\text{ h}$ unter normaler Luft-Atmosphäre ausgelagert. Die Aufheizrampe war 10 K/min , die Abkühlung verlief passiv. Die Messwerte wurden im Anschluss bei Raumtemperatur ermittelt. Der Messwert bei $T = 20\text{ °C}$ der elektrischen Leitfähigkeit entspricht dem aus Kapitel 5.1.2 ohne Temperaturlagerung mit $1,8 \times 10^{-2}\text{ S/cm}$. Die Wärmeleitfähigkeit ist $0,44\text{ W/mK}$, der Seebeckkoeffizient $-85,3\text{ }\mu\text{V/K}$ und somit der ZT -Wert $1,0 \times 10^{-5}$. Eine Auslagerung bei $T = 300\text{ °C}$ führt zu keinen großen Veränderungen der Parameter, bis $T = 500\text{ °C}$ jedoch kommt es zu einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit um über zwei Dekaden auf $2,7\text{ S/cm}$, wobei die thermische Leitfähigkeit auf $0,48\text{ W/mK}$ ansteigt und der Betrag des Seebeckkoeffizienten auf $65,8\text{ }\mu\text{V/K}$ fällt. Der ZT -Wert steigt somit um knapp zwei Dekaden auf das Maximum $7,7 \times 10^{-4}$. Im weiteren Verlauf bis $T = 700\text{ °C}$ ist die elektrische Leitfähigkeit gesättigt, wohingegen der Betrag des Seebeckkoeffizienten nochmals leicht fällt und die Wärmeleitfähigkeit auf $0,53\text{ W/mK}$ ansteigt. Insgesamt nimmt ZT mit steigender Auslagerungstemperatur wieder leicht ab.

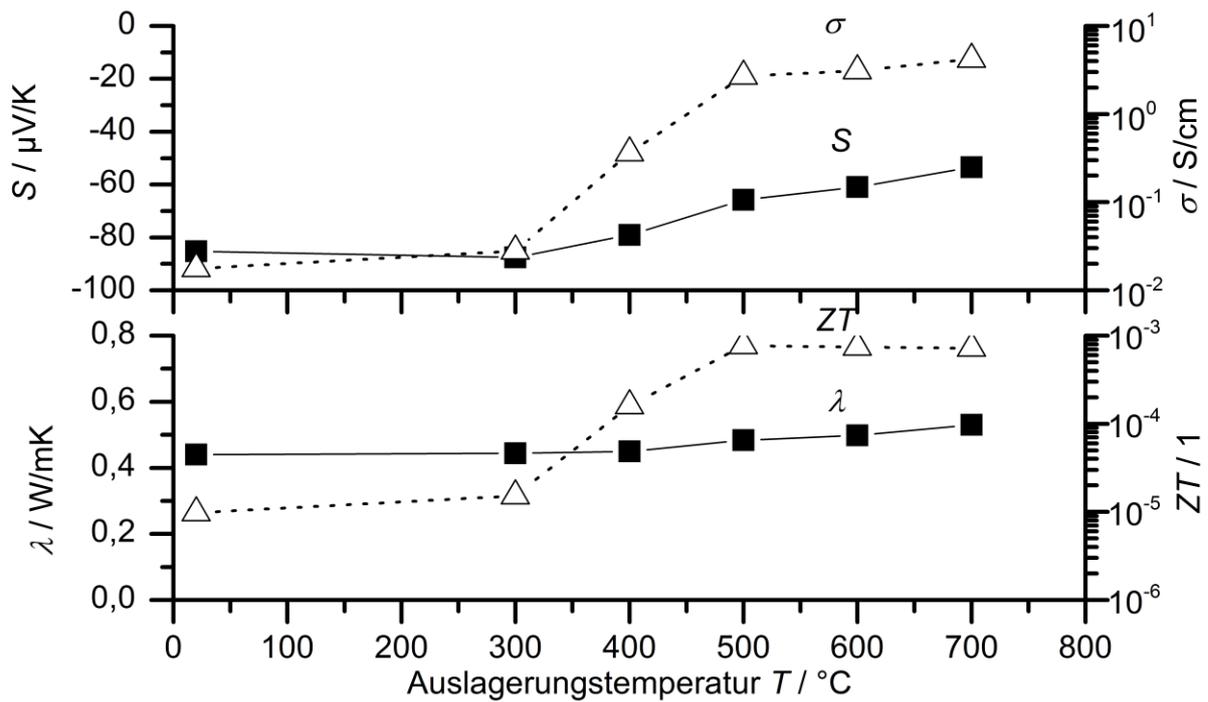


Abbildung 5.26: Messung der Parameter σ , λ , S und Berechnung von ZT in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur bis $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ von ATO_{kom} Formpresskörpern.

Abbildung 5.27 zeigt analog dazu die Parameter $\sigma(T)$, $\lambda(T)$, $S(T)$ und $ZT(T)$ für Formpresskörper des reinen ATO_{PF} Füllstoffes. Die Werte für Raumtemperatur sind hierbei wiederum identisch mit denen aus Kapitel 5.4.2 mit der elektrischen Leitfähigkeit 3,8 S/cm, der thermischen Leitfähigkeit 0,55 W/mK, dem Seebeckkoeffizienten $-27,2 \mu\text{V/K}$ und somit dem ZT -Wert $1,6 \times 10^{-4}$. Eine Temperaturlagerung bei $T = 300$ und $400 \text{ }^\circ\text{C}$ führt zu einer moderaten Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. Der Betrag des Seebeckkoeffizienten und die thermische Leitfähigkeit nehmen leicht zu. Bei einer Temperatur von $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ist die größte Änderung der elektrischen Leitfähigkeit auf den Wert 15,1 S/cm zu erkennen. Der Seebeckkoeffizient ist dabei $-29,0 \mu\text{V/K}$ und die thermische Leitfähigkeit ist auf 0,65 W/mK gestiegen. Für höhere Temperaturen kommt es analog zu ATO_{kom} zu keiner weiteren Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit, wohingegen die thermische Leitfähigkeit weiterhin leicht ansteigt. Durch den eher unveränderten Seebeckkoeffizienten besitzt der ZT -Wert bei $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Maximum mit $6,3 \times 10^{-4}$.

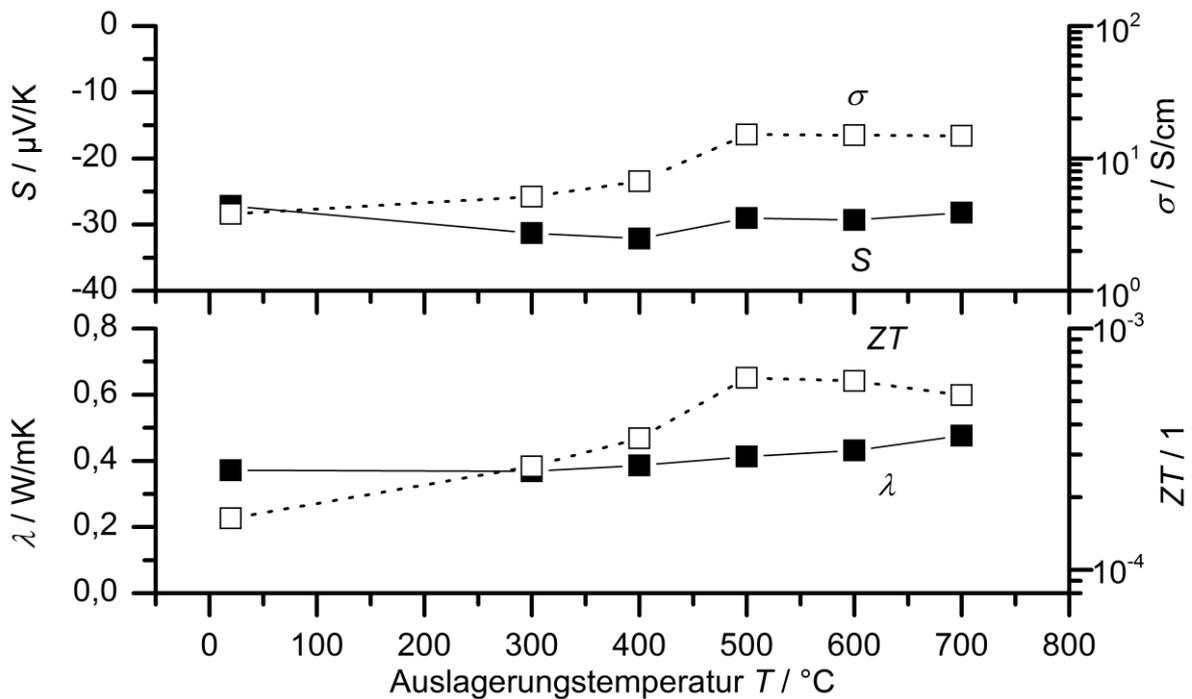


Abbildung 5.27: Messung der Parameter σ , λ , S und Berechnung von ZT in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur bis $T = 700 \text{ °C}$ von ATO_{PF} Formpresskörpern.

Abbildung 5.28 zeigt im Vergleich $ZT(T)$ und den dominierenden Parameter $\sigma(T)$ beider Füllstoffe ATO_{kom} und ATO_{PF} . Auffällig ist, dass die Ausgangswerte bei $T = 20 \text{ °C}$ um knapp zwei Dekaden verschieden sind, wohingegen diese Diskrepanz bei $T = 500 \text{ °C}$ sehr viel kleiner geworden ist. Die zugehörigen maximalen ZT -Werte sind mit $7,7 \times 10^{-4}$ für ATO_{kom} und $6,3 \times 10^{-4}$ für ATO_{PF} fast identisch. Dies ist eine Folge des über doppelt so hohen Betrag des Seebeckkoeffizienten von ATO_{kom} , der ZT quadratisch beeinflusst.

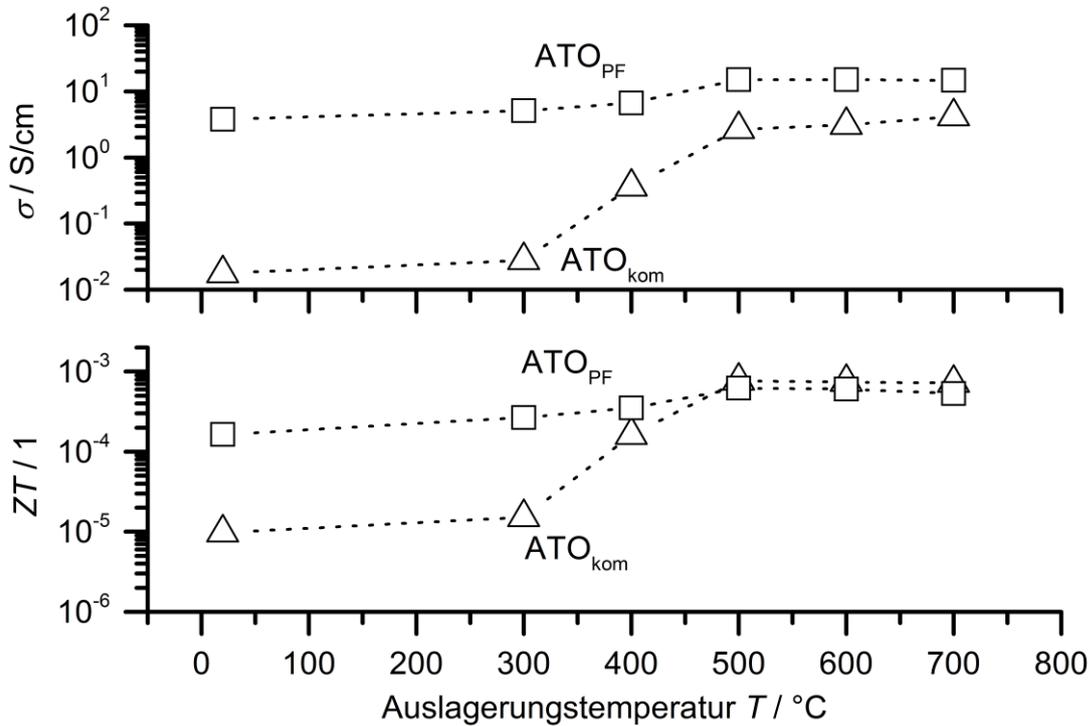


Abbildung 5.28: Vergleich von σ und ZT der Formpresskörper ATO_{PF} und ATO_{kom} in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur bis $T = 700 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Der deutliche Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit von ATO_{kom} um über zwei Dekaden befindet sich zwischen $T = 300$ und $500 \text{ } ^\circ\text{C}$ und somit im selben Temperaturbereich in dem bereits Oberflächendifusionsprozesse bei SnO_2 -Nanopartikeln nachgewiesen wurden.^{36–39} Der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit von ATO_{PF} deckt sich hiermit, ist allerdings wesentlich geringer ausgeprägt. Die ansteigende thermische Leitfähigkeit von $T = 20 \text{ } ^\circ\text{C}$ auf $700 \text{ } ^\circ\text{C}$ ist ein Indiz für eine mechanische Verbindung der Füllstoffpartikel untereinander. Für ATO_{kom} steigt sie um über 20%, für ATO_{PF} um über 29% im direkten Vergleich mit den nicht ausgelagerten Probekörpern. Durch die einsetzende Oberflächendifusion könnte es somit zum punktuellen Ansintern der SnO_2 Partikel gekommen sein, wie es in Abbildung 5.24 schematisch skizziert ist. Eine Konsequenz hieraus wäre auch eine schwächere Phononenstreuung an den Kontaktstellen wodurch die thermische Leitfähigkeit des Formpresskörpers insgesamt steigt. Nachdem Nanopartikel ein sehr großes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis besitzen, erstrecken sich die Verarmungsrandschichten über einen nicht vernachlässigbaren Volumenanteil des gesamten Partikels. Somit ist der Seebeckkoeffizient der $\text{Sn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_2$ -Füllstoffe partiell durch die Oberflächenrandschichten ihrer Nano-Strukturen bedingt.⁴⁰ Gerade bei ATO_{kom} , dessen Primärpartikel mit $d_p < 50 \text{ nm}$ sehr klein sind könnte dieser Einfluss der

Grund für den betragsmäßig großen Seebeckkoeffizienten von $85,3 \mu\text{V/K}$ ohne Temperaturlagerung sein. Durch die Temperaturlagerung und dem damit einhergehenden Abbau der Oberflächenrandschicht zwischen den Füllstoffpartikeln durch Oberflächendiffusion würde dieser Einfluss kleiner werden. Der Betrag des gemessenen Wertes $53,4 \mu\text{V/K}$ ($T = 700 \text{ °C}$) ist geringer als derjenige der nicht ausgelagerten Probe und steht somit mit dieser Interpretation im Einklang.

Dass es sich bei diesen gemessenen Effekten um die Kontaktstellen der Füllstoffpartikel handelt und nicht um eine intrinsische Veränderung der halbleitenden Eigenschaften des SnO_2 , konnte mittels eines Versuchs nachgewiesen werden. Hierbei wurden die Temperschritte vor der Formpresskörperherstellung mit reinem Pulver durchgeführt und im Anschluss daran die Proben hergestellt. Die daraufhin gemessenen Werte σ , λ und S glichen denen von nicht ausgelagerten Probekörpern. Der Grund hierfür ist, dass die Partikel im gepressten Probekörper dicht aneinander liegen, wodurch die Partikel-Berührstellen miteinander wechselwirken können und danach in dieser Anordnung verbleiben. Bei der vorhergehenden Temperaturbehandlung des Pulverfüllstoffes hingegen werden durch die anschließende Verarbeitung die Schüttdichte und die Anordnung der Partikel-Berührstellen wieder geändert. Eine Veränderung der intrinsischen Partikel-Eigenschaften, wie z.B. eine Änderung der Defektkonzentration aufgrund von Sauerstoffwechselwirkung ist daher auszuschließen, da andernfalls dieser Effekt am reinen Pulver auch vorhanden sein müsste.

Der geringere Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit von ATO_{PF} um nur einen Faktor 4 ist vermutlich die Folge der bereits vorher geschehenen Leitfähigkeits-Optimierung dieses Pulverfüllstoffes. Durch die angepasste Fraktionsgrößenverteilung ist ein effektiveres elektrisches Netzwerk vorhanden, bei dem die Verarmungsrandschichten aufgrund des höheren Vernetzungsgrades weniger negativen Einfluss auf σ ausüben. Nachdem sich $S_{\text{ATO}_{\text{PF}}}(T)$ mit der Auslagerungstemperatur nur geringfügig ändert, rundet sich dieses Bild ab. Die Tatsache, dass sich bei $T = 500 \text{ °C}$ für die beiden Füllstoffe nahezu gleiche ZT -Werte von $7,7 \times 10^{-4}$ für ATO_{kom} und $6,3 \times 10^{-4}$ für ATO_{PF} einstellen, muss kritisch betrachtet werden, wenn eine Zugabe der isolierenden Matrix geplant ist. ATO_{kom} hat zwar den Vorteil eines mehr als doppelt so hohen Betrags des Seebeckkoeffizienten von $65,8 \mu\text{V/K}$, der aus bisherigen Erkenntnissen auf den Verbundwerkstoff übertragen werden kann. Die durch Temperaturlagerung um mehr als 2 Dekaden ansteigende elektrische Leitfähigkeit hingegen könnte sich im Verbundwerkstoff anders verhalten, da zusätzlich die

elektrisch isolierende Matrix zwischen den Partikeln vorliegt. Hierdurch würde die elektrische Leitfähigkeit weitaus geringer sein, was einen kleineren ZT -Wert zur Folge hätte.

Um den Einfluss der isolierenden Matrix auf die thermoelektrischen Parameter nach einer Temperaturlagerung zu untersuchen, werden im Folgenden Verbundwerkstoffe bestehend aus 50 Vol.-% Silikon und 50 Vol.-% ATO_{kom} untersucht.

5.4.3.2 Auslagerung von ATO_{kom} -Verbundwerkstoffen

Zunächst soll die grundsätzliche Eignung der Polysiloxanmatrix für eine Temperaturlagerung untersucht werden. Hierfür zeigt Abbildung 5.29 (oben) eine TGA- und eine DSC-Messung von Verbundwerkstoff-Probekörpern mit $\phi = 50$ Vol.-% ATO_{kom} in Silikon. Die Probekörper haben keine Porosität. Gemessen wurde analog zu den Temperaturlagerungen der Probekörper mit einer Temperaturrampe von 10 K/min bis $T = 500$ °C. Beide Messungen sind auf einer Abszisse dargestellt, um eine Deutung der Messkurven zu vereinfachen. Die untere Kurve in Abbildung 5.29 zeigt ergänzend zur oberen die TGA-Messung über die Zeit aufgetragen, um den Masseverlust besser abschätzen zu können. Hierbei wurde eine Isotherme von $t = 1$ h bei 500 °C hinzugefügt, um einen tatsächlichen Probekörperzyklus nachzustellen.

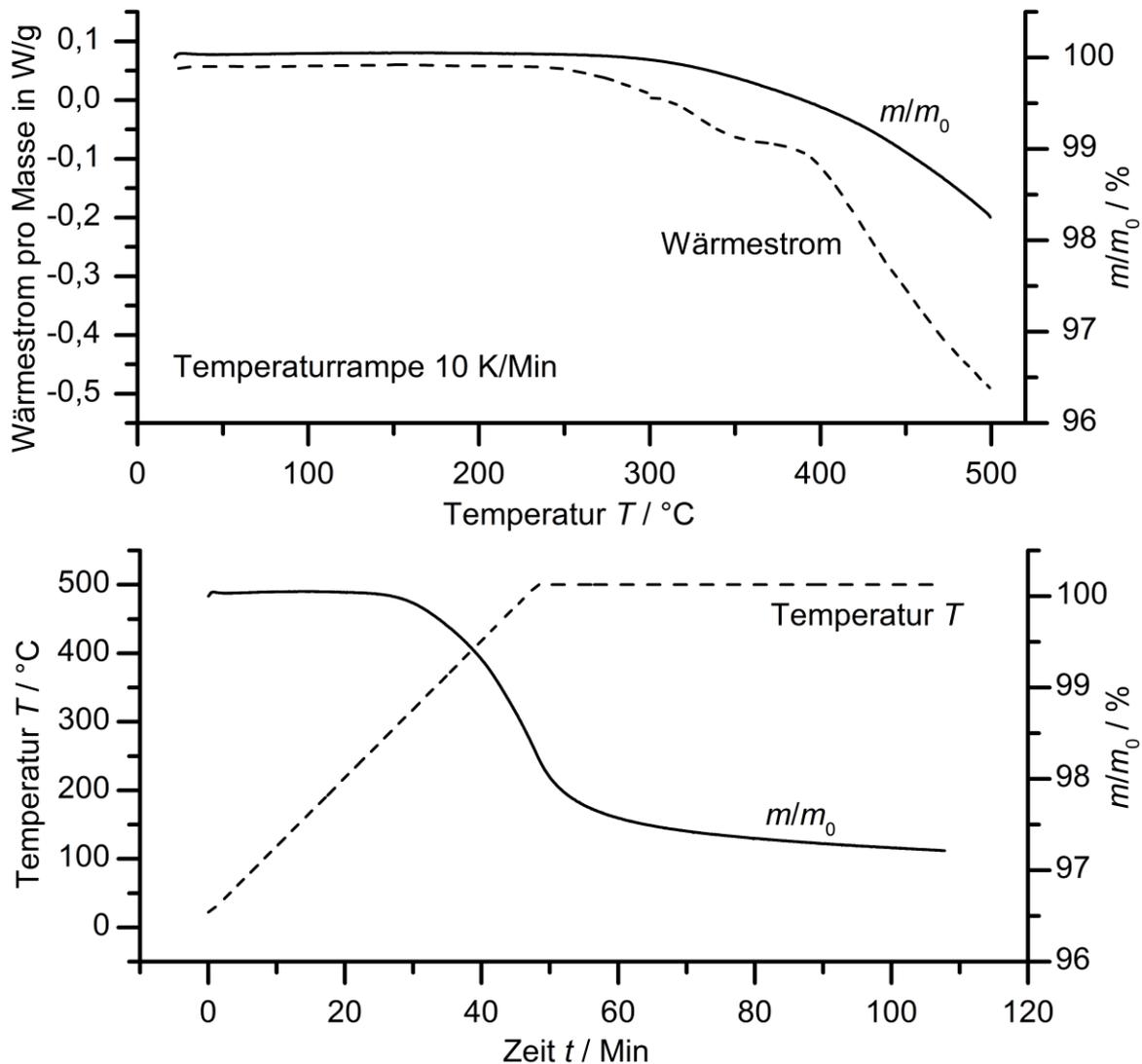


Abbildung 5.29: Überlagerte DSC- und TGA-Kurve eines $\phi = 50$ Vol.-% Verbundwerkstoffes bestehend aus ATO_{kom} und Polysiloxan. Gemessen wurde eine Aufheizrampe von 10 K/min bis 500°C (oben) und eine Aufheizrampe von 10 K/min bis 500°C mit anschließender Isothermie von 1 h bei $T = 500$ °C (unten).

Bis $T = 250$ °C ist keine Reaktion des Verbundwerkstoffes zu erkennen. Zwischen $T = 250$ und 500 °C kommt es zu einer erst schwächeren und ab $T = 400$ °C stärkeren exothermen Reaktion einhergehend mit einem wachsenden Masseverlust von letztendlich knapp 3 Gew.-%. Nachdem es sich um einen Verbundwerkstoff mit $\phi = 50$ Vol.-% SnO_2 (was an dieser Stelle als massenkonstant angenommen wird) handelt, ist der Masseverlust anteilig auf den Gewichtsanteil der polymeren Matrix zu beziehen. Somit ergibt sich bei einer Matrixeinwaage von 14,8 Gew.-% ein Masseverlust der Matrix von ca. 20 Prozent.

Die Temperaturbeständigkeit bis $T = 250 \text{ °C}$ deckt sich mit den Herstellerangaben und war aufgrund der angegebenen Härtungstemperatur von $T = 200 \text{ °C}$ zu erwarten. Die exotherme Reaktion bei Temperaturen über $T = 250 \text{ °C}$ spricht für eine Degradation einhergehend mit einer Rekombination der ausgehärteten Silikonmatrix, bei der sich niedermolekulare Bestandteile abspalten. Als Folge daraus ist der Anteil an organischen Bestandteilen der Matrix reduziert worden. Die getemperten Probekörper waren optisch unverändert, jedoch mechanisch wesentlich spröder und hatten durch die pyrolysierte Silikonmatrix ein glasartiges akustisches Verhalten.

Abbildung 5.30 zeigt $\sigma(T)$, $\lambda(T)$, $S(T)$ und $ZT(T)$ von Verbundwerkstoffen bestehend aus $\Phi = 50 \text{ Vol.-% ATO}_{\text{kom}}$ in Silikon nach Auslagerungstemperaturen von $T = 300, 400, 500$ und 600 °C jeweils für $t = 1 \text{ h}$ im Vergleich zu nicht ausgelagerten Probekörpern. Die elektrische Leitfähigkeit der Probe ohne Temperaturlagerung (Aushärtetemperatur: $T = 200 \text{ °C}$) liegt bei $4,7 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$. Ab einer Auslagerung mit $T = 400 \text{ °C}$ kommt es zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit um mehrere Dekaden auf bis zu $1,0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ bei $T = 600 \text{ °C}$. Die Wärmeleitfähigkeit liegt ohne Temperaturlagerung bei $1,36 \text{ W/mK}$ und nimmt für $T = 500 \text{ °C}$ sprunghaft auf $2,58 \text{ W/mK}$ zu. Bei $T = 600 \text{ °C}$ ist kein weiterer Anstieg zu erkennen. Der Seebeckkoeffizient konnte erst ab einer Auslagerungstemperatur von $T = 500 \text{ °C}$ gemessen werden und liegt hier bei $-86,3 \text{ } \mu\text{V/K}$ und $-105,0 \text{ } \mu\text{V/K}$ für $T = 600 \text{ °C}$. Bei den anderen Probekörpern war vermutlich der Innenwiderstand zu groß, was eine Messung des Seebeckkoeffizienten verhinderte. Dieses Phänomen wurde bereits in Kapitel 5.2.1 beobachtet und diskutiert. Der Anstieg des Betrags des Seebeckkoeffizienten bei $T = 600 \text{ °C}$ ist vermutlich auf eine Wechselwirkung der degradierenden Matrix mit den Partikeloberflächen bei dieser Temperatur zurückzuführen, da der reine Füllstoff entgegengesetztes Verhalten zeigte. Zur Berechnung des ZT -Wertes unterhalb von $T = 500 \text{ °C}$ wurde der Seebeckkoeffizient als konstant mit $S_{\text{ATO}_{\text{kom}}}(<500) = S_{\text{ATO}_{\text{kom}}}(500) = -86,3 \text{ } \mu\text{V/K}$ angenommen (als Sterne im Diagramm markiert). Die berechnete ZT -Wert steigt somit monoton mit zunehmender Auslagerungstemperatur um mehrere Dekaden.

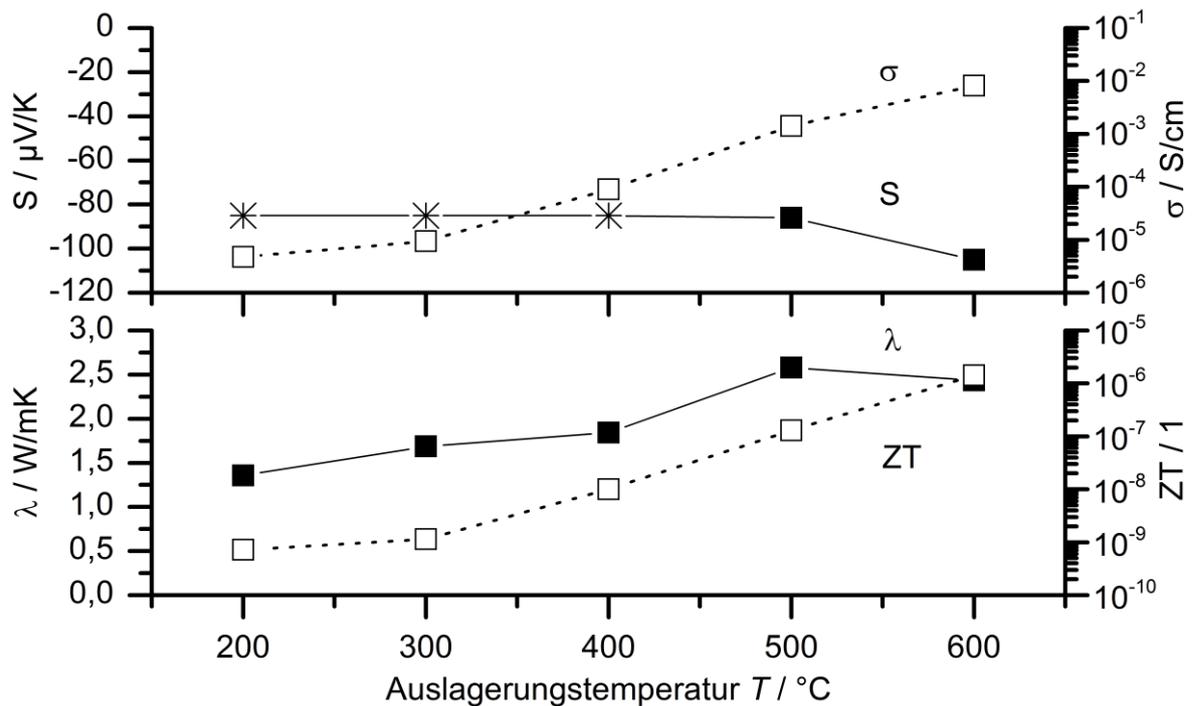


Abbildung 5.30: Messung der Parameter σ , λ , S und Berechnung von ZT in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur bis $T = 600$ °C von Verbundwerkstoffen aus $\Phi = 50$ Vol.-% ATO_{kom} in Silikon. Die als Sterne gekennzeichneten Werte des Seebeckkoeffizienten sind angenommen.

Abbildung 5.31 zeigt als Ergänzung den Einfluss der Auslagerungsdauer auf die elektrische Leitfähigkeit, welche die dominante Größe für ZT darstellt. Dabei ist für jede Auslagerungstemperatur $T = 300, 400, 500$ und 600 °C die Auslagerungszeit zwischen $t = 1, 2$ und 6 h variiert worden. Die Werte nach der Aushärtung bei $T = 200$ °C sind aus Übersichtsgründen mit einer Geraden eingezeichnet. Es ist eine leichte Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Auslagerungszeit festzustellen. Im Vergleich zur Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur ist dies allerdings eher geringfügig. Im Temperaturbereich von $T = 300$ und 400 °C hat eine Erhöhung der Auslagerungszeit von $t = 1$ h auf 2 h hingegen einen deutlichen Anstieg von σ zur Folge, was gegebenenfalls mit der einsetzenden Nachvernetzung und Pyrolyse der Polysiloxan-Matrix zusammenhängen könnte.

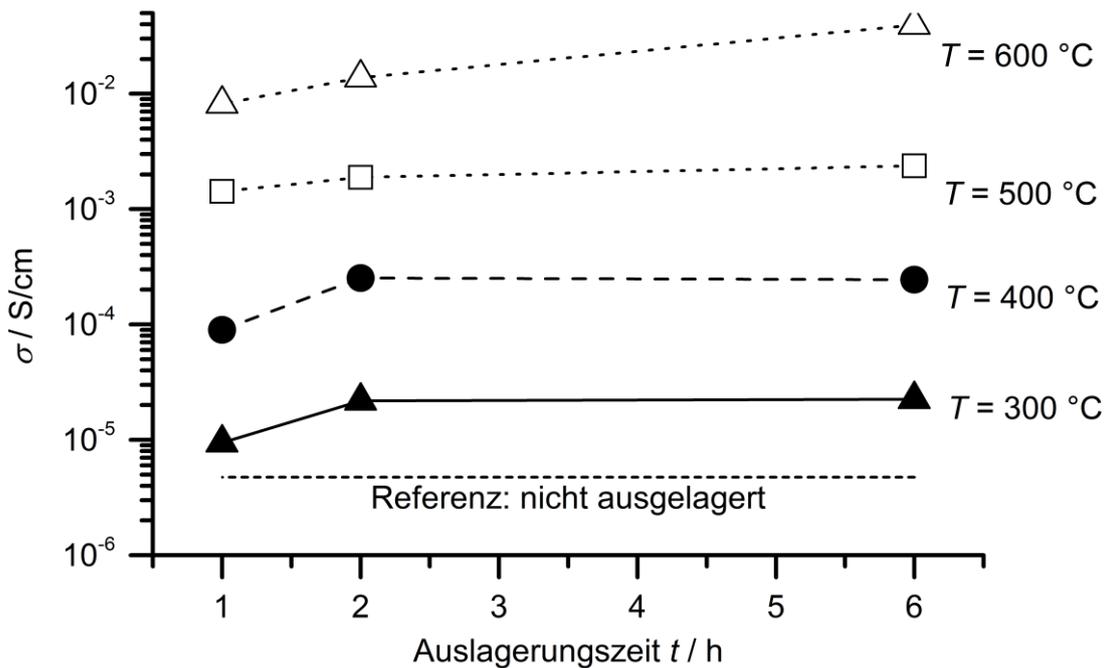


Abbildung 5.31: Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Verbundwerkstoffen aus $\Phi = 50$ Vol.-% ATO_{kom} in Silikon in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur bis $T = 600 \text{ °C}$ und der Auslagerungszeit bis $t = 6$ h.

In Abbildung 5.32 ist zusätzlich die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeiten der Probekörper von der Messtemperatur zu sehen, die bei verschiedenen Temperaturen T ausgelagert wurden. Hierbei werden die Verbundwerkstoffe mit $\Phi = 50$ Vol.-% ATO_{kom} in Silikon ohne Temperatúrauslagerung mit denen bei $T = 400$ und 600 °C ausgelagerten verglichen. Es wird der Temperaturbereich zwischen 20 °C und 150 °C betrachtet. In der oberen Kurve ist eine große Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Auslagerungstemperatur, aber keine große Abhängigkeit von der Messtemperatur zu erkennen. Deshalb sind im unteren Teilbild der Abbildung 5.32 die elektrischen Leitfähigkeiten auf die bei 20 °C normiert worden, um die Messtemperatur-Abhängigkeit untereinander zu vergleichen. Auffällig ist dabei, dass die Temperaturabhängigkeit mit zunehmender Auslagerungstemperatur, d.h. mit zunehmender elektrischer Leitfähigkeit abnimmt. So ist zum Beispiel beim Verbundwerkstoff ohne Temperatúrauslagerung eine Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit um einen Faktor 4,7 zwischen 20 °C und 150 °C zu erkennen. Für die um eine Dekade leitfähigere Probe mit der Auslagerungstemperatur $T = 400 \text{ °C}$ ist es nur noch ein Faktor 2,8, bei $T = 600 \text{ °C}$ ein Faktor 1,9.

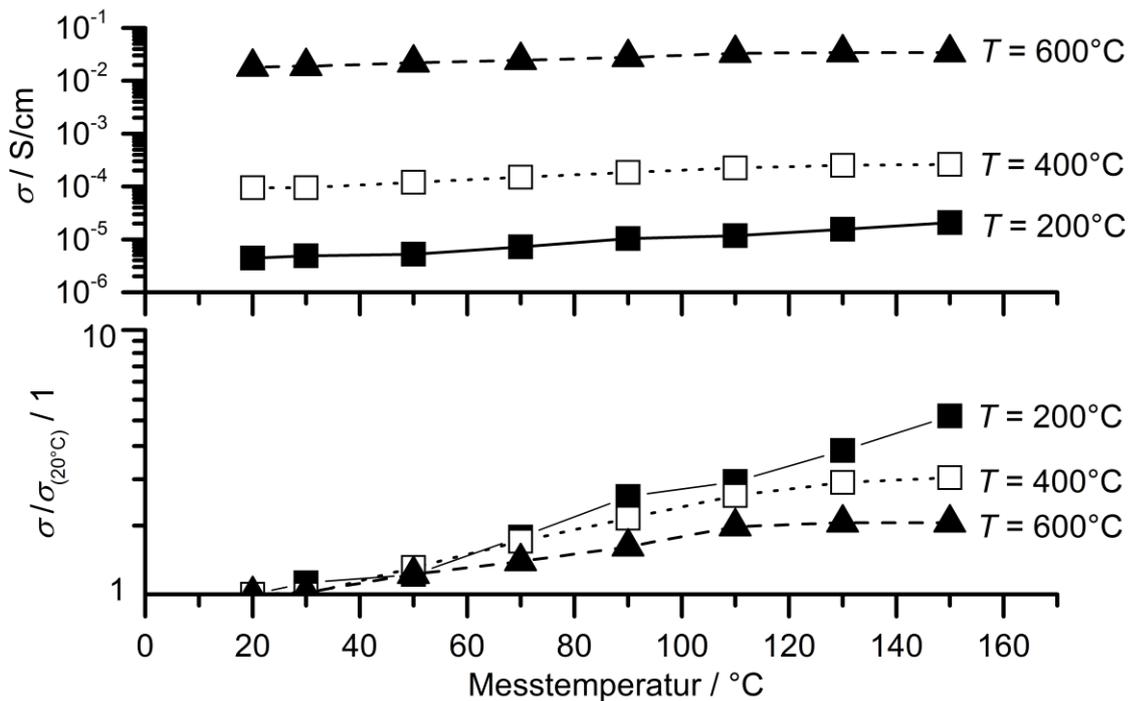


Abbildung 5.32: Vergleich der Temperaturabhängigkeit von σ der bei verschiedenen Temperaturen ausgelagerten ATO_{kom} Probekörpern mit $\Phi = 50$ Vol.-% ATO_{kom} .

Wird die elektrische Leitfähigkeit der nicht thermisch nachbehandelten Probe von $4,7 \times 10^{-6}$ S/cm mit der aus Kapitel 5.1.2 verglichen, der ein Formpresskörper aus reinem ATO_{kom} -Füllstoff zugrunde liegt, fällt eine Diskrepanz von knapp 4 Dekaden auf. Die elektrisch isolierende Matrix bewirkt also eine eklatante Erhöhung der Kontaktwiderstände zwischen den einzelnen Füllstoffpartikeln. Eine Temperaturlagerung bewirkt ähnlich wie bei reinen Füllstoff-Formpresskörpern einen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit um über drei Dekaden auf $8,2 \times 10^{-3}$ S/cm für $T = 600$ °C. Dabei ist der Einfluss der Temperatur nochmals stärker als beim reinen Füllstoff mit einer Diskrepanz von 2 Dekaden. Zudem bewirkt eine Temperaturlagerung von über $T = 500$ °C einen weiteren Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit im Vergleich zum reinen Pulver, was ggf. auf die thermisch aktivierten Reaktionen in der Silikonmatrix zurückzuführen ist. Die Oberflächendiffusion der SnO_2 -Partikel, auf welche der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit vermutlich zurückzuführen ist, wird zudem durch die zwischenliegende Silikonmatrix gehemmt und verlangsamt. Somit könnte eine weitere Temperaturerhöhung oder eine starke Verlängerung der Auslagerungszeit weitere Erhöhungen der elektrischen Leitfähigkeit herbeiführen. Werden die elektrischen Leitfähigkeiten des Füllstoff-Formpresskörpers und des Verbundwerkstoffes bei Auslagerungstemperaturen von $T = 500$ und 600 °C

miteinander verglichen, so ist festzustellen, dass der reine Formpresskörper bei $T = 500\text{ °C}$ einen Sättigungswert angenommen hat, wohingegen beim Verbundwerkstoff noch eine Erhöhung um eine Dekade erzielt werden kann. Dieses Verhalten stützt die These, dass die Silikonmatrix den Kontaktierungsprozess durch räumliche Trennung der Partikel hemmt und verlangsamt. Die geringer werdende Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Messtemperatur mit zunehmender Auslagerungstemperatur, wie sie in Abbildung 5.32 gezeigt ist, lässt auf einen Abbau von thermisch überwindbaren Coulomb-Barrieren durch die Temperatúrauslagerung schließen.

Der Anstieg der thermischen Leitfähigkeit von $1,36\text{ W/mK}$ der nicht ausgelagerten Probe auf $2,58\text{ W/mK}$ nach der Auslagerung mit $T = 500\text{ °C}$ um den Faktor 1,9 ist auf die Nachhärtung der Silikonmatrix zurückzuführen, da bei reinen Füllstoff-Formpresskörpern ohne Matrix nur eine wesentlich geringere Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit um nur ca. 9% zwischen einer Auslagerungstemperatur von $T = 500\text{ °C}$ und Raumtemperatur gemessen wurde. Durch die exotherme Degradation der Matrix kommt es zu einer Abspaltung von niedermolekularen, organischen Bestandteilen, es bildet sich also eine „glasartige“ Matrix mit einer höheren Wärmeleitfähigkeit als Polymere.¹³⁰ Die ausgelagerten Verbundwerkstoffe haben danach zudem eine glasartige Akustik und zeigen mechanisch sprödere Eigenschaften als diejenigen ohne Temperatúrauslagerung, sind also wesentlich härter was für eine effektiveren Energieübertragung durch Phononen spricht. Abbildung 5.33 zeigt zur Veranschaulichung der ausgelagerten Verbundwerkstoffe zwei REM-Aufnahmen eines $\phi = 50\text{ Vol.-% ATO}_{\text{kom}}$ in Silikon Probekörpers. Der Probekörper wurde für $t = 1\text{ h}$ bei $T = 500\text{ °C}$ ausgelagert. Im Blickfeld ist eine Bruchfläche, welche die Füllstoffpartikel von ATO_{kom} eingebettet in die Silikon-Matrix zeigt.

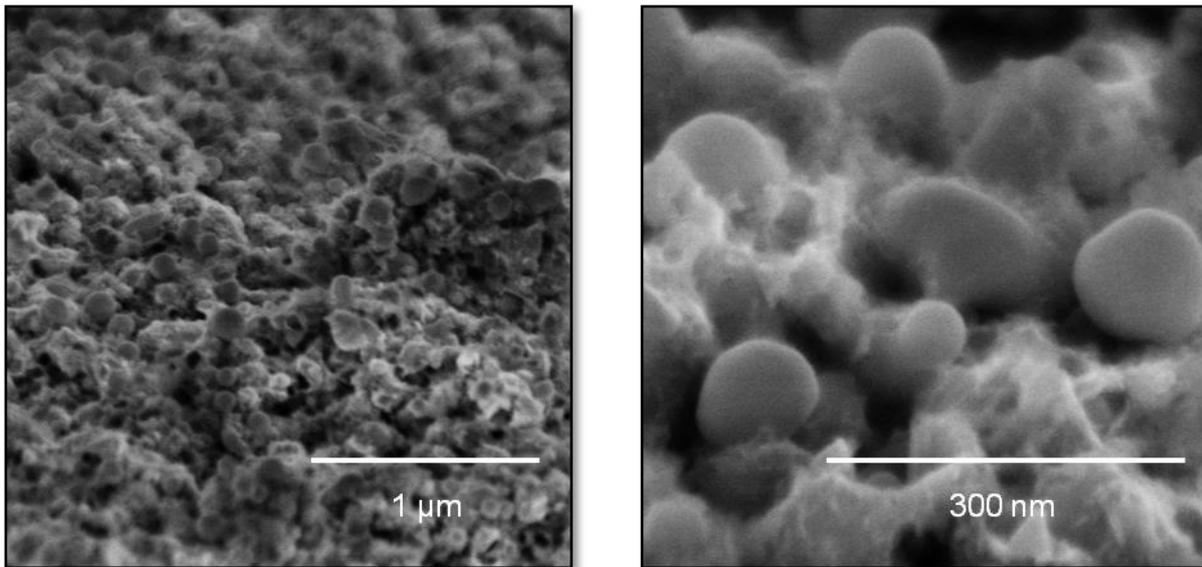


Abbildung 5.33: REM Aufnahmen eines bei $T = 500\text{ °C}$ und $t = 1\text{ h}$ ausgelagerten Verbundwerkstoffes bestehend aus $\Phi = 50\text{ Vol.-%}$ ATO_{kom} in Silikon. Zu sehen ist eine Bruchkante des Verbundwerkstoffes.

Letztendlich ist ersichtlich, dass der Anteil der Silikonmatrix im Verbundwerkstoff für Temperaturlagerungen möglichst gering gehalten werden muss. Dies ist zum einen wichtig, um die elektrische Kontaktierung der Füllstoffpartikel nicht zu behindern und zum anderen um die Versteifung des Verbundwerkstoffes und damit die Vergrößerung der Wärmeleitfähigkeit gering zu halten. Zudem kommt es mit der Temperaturbehandlung der Silikon-Komponente zu einer Abspaltung von niedermolekularen Bestandteilen, was zu Rissbildung im Verbundwerkstoff führen kann. Im Folgenden wird sich demnach auf Formpresskörper aus ATO_{PF} beschränkt, nachdem hier bereits eine Zugabe von $\Pi = 15\text{ Vol.-%}$ Silikon zu einem mechanisch stabilen Verbundwerkstoff führt und somit nur eine geringe Beeinträchtigung der elektrischen Leitfähigkeit bewirkt wird (siehe Kapitel 5.4.2). Darüber hinaus können hierbei die entstehenden Abspaltprodukte über die nichtgefüllten geometrischen Zwischenräume entweichen, was die Gefahr einer Materialschädigung weiter verringert. Der Füllstoff ATO_{kom} wird aufgrund der maßgeblichen Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit durch Matrixmengen im Bereich zwischen $\Pi = 15\text{ Vol.-%}$ und 30 Vol.-% nicht weiter in Betracht gezogen (siehe Abbildung 0.2 im Anhang der Arbeit). Dieser Matrixgehalt wäre bei diesem Füllstoff nach subjektiver Einschätzung notwendig um mechanisch belastbare Formkörper zu gewinnen.

5.4.3.3 Auslagerung von ATO_{PF} Verbundwerkstoffen

Im Folgenden wird der Einfluss der Temperaturlagerung auf den in Kapitel 5.4.2 entwickelten Verbundwerkstoff bestehend aus ATO_{PF} Füllstoff mit $\Pi = 15$ Vol.-% Silikon untersucht. Abbildung 5.34 zeigt die elektrische Leitfähigkeit, die thermische Leitfähigkeit, den Seebeckkoeffizienten und den resultierenden ZT -Wert für ATO_{PF} + 15 Vol.-% Silikon Formpresskörper. Es sind die Werte für nicht ausgelagerte Probekörper sowie für $T = 500$ °C, $t = 1$ h ausgelagerte Probekörper gezeigt.

Der nicht ausgelagerte Probekörper (Aushärtung der Matrix bei $T = 200$ °C) besitzt mit der elektrischen Leitfähigkeit von 2,1 S/cm, der Wärmeleitfähigkeit von 0,61 W/mK und dem Seebeckkoeffizienten von -27 μ V/K einen ZT -Wert von $7,8 \times 10^{-5}$, der bereits aus Kapitel 5.4.2 bekannt ist. Durch die Temperaturlagerung ergibt sich ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit auf 15,0 S/cm bei $T = 500$ °C sowie ein simultaner Anstieg der thermischen Leitfähigkeit auf 0,78 W/mK. Der Seebeckkoeffizient bleibt dabei relativ konstant. Somit ergibt sich ein um Faktor 6 erhöhter ZT -Wert von $4,7 \times 10^{-4}$. Der relative Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit ist erwartungsgemäß geringer als bei ATO_{kom}, erreicht allerdings mit 15,0 S/cm ungefähr den Wert des reinen Füllstoffes mit 15,1 S/cm aus Kapitel 5.4.3.1. Das spricht für einen sehr geringen elektrischen Einfluss der Silikonmatrix. Die thermische Leitfähigkeit steigt um einen Faktor 1,28, was aufgrund der in Kapitel 5.4.3.2 diskutierten Versteifung der Matrix einleuchtet. Der konstante Seebeckkoeffizient entspricht ebenfalls den Erwartungen, da auch bei reinen ATO_{PF}-Füllstoff-Formpresskörpern keine nennenswerte Änderung gemessen wurde (siehe Kapitel 5.4.3.1). Somit steigt der ZT -Wert auf $4,7 \times 10^{-4}$, was der bisher höchste gemessene Wert eines Verbundwerkstoffes dieser Arbeit ist.

Die erhöhte thermische Leitfähigkeit führt allerdings zu einem Materialmehrbedarf und dadurch zu einer Kostensteigerung von 28%, nachdem die ideale Thermoschenkellänge mit der Wärmeleitfähigkeit steigt, was in Kapitel 6.2 diskutiert wird. Ein großer Vorteil der Temperaturnachbehandlung ist die anschließende Temperaturstabilität der Silikonkomponente bis knapp unterhalb der Nachbehandlungstemperatur, d.h. in diesem Fall $T = 500$ °C. Somit ist die maximal mögliche Einsatztemperatur des TEGs stark erhöht, was neue Anwendungsszenarien zum Beispiel in heißen KFZ- oder Kraftwerksabgasen eröffnet. Dennoch ist ein dementsprechender Temperaturlagerungsprozess kostenintensiv und ggf. kritisch aufgrund thermischer Spannungen zwischen den Thermoschenkeln und den metallischen Kontaktierungen.

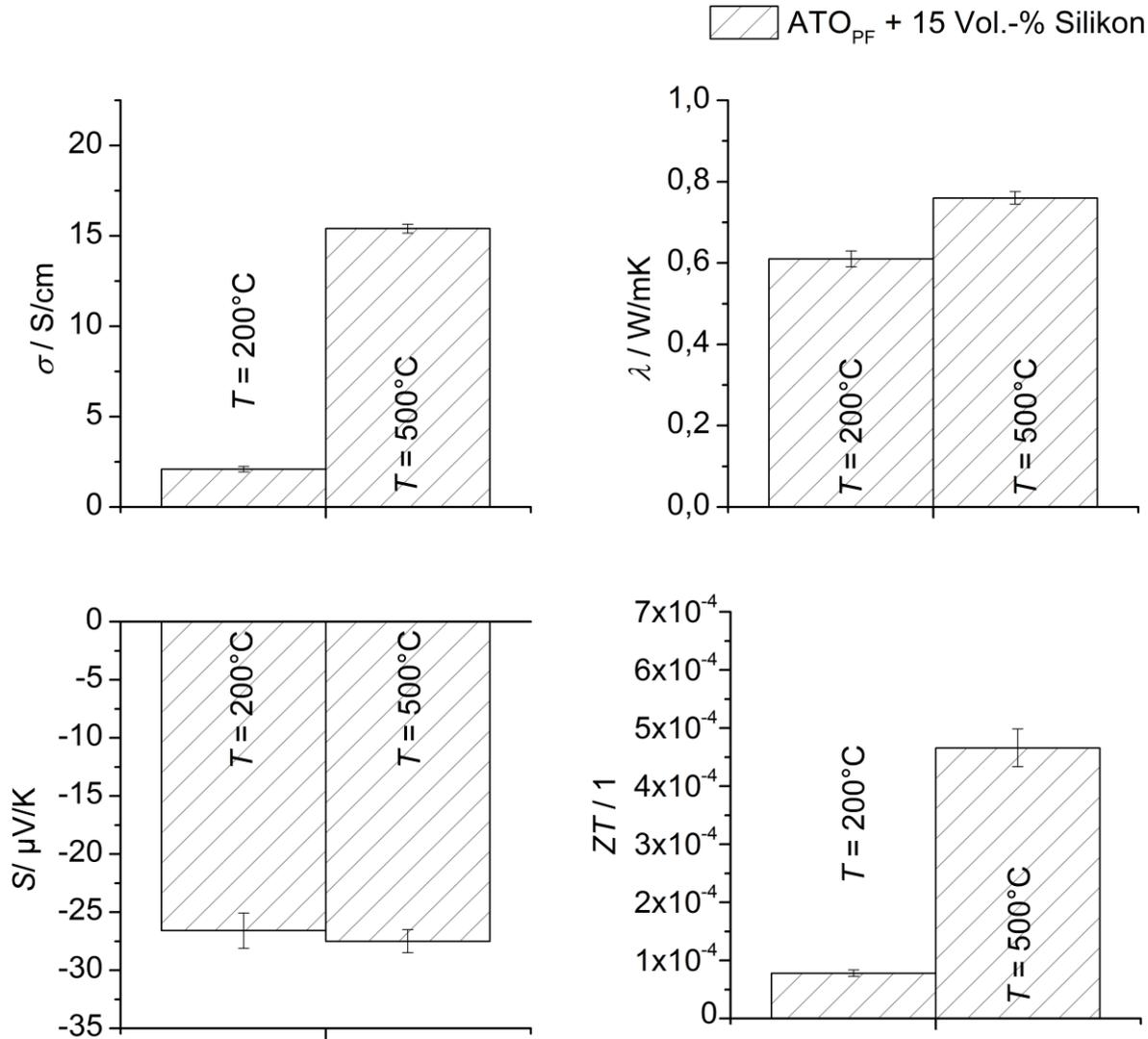


Abbildung 5.34: Gemessene Parameter σ , λ , S und der berechnete Wert ZT für ATO_{PF} Formpresskörper mit $\Pi = 15$ Vol.-% Silikon nach der Aushärtung und der Temperaturlagerung bei $T = 500$ °C für $t = 1$ h im Vergleich. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichungen aus jeweils drei gemessenen Probekörpern dar. Die Standardabweichung von ZT wurde über die Gaußsche Fehlerfortpflanzung berechnet.

Um nochmals eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bei gegebenenfalls niedrigeren Auslagerungstemperaturen zu erreichen, wird im Folgenden die Zugabe eines Zinn-Nano-Additivs, also nanokristalliner Metallpartikel, untersucht.

5.4.3.4 Verwendung eines Sn-Additives

Vorerst wird der Einfluss des Zinn-Nano-Additivs Add_{Sn} (siehe Tabelle 4.4) auf die thermoelektrischen Eigenschaften des Füllstoffes ATO_{PF} untersucht. Bei Add_{Sn} handelt es sich um ein kommerzielles Sn-Pulver, dessen Partikel in der Größenordnung von $d_g < 150 \text{ nm}$ vorliegen. In Abbildung 5.35 a) ist hierfür schemenhaft die Mischung aus den metallischen Nanopartikeln und den oxidischen Mikropartikeln illustriert. Abbildung 5.35 b) zeigt zudem eine REM-Aufnahme in der die kleineren runden Sn-Partikel sowie ein größerer ATO_{PF} -Partikel zu sehen ist, der wiederum aus kleineren Primärpartikeln besteht. Abbildung 5.36 zeigt den Seebeckkoeffizient und die elektrische Leitfähigkeit sowie den nach Gleichung (3.27) berechneten Powerfaktor PF von Formpresskörpern, bestehend aus einem Gemisch von ATO_{PF} und Add_{Sn} . Auf der Abszisse in Abbildung 5.36 ist der volumetrische Anteil an ATO_{PF} - und Add_{Sn} -Partikeln in den Formpresskörpern aufgetragen. Der Index i bezeichnet nun den Anteil von ATO_{PF} am gesamten Füllstoff.

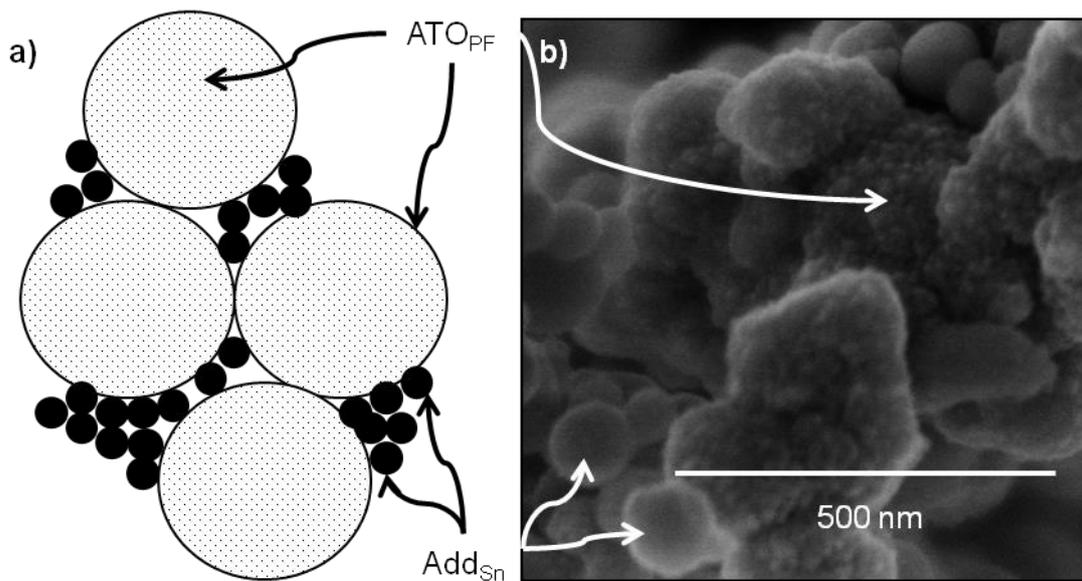


Abbildung 5.35: a) Schematische Darstellung einer Mischung aus SnO₂-Mikropartikeln (ATO_{PF}) und metallischen Nanopartikeln. b) REM-Aufnahme einer Mischung aus SnO₂-Mikropartikeln (ATO_{PF}) und Sn-Nanopartikeln (Add_{Sn}).

Die elektrische Leitfähigkeit erstreckt sich von $\sigma_{100} = 3,7 \text{ S/cm}$ für reinen ATO_{PF} -Füllstoff (0% Add_{Sn}), über $\sigma_{60} = 15,4 \text{ S/cm}$ (40% Add_{Sn}) bis zur maximalen Leitfähigkeit bei 20% ATO_{PF} -Füllstoff (80% Add_{Sn}) mit $\sigma_{20} = 154,8 \text{ S/cm}$. Der Betrag des Seebeckkoeffizienten nimmt im gleichen Intervall von $27,2 \mu\text{V/K}$ bis $2,5 \mu\text{V/K}$ ab und ist bei höheren Add_{Sn} Einwaagen praktisch null. Der zugehörige Powerfaktor liegt bis 20% Add_{Sn} mit $2,8 \times 10^{-7} \text{ W/mK}^2$ relativ konstant. Mit zunehmender Einwaage an Add_{Sn} kommt es zum

Einbruch von PF um mehrere Dekaden, nachdem der Seebeckkoeffizient nahe null ist, was eine thermoelektrische Anwendung verhindert.

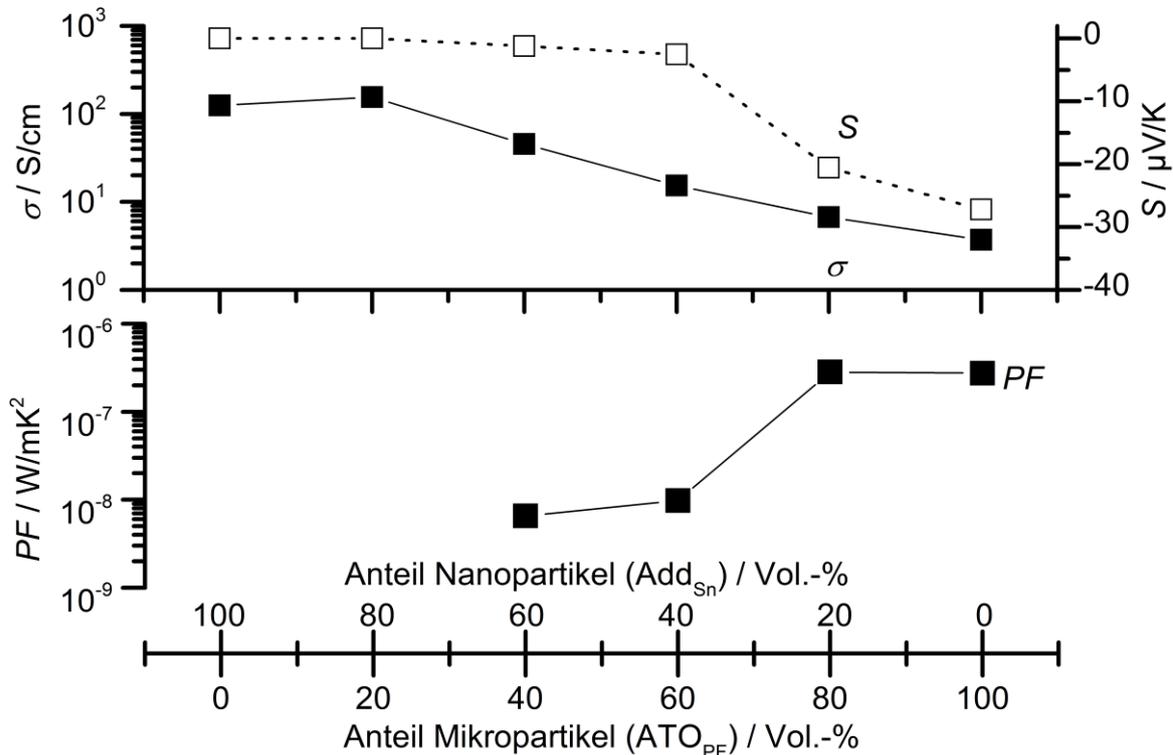


Abbildung 5.36: Messung der Parameter σ und S sowie Berechnung von PF für Formpresskörper aus ATO_{PF} und Add_{Sn} in Abhängigkeit des volumetrischen Mischungsverhältnisses (Volumenanteil ATO_{PF}).

Die höchsten Powerfaktoren sind somit mit reinen ATO_{PF} Partikeln oder geringen Einwaagen bis circa 20% Add_{Sn} zu erreichen. Bei höheren Anteilen an Add_{Sn} , also metallisch leitfähigem Füllstoff, kommt es vermutlich zur Leitpfadbildung durch metallische Partikel, wodurch die thermoelektrischen Eigenschaften von ATO_{PF} kurzgeschlossen werden und demnach PF und ZT in einem Verbundwerkstoff stark verkleinert würden.

Im Folgenden wird somit das Nanoadditiv Add_{Sn} mit nur 5 Vol.-% zu ATO_{PF} hinzugegeben, um als Sinterhilfe bei einer Temperaturlagerung höhere elektrische Leitfähigkeiten zu erzielen. Abbildung 5.37 zeigt die elektrische Leitfähigkeit und den ZT -Wert von Formpresskörpern, die aus ATO_{PF} + 5 % Add_{Sn} ohne Matrix bestehen. Dabei wurden die Probekörper bei $T = 300, 400$ und 500 °C für jeweils $t = 1$ h ausgelagert. Als Vergleichswerte sind σ und ZT aus Abbildung 5.27 für reines ATO_{PF} mit einbezogen. Die Wärmeleitfähigkeiten und Seebeckkoeffizienten der Formpresskörper mit Nanoadditiv

waren identisch mit denen ohne Nanoadditiv und sind deshalb nicht dargestellt (siehe Abbildung 5.27 für $S_{\text{ATOPF}}(T)$ und $\lambda_{\text{ATOPF}}(T)$).

Die Werte der elektrischen Leitfähigkeit ohne Temperaturlagerung sind für beide Proben gleich mit 3,7 S/cm. Bei $T = 400 \text{ °C}$ kommt es bei $\text{ATOPF} + 5\% \text{ Add}_{\text{Sn}}$ bereits zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit um einen Faktor 4 auf 16,2 S/cm. Bei $T = 500 \text{ °C}$ ergibt sich die maximale elektrische Leitfähigkeit von 21,5 S/cm mit Additiv im Vergleich zu 15,1 S/cm ohne Additiv. Da sich λ und S zwischen den beiden Probentypen nicht unterscheiden ist der Verlauf von $ZT_{\text{ATOPF}+\text{Add}_{\text{Sn}}}(T)$ ähnlich dem von $\sigma_{\text{ATOPF}+\text{Add}_{\text{Sn}}}(T)$ und hat sein Maximum bei $T = 500 \text{ °C}$ mit $8,0 \times 10^{-4}$, was im Vergleich zu $6,3 \times 10^{-4}$ um 27 % höher liegt.

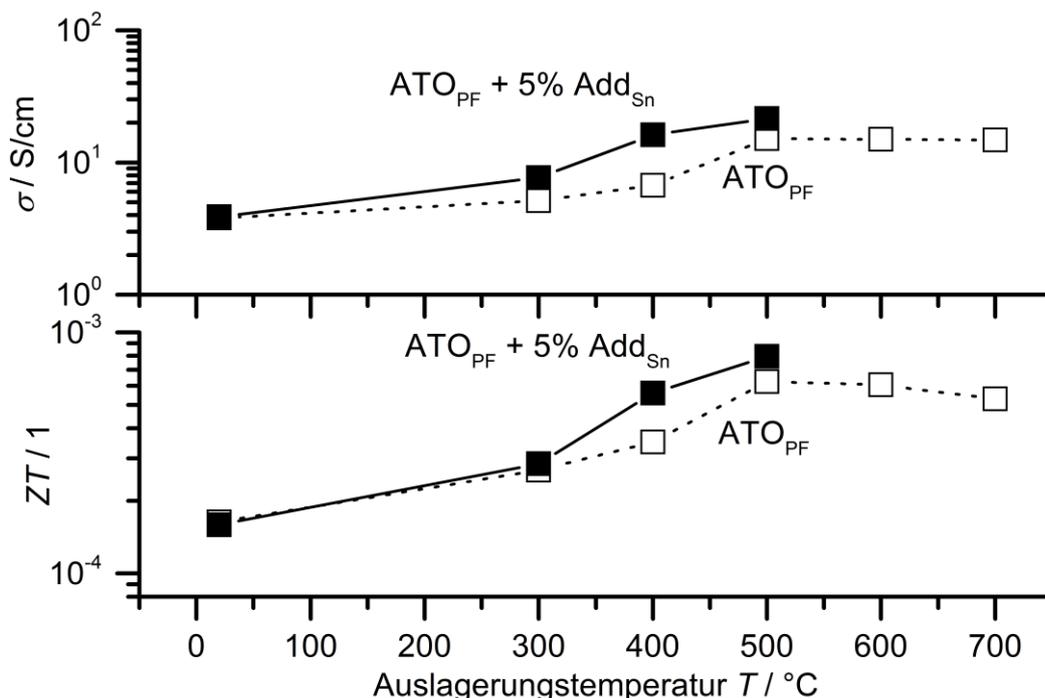


Abbildung 5.37: Vergleichsdarstellung von σ und ZT der Formpresskörper aus ATOPF und $\text{ATOPF} + 5\% \text{ Add}_{\text{Sn}}$ nach verschiedenen Temperaturlagerungen $T = 300, 400$ und 500 °C für jeweils $t = 1 \text{ h}$ und bei Raumtemperatur.

Da die Temperaturlagerungen unter normalen Luftsauerstoff geschehen sind, ist eine Oxidation der Sn-Nanopartikel zu vermuten. Dabei durchläuft Zinn primär zwei Oxidationsstufen von SnO nach SnO_2 .²³ Diese Oxidation könnte zu einer Reduktion der ATOPF -Oberflächen führen, wodurch Oberflächenladungen abgezogen und somit auch die Verarmungsrandschichten kleiner würden. Das aus den Sn-Partikeln entstehende SnO_2 ist aufgrund von Sauerstoffleerstellen bereits ohne eine weitere Dotierung ein n-Halbleiter

und somit geringfügig elektrisch leitfähig, was zudem zu leitfähigen Brücken zwischen den ATO_{PF} Partikeln führen könnte.⁴⁴ Durch die Temperatureinwirkung kommt es zusätzlich, neben dieser Oxidation des Zinns, vermutlich zu einer Oberflächendiffusion wie sie in Kapitel 5.4.3.1 diskutiert wurde. Diese beiden Effekte in Kombination könnten somit zu einer besseren elektrischen Leitfähigkeit und in Folge dessen zu einem höheren ZT -Wert durch den Einsatz des Nanoadditives führen. Die Steigerung von ZT muss mit 27% als moderat bezeichnet werden. Der positive Effekt des Sn-Additivs ist dagegen beim nicht optimierten Füllstoff ATO besser ausgeprägt zu sehen. Die zugehörigen Messungen sind im Anhang in Abbildung 0.3 und Abbildung 0.4 zu finden. Dies impliziert wiederum, dass sich die erreichten ZT -Werte von ATO_{PF} durch die Optimierung des Feinanteils bereits auf sehr hohem Niveau befinden. Das zeigt auch ein Vergleich zu Kapitel 5.1.1, in dem die thermoelektrischen Eigenschaften eines polykristallinen SnO_2 -Vollmaterials diskutiert wurden. Wie dort beschrieben ist, befinden sich die ZT -Werte von herkömmlichen SnO_2 Vollmaterialien im Bereich von 1×10^{-4} .

Im Folgenden wird versucht, den leitfähigkeitserhöhenden Effekt von Add_{Sn} auf ATO_{PF} Verbundwerkstoffe mit Silikon anzuwenden. Abbildung 5.38 zeigt hierfür die Parameter vor und nach einer Temperaturlagerung bei $T = 500 \text{ °C}$ für $t = 1 \text{ h}$ von Probekörpern aus ATO_{PF} und Silikon. Es handelt sich dabei um Formpresskörper bestehend aus einer Füllstoffmischung $\text{ATO}_{\text{PF}} + 5\% \text{ Add}_{\text{Sn}}$. Der Matrixanteil ist dabei wie in Kapitel 5.4.3.3 auf $\Pi = 15 \text{ Vol.-%}$ gesetzt. Die Messungen ohne Add_{Sn} aus Abbildung 5.34 sind als Vergleichsgrundlage mit dargestellt.

Alle Ausgangswerte ohne Temperaturlagerung der ATO_{PF} - und $\text{ATO}_{\text{PF}} + 5\% \text{ Add}_{\text{Sn}}$ -Probekörper sind im Rahmen der Messgenauigkeit jeweils identisch. Die elektrische Leitfähigkeit liegt bei $2,1 \text{ S/cm}$, die Wärmeleitfähigkeit bei $0,6 \text{ W/mK}$ und der Seebeckkoeffizient bei $-27 \text{ } \mu\text{V/K}$. Nach der Temperaturlagerung bei $T = 500 \text{ °C}$ ist die elektrische Leitfähigkeit von $\text{ATO}_{\text{PF}} + \text{Add}_{\text{Sn}}$ die einzige Größe, die sich mit $19,1 \text{ S/cm}$ signifikant von der von ATO_{PF} mit $15,0 \text{ S/cm}$ unterscheidet. Die thermische Leitfähigkeit steigt in beiden Fällen von $0,6 \text{ W/mK}$ auf $0,75 \text{ W/mK}$, also um 25% an, wohingegen der Seebeckkoeffizient konstant bleibt. Der berechnete ZT -Wert liegt demnach für $\text{ATO}_{\text{PF}} + \text{Add}_{\text{Sn}}$ mit $6,1 \times 10^{-4}$ um 30% höher als der von ATO_{PF} mit $4,7 \times 10^{-4}$ und im Vergleich zu den nicht ausgelagerten Probekörpern um einen Faktor 5 höher.

Somit konnte der positive Effekt des Nanoadditives hinsichtlich der Gütezahl auf einen mechanisch stabilen Verbundwerkstoff übertragen werden.

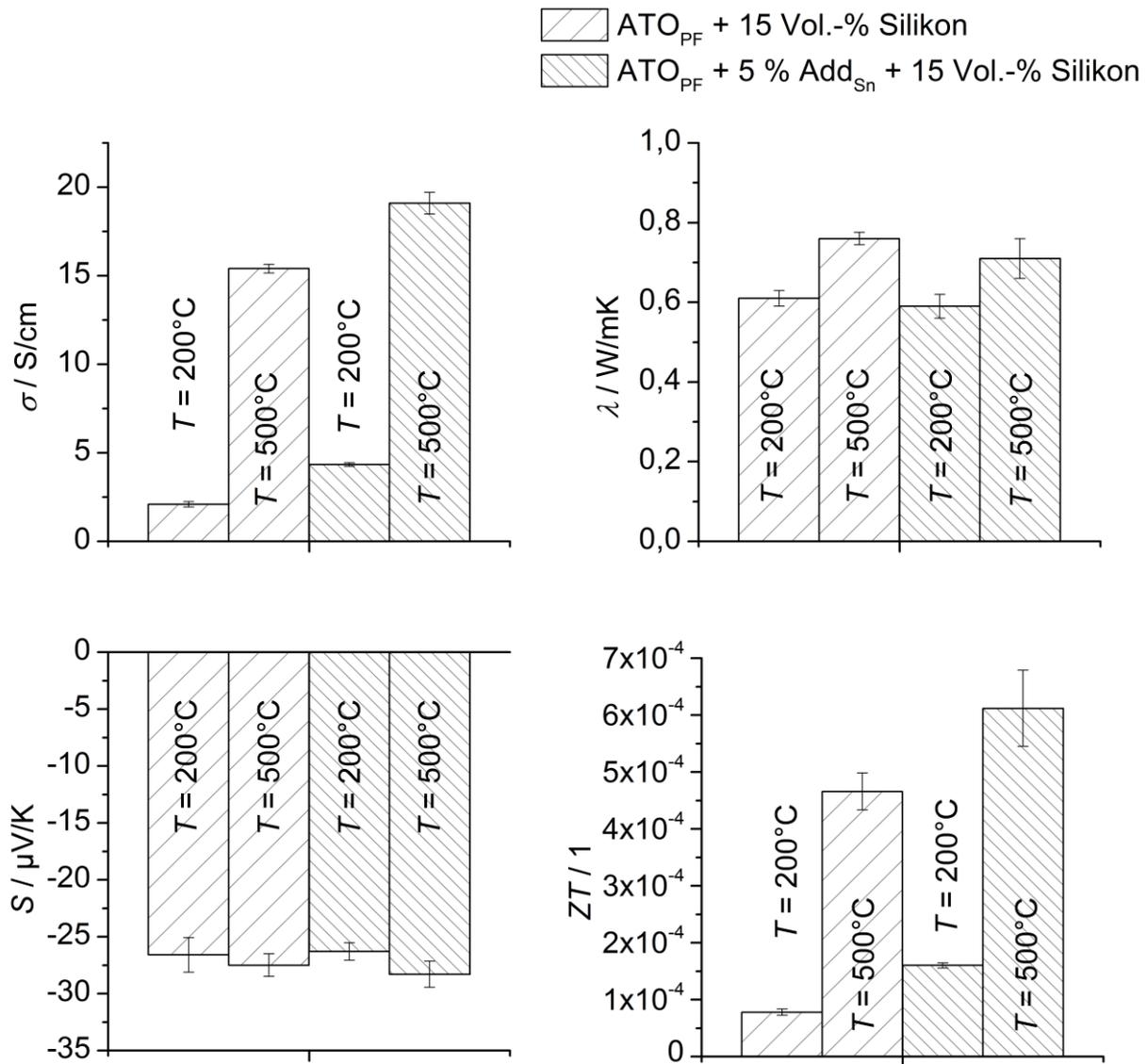


Abbildung 5.38: Vergleich der gemessenen Parameter σ , λ , S und des berechneten Wertes ZT für ATO_{PF} und $\text{ATO}_{\text{PF}} + 5\% \text{ Add}_{\text{Sn}}$ Formpresskörper inkl. $\Pi = 15 \text{ Vol.-% Silikon}$ nach der Aushärtung bei $T = 200^\circ\text{C}$ und der Temperaturlagerung bei $T = 500^\circ\text{C}$ für $t = 1 \text{ h}$. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichungen aus jeweils drei gemessenen Probekörpern dar. Die Standardabweichung von ZT wurde über die Gaußsche Fehlerfortpflanzung berechnet.

Darüber hinaus bietet die gesteigerte Temperaturbeständigkeit der Verbundwerkstoffe nach der Temperaturlagerung die Möglichkeit den TEG bei wesentlich höheren

Temperaturen zu betreiben. Durch eine In-situ-Messung^e bis 800°C konnten die Temperaturverläufe der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeckkoeffizienten gemessen werden. Die elektrische Leitfähigkeit steigt dabei um 60% bis 800 °C im Vergleich zum Raumtemperaturwert, der Betrag des Seebeckkoeffizienten vergrößert sich auf bis zu -79,8 $\mu\text{V/K}$ bei 800 °C. Die Wärmeleitfähigkeit wird als näherungsweise konstant angenommen, was bis 150°C durch eigene Messwerte bestätigt ist und bis 500 °C durch Literatur belegt ist.³⁶ Unter Berücksichtigung der gemessenen Werte für S und σ bei 800°C sowie der angenommenen konstanten Wärmeleitfähigkeit konnte eine Gütezahl von $ZT \approx 0,01$ bei 800°C berechnet werden.

Die in diesem Kapitel mit Zugabe eines Nanoadditivs erreichte Gütezahl bei Raumtemperatur von $ZT = 1,4 \times 10^{-4}$ für Probekörper ohne Temperaturlagerung und $ZT = 6,1 \times 10^{-4}$ für Probekörper nach einer Temperaturlagerung liegen deutlich höher als die im Kapitel 5.3 erreichte Gütezahl von $ZT = 1,0 \times 10^{-5}$. In einer thermoplastischen Matrix, wie z.B. PP COPO, konnte der benötigte hohe Füllgrad von $\Phi = 50$ Vol.-% nur mit Füllstoffen wie z.B. FTO oder ATO ohne hohen Feinanteil erzielt werden. Es war nicht möglich, den optimierten Füllstoff ATO_{PF} in die thermoplastischen Matrizen einzuarbeiten, da die Verarbeitungsviskosität schon bei geringen Füllstoffeinwaagen die Drehmomentgrenze des Kneters erreichte. Zudem entstand schon bei kleinen Füllstoffeinwaagen kein mechanisch stabiler sondern eher ein brüchiger Verbundwerkstoff. Die Herstellung von Formpresskörpern durch einen uniaxialen Druck war für jede Füllstoffbeschaffenheit möglich, da keine Verarbeitungsviskosität als limitierende Größe vorhanden ist. Die Nutzung der Polysiloxanmatrix ermöglichte ferner eine Temperaturlagerung, wodurch in Verbindung mit dem metallischen Additiv Add_{Sn} die höchste Gütezahl von $ZT = 6,1 \times 10^{-4}$ bei Raumtemperatur erreicht werden konnte.

Diese erreichte Gütezahl ist durchaus als sehr gut zu bewerten, da sie im Bereich der Abschätzung von polykristallinem Zinndioxid liegt, wie es in Kapitel 5.1.1 als Ziel definiert wurde. Der Betrag des Seebeckkoeffizienten ist hierbei 27 $\mu\text{V/K}$ und somit leicht unterhalb der gängigen Literaturwerte.³¹ Die vorerst angenommene Wärmeleitfähigkeit von 1 W/mK konnte bestätigt werden und liegt weit niedriger als die der Literaturwerte für SnO_2 -Sinterkörper.^{34,68} Beide Werte haben sich also im Vergleich zum Ausgangsmaterial ATO in Pulverform in Kapitel 5.1.1 kaum verändert. Eine maßgebliche Vergrößerung hat die

^e Diese Messungen wurden dankenswerterweise von Thomas Stöcker am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien der Universität Bayreuth durchgeführt.

elektrische Leitfähigkeit um mehr als zwei Dekaden erfahren, wodurch sich die Gütezahl um den gleichen Faktor verbessert hat und somit im Bereich des abgeschätzten Literaturwertes von SnO_2 liegt, was letztendlich auch auf die geringere Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu polykristallinem SnO_2 zurückzuführen ist. Es wurde also erreicht, die thermoelektrischen Eigenschaften von starren SnO_2 Sinterkörpern auf einen flexibel verarbeitbaren Werkstoff zu übertragen, einhergehend mit einem geringeren Materialbedarf und einer dünneren Bauform aufgrund der kleineren Wärmeleitfähigkeit, wie es in Kapitel 6.2 diskutiert wird.

Im Folgenden wird ein neuartiges TEG-Konzept vorgestellt und ein Prototyp aus dem entwickelten Verbundwerkstoff hergestellt. Ferner werden alle Erkenntnisse der Werkstoffentwicklung mit SnO_2 auf ein Ti_2O_3 -basierendes System übertragen, um einen p-leitenden Verbundwerkstoff für den neuartigen TEG zu erhalten.

6 Herstellung eines neuartigen TEG-Prototypen

In Kapitel 2 wurden die bisherigen Problemstellungen bei der Herstellung und der späteren Anwendung eines TEGs dargestellt. Dabei sind die größten Herausforderungen zum einen die Anbindung der einzelnen Thermoschenkel in eine mäanderförmige Struktur prozesstechnisch zu optimieren und zum anderen die steifen keramikbasierenden TEG Module mit der gegebenen Peripherie zu verbinden. Letzteres beschreibt die Anbindung des TEGs an eine gegebene Temperaturdifferenz, die üblicherweise durch ein Wärmereservoir in Verbindung mit einer kälteren Umgebungstemperatur gegeben ist. In sehr vielen Anwendungen tritt das Wärmereservoir im gasförmigen oder im flüssigen Zustand in Erscheinung. Bedeutende Beispiele hierfür sind beispielsweise Kühlwasserströme von industriellen Anlagen und Abgasströme von Verbrennungsmotoren sowie heiße und kalte Gas- und Flüssigkeitsleitungen in jeglichem Umfeld. Diese Liste von Abwärmequellen kann in einer urbanen und industriellen Umgebung beliebig erweitert werden. Selbst kleinste Temperaturdifferenzen von Fernwärmeleitungen können als Energielieferant für autarke Sensorik genutzt werden.

6.1 Konzept eines rohrartigen TEGs

Ein rohrartiges Design des TEGs ist somit eine sinnvolle Lösung für die Nutzung der Abwärme von Fluiden und Gasen. Es wird mit dieser Lösung die Peripherieanbindung sogar hinfällig, da eine direkte Führung der heißen Fluide im Rohr sowie die Umspülung mit dem jeweiligen kalten Medium direkt möglich ist. Die Rohrquerschnittsgeometrie und -größe ist dabei variabel und kann an den Anwendungsfall angepasst werden.

Ohne die Nutzung eines keramischen Substrates muss das thermoelektrische Material selbst in Rohrform gefertigt werden. Hierfür können Zylindersegmente durch Spritzgießen thermoplastischer Verbundwerkstoffe, wie sie in Kapitel 5.3 entwickelt wurden, oder durch Formpressen von duromeren Verbundwerkstoffen aus Kapitel 5.4 hergestellt werden. Durch die direkte Einbringung des thermoelektrischen Verbundwerkstoffes in zylinderförmige metallische Hülsen kann die Thermoschenkelkontaktierung erfolgen. Abbildung 6.1 a) zeigt das Schema von zwei unterschiedlich großen metallischen, zylindrischen Hülsen, die mit einem thermoelektrischen Verbundwerkstoff (z.B. n-dotiert) gefüllt sind.

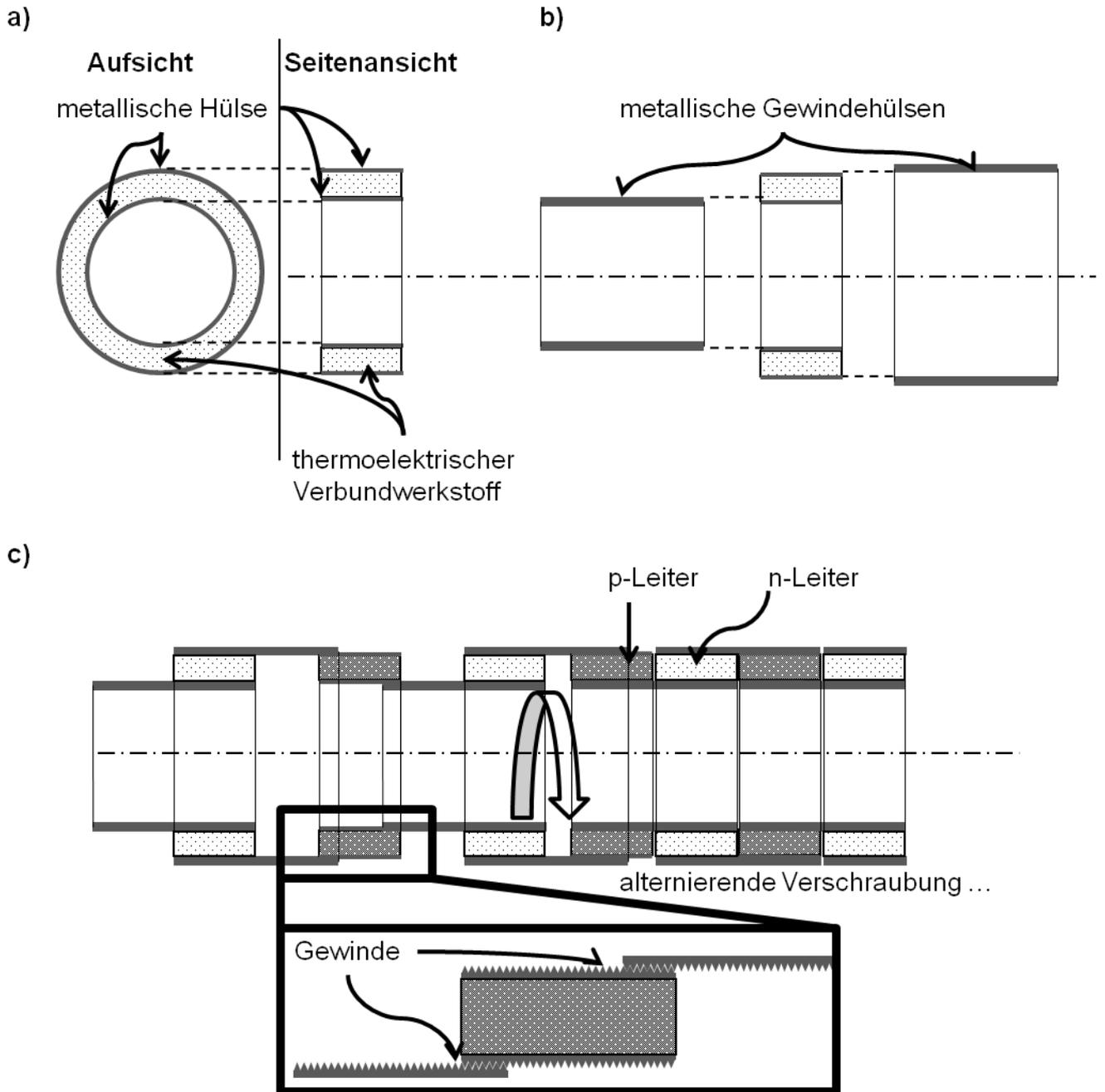


Abbildung 6.1: a) Erstes Segment des verschraubbaren TEGs mit überstehenden metallischen Gewinden. b) Zweites Segment des verschraubbaren TEGs. c) Verschraubtes TEG-Rohr ohne Substrat.

Die metallischen Hülse sind jeweils außen- und innenliegend mit einem Gewinde versehen. Der entgegengesetzt dotierte Verbundwerkstoff wird ebenso in eine dementsprechende Hülse eingebracht. Gewindehülsen, deren Radien an die Außen- und Innenradien der Verbundwerkstoffsegmente angepasst sind, werden mit der doppelten Segmentlänge benötigt, wie in Abbildung 6.1 b) dargestellt ist. Somit können die Elemente wie in Abbildung 6.1 c) zu sehen ist abwechselnd verschraubt werden, sodass eine

Mäanderstruktur längs der Rohrrichtung entsteht. Die Gewindehülsen können hierbei auch durch geeignete Steckverbindungen ersetzt werden. Ein elektrisch isolierender Spalt zwischen den Thermoschenkeln muss eingehalten werden, der je nach Anwendungsfall z.B. durch einen Dichtring realisiert werden kann. Die Dimensionierung der Thermoschenkel kann wiederum durch Anpassen der Segmentgröße eingestellt werden. Die metallischen Hülsen dienen zugleich der elektrischen Kontaktierung und der mechanischen Verfestigung.

Im Rahmen dieser Arbeit sind weitere Konzepte entwickelt worden, um einen thermoelektrischen Generator aus verschiedensten thermoelektrischen Verbundwerkstoffen herzustellen. Diese Konzepte thematisieren TEG-Lösungen mit imprägnierten Polymerbändern auf Basis duromerer Matrizen sowie Extrusionsmöglichkeiten von thermoplastischen Matrizen.^{131,132}

Im Folgenden werden die geometrischen Maße eines TEGs und insbesondere dessen Thermoschenkellänge l hinsichtlich deren Wärmeleitfähigkeit und der Wärmeanbindung des TEGs an Fluide diskutiert.

6.2 Dimensionierung der Thermoschenkel und Einfluss von λ

Für eine determinierte TEG-Fläche A_{ges} , wie z.B. bei einer vorgegebenen Rohrlänge und einem vorgegebenen Durchmesser eines TEG-Rohres (vergleiche Abbildung 6.1 und Abbildung 6.2) bleibt als eine freie Variable die Grundfläche A der einzelnen Thermoschenkel und somit deren Anzahl N innerhalb von A_{ges} festzulegen. Grundsätzlich ergibt sich die theoretische, ideale Anzahl der Thermoschenkel N_{ideal} aus dem Quotienten $N_{\text{ideal}} = \frac{A_{\text{ges}}}{A}$. Dabei sind allerdings noch die notwendigen isolierenden Spalte zwischen n- und p-Thermoschenkel zu beachten, welche die tatsächliche Anzahl N etwas verkleinern. Es wird dabei davon ausgegangen, dass die Flächen der n- und p-Thermoschenkel gleich sind.

Alle Thermoschenkel sind bei herkömmlichen Modulen in einer mäanderförmigen Struktur elektrisch seriell miteinander kontaktiert, wie in Abbildung 3.10 dargestellt ist, wodurch die einzelnen Seebeckspannungen zu einer Gesamtspannung U_{ges} addiert werden (vergleiche Gleichung (3.28)). Hierbei addieren sich allerdings auch die elektrischen Innenwiderstände der einzelnen Thermoschenkel $R_{n/p} = \frac{l}{\sigma_{n/p} \cdot A}$ mit den elektrischen Kontaktwiderständen zum gesamten Innenwiderstand des TEGs R_i .

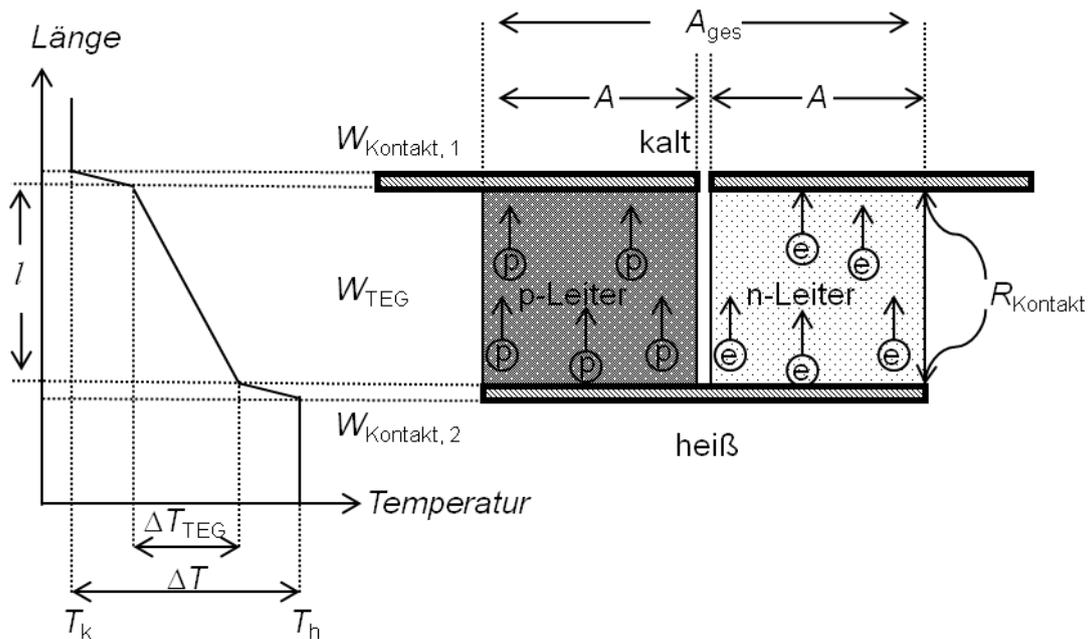


Abbildung 6.2: Querschnitt zweier Thermoschenkel, die elektrisch seriell und thermisch parallel geschaltet sind. Es sind die elektrischen und thermischen Widerstände, der Temperaturverlauf sowie die geometrischen Maße der Thermoschenkel skizziert. Die Flächenangaben A und A_{ges} sind als Mantelflächen eines Rohres zu verstehen (vergleiche Abbildung 6.1).

Die Mindestanzahl N_{min} der elektrisch seriell geschalteten Thermoschenkel, die in einem TEG benötigt wird, ergibt sich aus der Mindestspannung U_{ges} , die mit einem Spannungswandler noch transformierbar ist. Diese liegt bei aktuellen Spannungswandlern für Sensorsysteme im unteren zweistelligen Millivoltbereich.¹⁴ Bei einer elektrischen Serienschaltung der Thermoschenkel muss eine gute elektrische Kontaktierung der Thermoschenkel sichergestellt werden, um die elektrischen Kontaktwiderstände R_{Kontakt} zu minimieren. Diese vergrößern den TEG-Innenwiderstand R_i und verringern dadurch die Ausgangsleistung P nach Gleichung (3.30). Durch eine Vergrößerung der Thermoschenkelflächen A und dadurch einer Verringerung der Anzahl N der Thermoschenkel würde sowohl die Ausgangsspannung des TEGs U_{ges} als auch der Innenwiderstand R_i kleiner werden. Hierdurch käme es unter Annahme einer gleichen Leistung zu einem größeren elektrischen Strom und somit zu steigender joulischer Erwärmung, wodurch die effektive Temperaturdifferenz ΔT_{TEG} verkleinert werden würde.

Es muss somit der größere elektrische Strom mit der größeren Anzahl der elektrischen Kontaktwiderstände hinsichtlich der maximalen Ausgangsleistung und der Mindestspannung U_{ges} gegenübergestellt werden. Für eine konkrete Optimierung von A und N wären numerische Simulationen hinsichtlich der auftretenden elektrischen

Stromdichten j sowie Wärmeübergänge von Fluiden auf das TEG-Rohr in einem definierten Szenario notwendig. Diese werden an dieser Stelle nicht durchgeführt.

Eine sensible geometrische Größe des TEGs ist die Thermoschenkellänge l , also der Abstand zwischen warmer und kalter Seite (vergleiche Abbildung 6.2). Deren Variation führt sowohl eine Änderung des Temperaturgradienten am TEG als auch eine Änderung des inneren Widerstandes der Thermoschenkel herbei und wirkt sich somit auf die nutzbare Ausgangsleistung P bei einem gegebenen Temperaturgradienten $\Delta T = T_h - T_k$ aus. Im Folgenden wird das thermische Verhalten eines einzigen Thermoschenkels ohne elektrische Kontaktwiderstände betrachtet, um qualitative Aussagen über den Zusammenhang der Wärmeleitfähigkeit λ mit der Thermoschenkellänge l treffen zu können. Exakte Berechnungen der Zusammenhänge mehrerer Thermoschenkel mit unterschiedlichen thermischen und elektrischen Eigenschaften werden numerisch vom Forschungspartner Heryanto Tjoa am Lehrstuhl für Mess- und Regelungstechnik der Universität Bayreuth durchgeführt und sind nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Eine Temperaturdifferenz ΔT teilt sich gemäß den seriell angeordneten thermischen Widerständen in kleinere Temperaturgradienten, die in Summe ΔT ergeben (siehe Gleichung (3.29)). Abbildung 6.2 zeigt schematisch den geteilten Temperaturgradienten ΔT , wie er sich entlang eines Thermoschenkels inklusive thermischer Anbindung und elektrischer Kontaktierung verhält. Die thermischen Kontaktwiderstände $W_{\text{Kontakt},1/2}$ sollen dabei alle Einflussfaktoren, wie die Wärmeübergänge an den Grenzflächen und die Wärmeleitfähigkeit der metallischen Kontaktierungen, in Summe beinhalten. Der an einem Thermoschenkel abfallende und somit nutzbare Temperaturgradient ΔT_{TEG} ist somit nach

$$\Delta T_{\text{TEG}} = (T_h - T_k) \left[\frac{\frac{l}{\lambda \cdot A}}{W_{\text{Kontakt},1} + \frac{l}{\lambda \cdot A} + W_{\text{Kontakt},2}} \right] \quad (6.1)$$

abhängig vom Verhältnis des thermischen Widerstandes des Thermoschenkels $W_{\text{TEG}} = \frac{l}{\lambda \cdot A}$ zur Summe aller seriell geschalteten thermischen Widerstände und damit von λ und l des halbleitenden Materials. Die Fläche A hat dabei keinen Einfluss, da sie als gleicher Faktor in den Kontaktwiderständen $W_{\text{Kontakt},1/2} = \frac{w_{\text{Kontakt},1/2}}{A}$ mit den flächenspezifischen Kontaktwiderständen $w_{\text{Kontakt},1/2}$ beinhaltet ist. Für die Leistung P ergibt sich also aus den Gleichungen (3.30) und (6.1) die Beziehung

$$P(l) = \frac{S^2}{4 \cdot \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{l}{A}} \cdot (T_h - T_k)^2 \left[\frac{\frac{l}{\lambda \cdot A}}{W_{\text{Kontakt},1} + \frac{l}{\lambda \cdot A} + W_{\text{Kontakt},2}} \right]^2 \quad (6.2)$$

aus der ersichtlich ist, dass eine Veränderung von l sowohl den Innenwiderstand $R_i = \frac{l}{\sigma \cdot A}$, als auch die nutzbare Spannungsdifferenz ΔT_{TEG} verändert.

Ist ein thermisches Anbindungsszenario heiß- und kaltseitig durch den Anwendungsfall vorgegeben (d.h. $W_{\text{Kontakt},1/2}$ und ΔT sind gegeben), so ergibt sich durch verschiedene thermische Leitfähigkeiten λ des Thermoschenkelmaterials jeweils eine ideale Thermoschenkellänge $l_{\text{ideal}}(\lambda)$, welche die Ausgangsleistung P nach Gleichung (6.2) maximiert. Hierbei wiegt sich der mit $l(\lambda)$ größer werdende innere Widerstand der Thermoschenkel mit dem ebenso größer werdenden Temperaturgradienten ΔT_{TEG} und damit größer werdenden Ausgangsspannung U_{ges} (nach Gleichung (3.29)) gerade auf. Unter Annahme verschwindend kleiner elektrischer Kontaktwiderstände kann $l_{\text{ideal}}(\lambda)$ analytisch durch Maximalwertsuche von Gleichung (6.2) gelöst werden:

$$l_{\text{ideal}} = \lambda \cdot (W_{\text{Kontakt},1} + W_{\text{Kontakt},2}). \quad (6.3)$$

Wird die Thermoschenkellänge kleiner als der Idealwert gewählt, so wird der thermische Widerstand des thermoelektrischen Materials zu klein um eine brauchbare Temperaturdifferenz aufrecht zu erhalten. Der Temperaturgradient und die damit verknüpfte Seebeckspannung werden somit zunehmend kleiner. Wird jedoch die Thermoschenkellänge größer gewählt, so wird der innere Widerstand der Thermoschenkel auch zunehmend größer, was die Ausgangsleistung verkleinert. Die resultierende maximale Ausgangsleistung $P_{\text{max}}(\lambda)$ unter Annahme einer ideal gewählten Thermoschenkellänge l_{ideal} kann somit analytisch angegeben werden:

$$P_{\text{max}}(\lambda) = \frac{1}{16} \cdot \frac{A \cdot \sigma \cdot S^2}{\lambda} \cdot \frac{(T_h - T_k)^2}{W_{\text{Kontakt},1} + W_{\text{Kontakt},2}} \quad (6.4)$$

Abbildung 6.3 zeigt zur Veranschaulichung die Ausgangsleistung $P(l)$ in Abhängigkeit der Thermoschenkellänge l bei verschiedenen Wärmeleitfähigkeiten eines Thermoschenkels. Alle Parameter sind genormt dargestellt, d.h. für $\lambda = 1 \text{ W/mK}$ ergibt sich eine ideale Thermoschenkellänge von $l_{\text{ideal}} / l_0 (\lambda = 1 \text{ W/mK}) = 1$ mit einem Leistungsmaximum $P_{\lambda=1\text{W/mK}}(1) = 1$. Für den Fall einer halbierten ($\lambda = 0,5 \text{ W/mK}$), oder geviertelten ($\lambda = 0,25 \text{ W/mK}$) Wärmeleitfähigkeit verschiebt sich das Leistungsmaximum ebenfalls mit

gleichem Faktor zu dementsprechend kleineren Thermoschenkel­längen. Der Wert der maximalen Ausgangsleistung hingegen vergrößert sich um den jeweiligen Kehrwert des Faktors, d.h. um 2, bzw. 4.

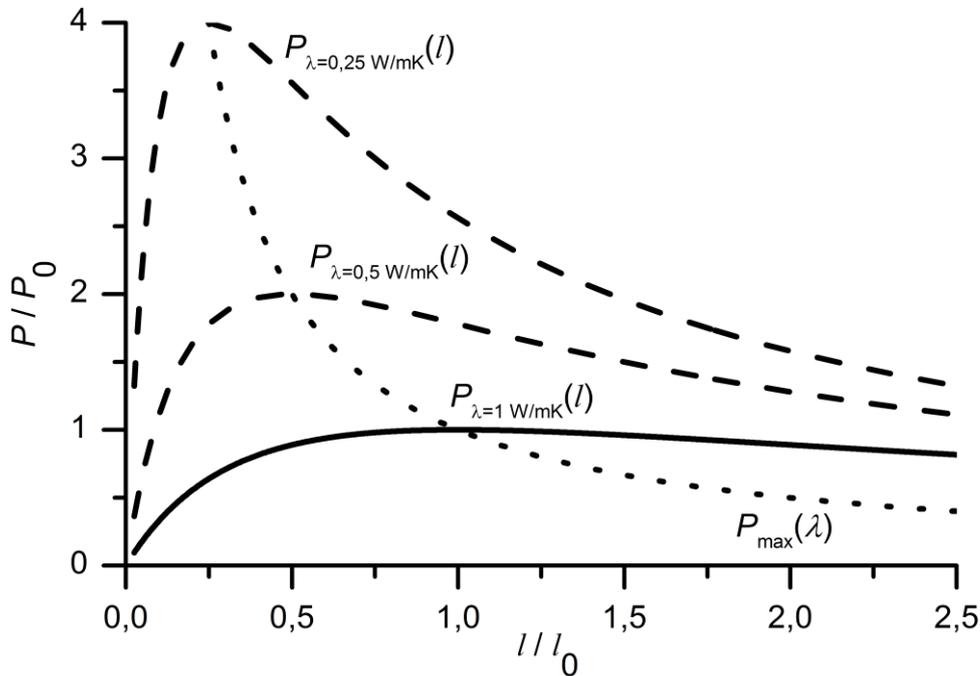


Abbildung 6.3: Simulation der Ausgangsleistung eines Thermoschenkels in Abhängigkeit der Thermoschenkel­länge bei verschiedenen Wärmeleitfähigkeiten des thermoelektrischen Materials.

Die Verschiebung des Leistungsmaximums zu kleineren Thermoschenkel­längen ist durch die Vergrößerung von $\Delta T_{\text{TEG}}(l)$ aufgrund der geringeren Wärmeleitfähigkeit nach Gleichung (6.1) bedingt. Die Vergrößerung der maximalen Ausgangsleistung ist durch die Verkleinerung des Innenwiderstandes aufgrund der geringeren Thermoschenkel­länge verursacht. Somit wird klar, dass die Wärmeleitfähigkeit des in den vorhergehenden Kapiteln entwickelten Verbundwerkstoffes zweierlei Einfluss auf den TEG hat. Zum einen bewirkt eine kleinere Wärmeleitfähigkeit eine Erhöhung der Ausgangsleistung, was λ eine wesentlich größere Bedeutung zuspricht, als in der Gütezahl ZT berücksichtigt ist und zum anderen bewirkt sie eine dünnere ideale Bauform des TEGs. Dies hat unter Anderem zur Folge, dass weniger thermoelektrisches Material benötigt wird und somit die Materialkosten gesenkt werden können. Das ist vor allem im Kontext dieser Arbeit interessant, wonach ein kostengünstiger TEG entwickelt werden soll. Dies wurde durch die geringe thermische Leitfähigkeit der hier entwickelten thermoelektrischen Verbundwerkstoffe erreicht. Unter der realistischen Annahme von vorhandenen

elektrischen Kontaktwiderständen zwischen den Thermoschenkeln verschiebt sich die ideale Thermoschenkellänge zu höheren sowie die maximale Ausgangsleistung zu niedrigeren Werten. Analytisch würde sich das in einer additiven Konstante im Nenner der Gleichung (6.2) niederschlagen, womit diese für kleine Thermoschenkellängen gegen einen Grenzwert laufen würde. Die Tendenz zu kleineren idealen Thermoschenkellängen mit abnehmender Wärmeleitfähigkeit bleibt aber die gleiche.

Im Folgenden werden Prototypen mit dem in Kapitel 5.4 entwickelten Verbundwerkstoff nach dem in Kapitel 6.1 vorgestellten Konzept hergestellt. Dabei fließen die in Abbildung 6.3 illustrierten Überlegungen über die ideale Thermoschenkellänge in die Herstellung der Prototypen ein. Hierfür wurde ein spezielles Anwendungsszenario mit heißem und kaltem Wasser sowie definierten thermischen und elektrischen Kontaktwiderständen angenommen. Heryanto Tjoa vom Lehrstuhl für Mess- und Regelungstechnik der Universität Bayreuth konnte hieraus im Rahmen einer Forschungs Kooperation numerisch die ideale Thermoschenkellänge bestimmen.¹³³

6.3 Herstellung von n-leitenden Rohrsegmenten

Es wird nun ein rohrartiger TEG-Prototyp nach dem in Kapitel 6.1 vorgestellten Konzept entworfen, der als Basis für weitere Simulationen und Messungen für ein Fluid-Szenario dienen kann. Hierfür wird vorerst der in Kapitel 5.4 entwickelte, n-leitende Verbundwerkstoff auf Basis der duromeren Silikon-Matrix und dem Füllstoff $ATO_{PF} + 5\% Add_{Sn}$ als Ausgangsmaterial verwendet, da an ihm die besten thermoelektrischen Eigenschaften gemessen wurden. Grundsätzlich ist allerdings der gleiche Prototyp als Spritzguss-Version mit dem in Kapitel 5.3 entwickelten Verbundwerkstoff denkbar. Als elektrisch leitfähige Kontaktierungen auf der Rohrinne- und Rohraußenseite sollen metallische Zylinder dienen, die direkt in einem Pressvorgang mit in das Rohrsegment integriert werden. Die thermische Aushärtung der Silikonmatrix sowie die thermische Nachbehandlung geschehen also im direkten Verbund mit der metallischen Kontaktierung, was durch einen ähnlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Komponenten gelöst werden muss, um mechanische Spannungen und Rissbildung an den Werkstoffgrenzflächen zu vermeiden. Für die elektrisch leitfähige Kontaktierung kommen grundsätzlich alle metallischen Materialien in Frage, die eine hohe

elektrische Leitfähigkeit besitzen. Die Auswahl aufgrund der Korrosionsbeständigkeit muss auf Basis der jeweiligen Anwendungsbegebenheiten getroffen werden.

Als Vorauswahl zeigt Tabelle 6.1 die elektrische Leitfähigkeit, die Wärmeleitfähigkeit, den Wärmeausdehnungskoeffizienten und den Seebeckkoeffizienten von rostfreiem Stahl, Messing, Aluminium und Kupfer bei Raumtemperatur.^{128,134–139} Die elektrische Leitfähigkeit liegt bei allen Werkstoffen mit über 10^4 S/cm deutlich über der des Verbundwerkstoffes, womit deren Einfluss eher vernachlässigbar ist. Die Wärmeleitfähigkeit ist bei rostfreiem Stahl mit $\lambda_{\text{Stahl}} = 13$ W/mK deutlich unterhalb der von Messing mit $\lambda_{\text{Messing}} = 131$ W/mK. Die Wärmeleitfähigkeiten der reinen Metalle Aluminium und Kupfer liegen nochmals deutlich über der von Messing. Hinsichtlich der geringen Wärmeleitfähigkeit des Verbundwerkstoffes von $\lambda_{\text{Verbund}} < 1$ W/mK liegt der Leistungsverlust aufgrund des Temperaturabfalls über der metallischen Anbindung nach Gleichung (3.29) im einstelligen Prozentbereich. Aufgrund der Tatsache, dass sich durch den Wärmeübergang von Fluiden auf das TEG-Rohr weitaus größere thermische Übergangswiderstände ergeben werden, ist der Einfluss der Wärmeleitfähigkeit im Metall nochmals deutlich kleiner. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Metalle liegen bei $16 - 23 \times 10^{-6}/\text{K}$, der gemessene Wert des Verbundwerkstoffes ist mit $\alpha = 6,1 \times 10^{-6}/\text{K}$ nochmals deutlich kleiner. Aufgrund der hohen Korrosionsbeständigkeit wird zum einen rostfreier Stahl als Kandidat für die Demonstrator-Herstellung genutzt. Zum anderen wird Messing als thermisch und elektrisch hochleitfähiger Werkstoff verwendet. Der Seebeckkoeffizient, welcher die thermoelektrischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes beeinflussen würde, ist sowohl im rostfreiem Stahl als auch bei Messing wie bei den meisten gut leitfähigen Metallen sehr klein.^{72,137–140}

Tabelle 6.1: Elektrische Leitfähigkeiten, Wärmeleitfähigkeiten, Wärmeausdehnungskoeffizienten und Seebeckkoeffizienten bei Raumtemperatur von möglichen metallischen Werkstoffen für die Demonstrator-Herstellung.^{128,134–139}

Werkstoff	Bezeichnung	σ / S/cm	λ / W/mK	α / $10^{-6}/\text{K}$	S / $\mu\text{V}/\text{K}$
rostfreier Stahl	X6CrNiMoTi17-12-2	$>10^4$	13	16,5	-1,66
Messing	CuZn37	$>10^5$	131	15,8	-0,29
Aluminium	Al	$>10^5$	236	23,1	-1,7
Kupfer	Cu	$>10^5$	401	16,5	1,96

Auf Basis der Wärmeleitfähigkeit des entwickelten Verbundwerkstoffes kann die Thermoschenkellänge, also die Dicke der Rohrwandung, angepasst werden. In Kapitel 6.2 ist der theoretische Verlauf einer kleiner werdenden idealen Thermoschenkellänge mit abnehmender Wärmeleitfähigkeit des TEG-Materials dargestellt. Für eine konkrete Anpassung der geometrischen Werte an die thermoelektrischen Eigenschaften des entwickelten Werkstoffes wurde von Heryanto Tjoa unter Anderem ein TEG-Szenario mit warmem und kaltem Wasser simuliert.¹³³ Hieraus ergeben sich beispielhaft ideale Thermoschenkellängen im Bereich von $l \approx 1$ mm des Verbundwerkstoffes unter Annahme von vergleichsweise hohen thermischen Übergangswiderständen zwischen der Flüssigkeit und der Rohrwandung. Bei diesen Simulationen wurde vorerst eine Wärmeleitfähigkeit des thermoelektrischen Materials von ca. 2 W/mK angenommen, was ca. einen Faktor 2 über den Messwerten der Verbundwerkstoffe dieser Arbeit liegt.

Die ideale Thermoschenkellänge, also die Dicke des thermoelektrischen Verbundwerkstoffes dieser Arbeit, wird mittels einer solchen Simulation bei $l = 1,2$ mm mit einer Wärmeleitfähigkeit von ca. $\lambda = 1$ W/mK gefunden. Anhand des Einflusses strömungsmechanischer Parameter der Fluide auf den Wärmeübergang auf das TEG-Rohr wurde durch Fluid-Simulationen ein Rohrinne Durchmesser von 25 mm als ideal gefunden.^f Diese beiden Werte dienen somit als Grundlage für die Prototypenherstellung. Es wird zudem eine Zylinderlänge von 1 cm festgelegt. Abbildung 6.4 veranschaulicht die Herstellung der Prototypen. Die Prototypen werden analog zu den Formpresskörpern mit der in Kapitel 4.2.6 beschriebenen hydraulischen Presse und einem eigens hierfür konstruierten Werkzeug hergestellt. In das Werkzeug werden im Voraus zwei Zylinder-Hülsen aus rostfreiem Edelstahl oder Messing mit vorgeschrittenen Gewinden gelegt zwischen die der Verbundwerkstoff gepresst wird. Im Anschluss wird der Silikonanteil der Probekörper entsprechend der in Tabelle 4.2 gezeigten Werte gehärtet. Abbildung 6.4 zeigt ein fertiges Rohrsegment.

Die Maße der inneren Hülse sind mit einem Innendurchmesser von 25 mm, einem Außendurchmesser von 26 mm und einer Zylinderhöhe von 1 cm so gewählt, dass der Innendurchmesser dem simulierten strömungsmechanischen Optimum entspricht. Dieselben Maße der äußeren Hülse sind mit 28,4 mm, 29,4 mm sowie 1 cm so gewählt, dass die Dicke der Verbundwerkstoffschicht, also die Thermoschenkellänge $l = 1,2$ mm

^f Diese Simulationsergebnisse wurden dankenswerterweise von Heryanto Tjoa, Lehrstuhl für Mess- und Regelungstechnik der Universität Bayreuth, zur Verfügung gestellt.

beträgt. Die radiale Dicke der metallischen Hülsen ist dabei circa 1 mm um die mechanische Stabilität zu gewährleisten. Diese Dicke ist fallspezifisch unter Beachtung des elektrischen Widerstandes und der Stromdichte sowie der mechanischen Stabilität zu minimieren, um erstens Material zu sparen und zweitens die thermische Anbindung zu optimieren. Der Verbundwerkstoff wird mittels einem Druck von $p = 70000 \text{ N/cm}^2$ in die metallischen Hülsen gepresst und im Anschluss thermisch gehärtet. Aufgrund der Geometrieunterschiede der Prototypen zu Formpresskörpern aus Kapitel 5.4 und des begrenzten hydraulischen Drucks der Pressvorrichtung konnte nur durch sukzessives Auffüllen der Hülsen mit thermoelektrischem Material die Packungsdichte $\Phi \approx 61 \text{ Vol.-%}$ von Formpresskörpern erreicht werden. Es waren hierfür drei partielle Füll- und Pressvorgänge notwendig. Dieses Problem ist allerdings für jeden Anwendungsfall und somit für jede Geometrie individuell zu lösen. Ansatzpunkte hierfür sind höhere hydraulische Drücke sowie formstabilere Presswerkzeuge mit einer prozessoptimierten Geometrie.

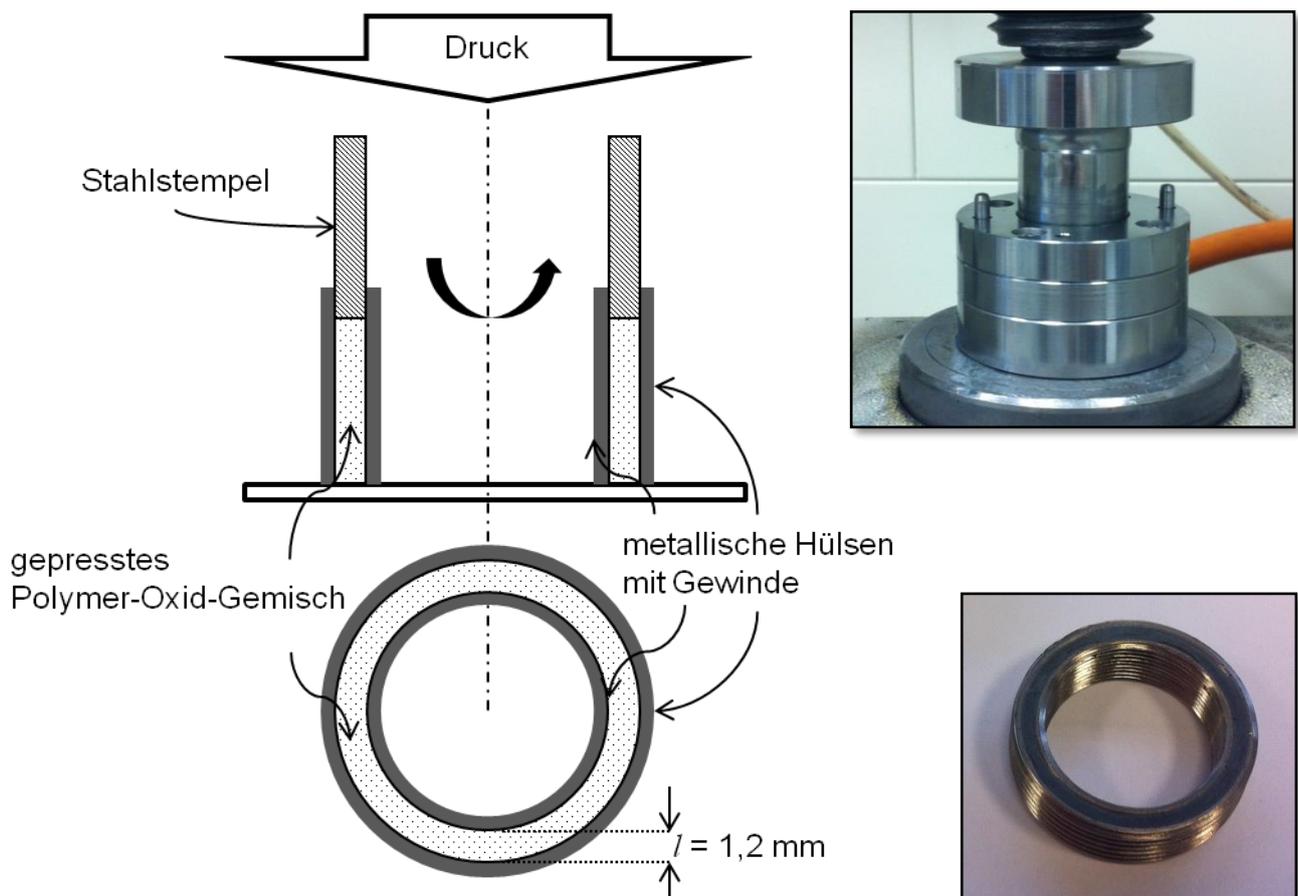


Abbildung 6.4: Schema der Prototypen-Herstellung mittels einer eigens konstruierten zylindrischen Pressvorrichtung. Die Fotografien zeigen die Pressvorrichtung mit dem passenden Stahlstempel (oben rechts) sowie ein fertiges Rohrsegment mit Gewinde (unten rechts).

Sowohl die thermische Härtung, als auch eine Temperaturnachbehandlung bis 500 °C hatten bei beiden Metallsorten trotz der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten keine Rissbildung an den Grenzflächen zur Folge. Dies könnte auf die radialsymmetrische Anordnung der Werkstoffe zurückzuführen sein. Es ist somit eine Einsatztemperatur grundsätzlich möglich, die der Auslagerungstemperatur entspricht, d.h. in diesem Fall 500 °C. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Rohrsegmente wurde über die Kontaktierung von jeweils zwei Leitungen an den inneren und äußeren Gewindehülsen realisiert, womit eine Vierleitermessung durchgeführt werden konnte. Hierbei wird radial durch den Verbundwerkstoff gemessen, wodurch die Übergangswiderstände zwischen den Hülsen und dem Verbundwerkstoff das Ergebnis beeinflussen könnten. Aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit des Metalls wird davon ausgegangen, dass die metallischen Hülsen als äquipotentiale Mantelflächen betrachtet werden können. Die gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten nach der Aushärtung der Matrix bei 200 °C sind mit 1,5 S/cm ähnlich denen der Formpresskörper, womit davon ausgegangen werden kann, dass kein nennenswerter elektrischer Kontaktwiderstand zur metallischen Kontaktierung besteht, da in diesem Fall der gemessene Widerstand wesentlich höher wäre. Die Temperatúrauslagerung bei $T = 500\text{ °C}$ für $t = 1\text{ h}$ konnte bei Prototypen mit rostfreiem Stahl einen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit auf 2,9 S/cm bewirken. Die Prototypen mit Messinghülsen dagegen hatten nach der Auslagerung eine deutlich schlechtere elektrische Leitfähigkeit, was vermutlich auf die Korrosion der innenliegenden metallischen Oberfläche durch den Luftsauerstoff und somit auf anwachsende Kontaktwiderstände zurückzuführen ist. Die Korrosion war optisch auf der außenliegenden metallischen Oberfläche zu erkennen. Aus diesem Grund fällt die primäre Wahl des Materials für die metallischen Kontaktierungen auf rostfreien Stahl, der im weiteren Verlauf ausschließlich verwendet wird.

Um zusätzlich zu den n-leitenden Rohrsegmenten eine p-leitende Variante zur Verfügung zu haben, werden im Folgenden die zielführenden Erkenntnisse der kompletten Werkstoffentwicklung aus Kapitel 5 von SnO_2 auf ein p-leitendes Ti_2O_3 -Pulver übertragen.

6.4 Übertrag der Erkenntnisse auf p-leitende Rohrsegmente

Das p-leitende Titansuboxid Ti_2O_3 liegt wie das SnO_2 als pulverförmiger Werkstoff vor, d.h. es besteht ebenso aus einzelnen globularen Partikeln ohne Träger. Es besitzt eine 3%ige Stickstoffdotierung, die ihm gute p-leitende, thermoelektrische Eigenschaften verleiht. Der gemessene Seebeckkoeffizient bei Raumtemperatur ist $S_{\text{Ti}_2\text{O}_3} = +205\text{ }\mu\text{V/K}$, also

wesentlich höher als der Betrag des Seebeckkoeffizienten von ATO_{PF} . Die elektrische Leitfähigkeit konnte im Pulverstempel aufgrund einer hohen Druckabhängigkeit nicht exakt bestimmt werden, liegt aber im Bereich des n-leitenden ATO_{PF} , d.h. bei circa 1 S/cm. Die Partikelgröße liegt herstellungsbedingt im Bereich von $d_g \approx 30 \mu\text{m}$, ist also wesentlich größer als die der SnO_2 Partikel. Die Messung der BET-Oberfläche ergibt einen sehr kleinen Wert von $BET_{Ti_2O_3} = 0,21 \text{ m}^2/\text{g}$, was im Einklang mit der großen Partikelgröße steht und eine kleine Porosität der Partikel erwarten lässt. Abbildung 6.5 zeigt zwei REM-Aufnahmen des Ti_2O_3 -Pulverfüllstoffes, die einen Eindruck über die Größe und die Geometrie der Partikel vermitteln. Es ist keine Struktur im Sub-Mikrometer-Bereich, wie bei ATO_{PF} zu erkennen, was mit der geringen BET-Oberfläche im Einklang steht.

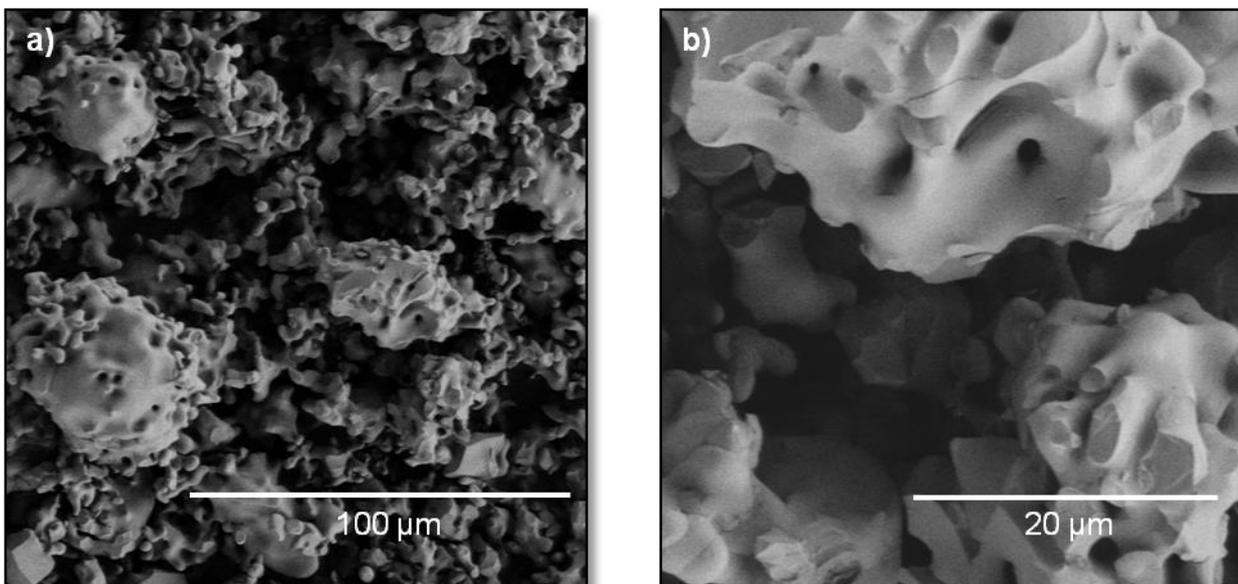


Abbildung 6.5: REM Aufnahmen des Ti_2O_3 Füllstoffes **a)** Übersicht der circa $d_g = 30 \mu\text{m}$ großen Füllstoffpartikel. **b)** Die Nahaufnahme zeigt die geringfügige poröse Struktur der Partikel.

Die Verbundwerkstoffherstellung mit dem Ti_2O_3 -Pulver wurde gemäß Kapitel 4.2.5 mit der Silikonmatrix durchgeführt, da hiermit in Kapitel 5.4 die besten n-leitenden Verbundwerkstoffe hergestellt werden konnten. Als mindestens notwendiger Matrixgehalt wurde ebenso wie bei SnO_2 $\Pi = 15 \text{ Vol.-%}$ gefunden, um einen mechanisch stabilen Verbundwerkstoff zu erhalten. Dieser Verbundwerkstoff konnte wie in Kapitel 6.3 beschrieben in die metallischen Hülsen aus rostfreiem Stahl eingebracht werden und wurde im Anschluss nach Tabelle 4.2 thermisch gehärtet. Die gemessene elektrische Leitfähigkeit der fertigen Rohrsegmente ergab $\sigma_{Ti_2O_3} = 1,3 \text{ S/cm}$, also fast den gleichen Wert wie die n-leitenden Pendants mit SnO_2 . Die elektrischen Kontaktwiderstände der

Metall-Verbundwerkstoff-Grenzschichten sind vermutlich sehr klein, da beim n-Leiter die Werte für Formpresskörper und Rohrsegmente ähnlich sind. Die Wärmeleitfähigkeit wurde an einem Formpresskörper mit einem Matrixgehalt von $\Pi = 15$ Vol.-% gemessen und liegt bei $\lambda_{\text{Ti}_2\text{O}_3} = 0,95$ W/mK, also ebenso im gleichen Bereich wie ATO_{PF} . Somit ist die ideale Thermoschenkellänge von $l = 1,2$ mm auch bei diesem Material gültig. Zusammen mit dem wesentlich höheren Seebeckkoeffizienten von $S_{\text{Ti}_2\text{O}_3} = +205$ $\mu\text{V/K}$ kann eine Gütezahl von $ZT_{\text{Ti}_2\text{O}_3} = 1,8 \times 10^{-3}$ im fertigen Rohrsegment berechnet werden.

Über Gleichung (3.30) kann nun für eine angenommene Temperaturdifferenz von $\Delta T_{\text{TEG}} \approx 30$ °C die Leistung eines einzigen Ringsegmentes von 1 cm Länge unter Lastanpassung berechnet werden. So sollte im Falle des n-leitenden SnO_2 -Verbundwerkstoffes eine Ausgangsleistung von $P_n \approx 30$ μW und im Falle des p-leitenden Ti_2O_3 -Verbundwerkstoffes eine wesentlich größere Ausgangsleistung von $P_p \approx 1,7$ mW entnehmbar sein, was ausreichend wäre um autarke Sensoren zu versorgen.^{13,14}

Mithilfe der passenden Gewinderinge können nun die n- und p-leitenden Rohrsegmente individuell zu einem TEG-Rohr verschraubt werden, wie es in Kapitel 6.1 als Konzept präsentiert wurde. Abbildung 6.6 a) bis d) zeigt die n- und p-leitenden Rohrsegmente wie sie mit einer passenden Innen-Gewindehülse zu einem TEG-Rohr verschraubt werden. Das TEG-Rohr kann dabei modular, je nach Anwendung, verlängert werden. An dieser Stelle müssen weiterführende Simulationen die Ausgangsleistung der seriell geschalteten Module berechnen, wobei eine thermische Inhomogenität entlang des Rohres mit einbezogen und die Geometrieverhältnisse der Rohrsegmente zueinander optimiert werden müssen.

a)



b)



c)



d)



Abbildung 6.6: Darstellung der fertigen Rohrsegmente **a)** n- (rechts) und p-leitendes (links) Rohrsegment mit passendem Gewinding **b)** Verschraubung der beiden Rohrsegmente **c)** Passende Gewinderinge werden außenseitig aufgeschraubt. **d)** Mit zwei weiteren Rohrsegmenten wird das TEG-Rohr verlängert (vergleiche Abbildung 6.1).



7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neuartiges Konzept für thermoelektrische Generatoren mit großer Designfreiheit sowie dafür nutzbare thermoelektrische Verbundwerkstoffe entwickelt. Die thermoelektrische Gütezahl der Werkstoffe wurde so optimiert, dass sie ausreichend Energie für einen autarken Sensor liefern können und sich gleichzeitig durch einen niedrigen Preis, ihre Ungiftigkeit und eine variable Verarbeitbarkeit mit etablierten Prozessen auszeichnen. Die mit diesen Werkstoffen gefertigten Prototypen runden die Arbeit ab.

Diese Ergebnisse konnten erreicht werden, indem thermoelektrische Verbundwerkstoffe auf Basis polymerer Matrizen und zunächst leitfähigen SnO₂-Füllstoffen entwickelt wurden, um die vielfältigen Verarbeitungsmöglichkeiten von polymeren Werkstoffen und die sich daraus ergebenden großen Freiheitsgrade in den Herstellungsrouten und im Design der TEGs nutzen zu können. Gleichzeitig wurde die thermoelektrische Gütezahl ZT auf das Niveau von hochleitfähigem SnO₂-Vollmaterial maximiert, was durch die folgenden Ansätze erreicht wurde. Es wurden SnO₂-Mikropartikel, dotiert mit Antimon oder Fluor, in ihrer Größe, ihrer Morphologie und ihrer Zusammensetzung variiert und durch verschiedene Verarbeitungsmethoden in unterschiedliche polymere Matrizen eingearbeitet, teilweise thermisch nachbehandelt und charakterisiert. Letztendlich konnten über ein lösemittelfreies Pressverfahren, sowie mithilfe von trägerfreien Partikeln in einer optimierten Partikelgrößenverteilung gute Eigenschaften gemessen werden. Durch eine Reduktion der elektrisch isolierenden Silikonmatrix und durch eine Temperaturlagerung unter atmosphärischen Bedingungen konnte die thermoelektrische Leistungsfähigkeit auf das Niveau von SnO₂-Vollmaterial erhöht werden. Die Erkenntnisse aus der SnO₂-Verbundwerkstoffentwicklung (n-Leiter) konnten daraufhin erfolgreich auf einen Ti₂O₃-Verbundwerkstoff (p-Leiter) übertragen werden, sodass die Möglichkeit gegeben war, einen TEG mit alternierend angeordneten Thermoschenkeln zu entwerfen. Es wurde ein tubulares TEG-Design für heiße Fluide als zielführend befunden und somit ein Konzept für einen rohrartigen, modular verschraubbaren TEG entwickelt. Durch die daraufhin hergestellten Prototypen wurde dieses Konzept realisiert. Die Prototypen können hierbei ausreichend Leistung für einen energieautarken Sensor liefern, was das Ziel dieser Arbeit war.

Weiterführend sollte die Forschungsarbeit hinsichtlich einer höheren elektrischen Leitfähigkeit des partikulären thermoelektrischen Materials fortgesetzt werden, da diese die sensibelste Stellschraube für eine hohe Gütezahl ZT ist. Dies könnte z.B. durch die Nutzung von Sinteradditiven in Verbindung mit geeigneten, evtl. reduzierenden Atmosphären bei der Temperaturlagerung sein. Zudem könnten Delafossit- oder Skutterudid-Füllstoffe sehr gute Ausgangsmaterialien für thermoelektrische Verbundwerkstoffe sein. Die hohen Design- und Verarbeitungsfreiheiten der polymeren Verbundwerkstoffe sollten genutzt werden, um weitere neuartige TEG-Geometrien zu entwerfen. Vorstrukturierte Polymerbänder könnten hierbei z.B. durch Imprägnierprozesse mit der notwendigen mäanderförmigen Struktur versehen werden, sodass formflexible Halbzeuge entstünden. Diese könnten im Anschluss auf gekrümmte oder gar ebenso formflexible, warme Oberflächen appliziert werden. Schlussendlich sollte die TEG-Forschung einen größeren Fokus auf Verfügbarkeit und Prozessierbarkeit der Materialien legen und weniger auf kostenintensive Höchstleistungswerkstoffe. Eine energieautarke Versorgung von Sensoren könnte bereits heute durch moderate Werkstoffe viele Kilometer und Kilogramm Kabelzuleitungen in Automobilen und Flugzeugen sparen. Dies hätte durch die Gewichtsreduktion eine Einsparung von fossilen Brennstoffen und somit eine geringere Emission von Treibhausgasen in die Umwelt zur Folge.

Literaturverzeichnis

- (1) Carmo, J. P.; Goncalves, L. M.; Correia, J. H. Thermoelectric Microconverter for Energy Harvesting Systems. *IEEE Transactions on Industrial Electronics* **2010**, *57*, 861–867.
- (2) Joffe, A. F. The Revival of Thermoelectricity. *Scientific American* **1958**, *199*, 31–37.
- (3) Rowe, D. M. Thermoelectrics, an Environmentally-Friendly Source of Electrical Power. *Renewable Energy* **1999**, *16*, 1251–1256.
- (4) Vining, C. B. Semiconductors Are Cool. *Nature* **2001**, *413*, 577–578.
- (5) Suter, C.; Tomeš, P.; Weidenkaff, A.; Steinfeld, A. A solar cavity-receiver packed with an array of thermoelectric converter modules. *Solar Energy* **2011**, *85*, 1511–1518.
- (6) McEnaney, K.; Kraemer, D.; Ren, Z.; Chen, G. modeling of concentrating solar thermoelectric generators. *Journal of Applied Physics* **2011**, *110*, 074502.
- (7) Li, P.; Cai, L.; Zhai, P.; Tang, X.; Zhang, Q.; Niino, M. Design of a Concentration Solar Thermoelectric Generator. *Journal of Electronic Materials* **2010**, *39*, 1522–1530.
- (8) Ulland, H. Entwicklung von neuartigen thermoelektrischen Generatoren und Ihr Einsatz in thermischen Solaranlagen, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2011**.
- (9) Liebl, I.; Neugebauer, I.; Andreas, E.; Linde, M.; Mazar, B.; Stütz, D. Der thermoelektrische Generator von BMW macht Abwärme nutzbar. *MTZ-Motortechnische Zeitschrift* **2009**, *70*.
- (10) Qiu, K.; Hayden, A. C. S. A Natural-Gas-Fired Thermoelectric Power Generation System. *Journal of Electronic Materials* **2009**, *38*, 1315–1319.
- (11) Räßle, M. Industrielle Fertigung von Thermoelektrischen Modulen. In *Thermoelektrik: Eine Chance für die Automobilindustrie?*; Expert, **2008**.
- (12) Ebling, D. Thermoelektrik - Herausforderungen auf dem Weg zur Anwendung. In *DPG Frühjahrsschule Thermoelektrik*; Köln, 28.03.-01.04.**2011**.
- (13) Fischerauer, G.; Stöber, R. Wireless Sensor Networks : Status and Trends. In *SENSOR+TEST Conference*; Nürnberg, 26.05.-28.05.**2009**; pp. 11–16.
- (14) Woias, P. Micro Energy Harvesting. In *IAV - 3. Thermoelektrik-Tagung*; Berlin, 21.11.-23.11.**2012**.

-
- (15) Weilguni, M.; Franz, M.; Slyusar, N. Feasibility Study and Life Cycle Energy Balance of Thermoelectric Generator Modules for Automotive Applications. In *IEEE 35th International Spring Seminar on Electronics Technology*; 09.05.-13.05.2012; pp. 355–359.
- (16) Francioso, L.; De Pascali, C.; Farella, I.; Martucci, C.; Cretì, P.; Siciliano, P.; Perrone, A. Flexible thermoelectric generator for ambient assisted living wearable biometric sensors. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 3239–3243.
- (17) Weber, J.; Potje-Kamloth, K.; Haase, F.; Detemple, P.; Völklein, F.; Doll, T. Coin-size coiled-up polymer foil thermoelectric power generator for wearable electronics. *Sensors and Actuators A* **2006**, *132*, 325–330.
- (18) Kishi, M.; Nemoto, H.; Hamao, T.; Yamamoto, M.; Sudou, S.; Mandai, M.; Yamamoto, S. Micro-Thermoelectric Modules and Their Application to Wristwatches as an Energy Source. In *IEEE 18th International Conference on Thermoelectrics*; Baltimore, 29.08.-02.09.1999; pp. 301–307.
- (19) Jung, S.; Lauterbach, C.; Strasser, M.; Weber, W. Enabling Technologies for Disappearing Electronics in Smart Textiles. In *IEEE International Solid-State Circuits Conference*; San Francisco, 13.02.2003.
- (20) Rettig, F.; Moos, R. Direct Thermoelectric Hydrocarbon Gas Sensors Based on SnO₂. *IEEE Sensors Journal* **2007**, *7*, 1490–1496.
- (21) Grundmann, M. *The Physics of Semiconductors*; Springer Berlin Heidelberg, **2006**.
- (22) Ibach, H.; Lüth, H. *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*; Springer Berlin Heidelberg, **2008**.
- (23) Batzill, M.; Diebold, U. The Surface and Materials Science of Tin Oxide. *Progress in Surface Science* **2005**, *79*, 47–154.
- (24) Kılıç, Ç.; Zunger, A. Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO₂. *Physical Review Letters* **2002**, *88*, 095501.
- (25) Shanthi, E.; Dutta, V.; Banerjee, A.; Chopra, K. L. Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films. *Journal of Applied Physics* **1980**, *51*, 6243–6251.
- (26) Fonstad, C. G.; Rediker, R. H. Electrical Properties of HighQuality Stannic Oxide Crystals. *Journal of Applied Physics* **1971**, *42*, 2911–2918.
- (27) Samson, S.; Fonstad, C. G. Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals. *Journal of Applied Physics* **1973**, *44*, 4618–4621.
- (28) Stjerna, B.; Olsson, E.; Granqvist, C. G. Optical and electrical properties of radio frequency sputtered tin oxide films doped with oxygen vacancies, F, Sb, or Mo. *Journal of Applied Physics* **1994**, *76*, 3797–3817.

- (29) Rekas, M.; Szklarski, Z. Defect Chemistry of Antimony Doped SnO₂ Thin Films 2. Electrical Properties. *Bulletin of the polish academy of science chemistry* **1996**, *44*, 163–177.
- (30) Rekas, M.; Szklarski, Z. Defect Chemistry of Antimony Doped SnO₂ Thin Films Mechanism of Sb Incorporation into SnO₂ Lattice. *Bulletin of the polish academy of science chemistry* **1996**, *44*, 155–162.
- (31) Yanagiya, S.; Nong, N. V.; Xu, J.; Sonne, M.; Pryds, N. Thermoelectric Properties of SnO₂ Ceramics Doped with Sb and Zn. *Journal of Electronic Materials* **2011**, *40*, 674–677.
- (32) Chen, F.; Li, X.; Wu, J.; Shen, Q.; Schoenung, J. M.; Zhang, L. Effect of post-annealing on the electrical conductivity of spark plasma sintered antimony-doped tin oxide (ATO) ceramics. *Scripta Materialia* **2013**, *68*, 297–300.
- (33) Senguttuvan, T. D.; Malhotra, L. K. Sol gel deposition of pure and antimony doped tin dioxide thin films by non alkoxide precursors. *Thin Solid Films* **1996**, *289*, 22–28.
- (34) Fayette, S.; Smith, D. S.; Smith, A.; Martin, C. Influence of grain size on the thermal conductivity of tin oxide ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **2000**, *20*, 297–302.
- (35) Guglielmi, M.; Menegazzo, E.; Paolizzi, M.; Gasparro, G.; Ganz, D.; Pütz, J.; Aegerter, M. A.; Hubert-Pfalzgraf, L.; Pascual, C.; Duran, A.; Willems, H. X.; Van Bommel, M.; Büttgenbach, L.; Costa, L. Sol-Gel Deposited Sb-Doped Tin Oxide Films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1998**, *13*, 679–683.
- (36) Poulhier, C.; Smith, D. S.; Viana, M.; Absi, J. Evolution of Thermophysical Characteristics in Tin Oxide: From Pressed Powder Compact to Fired Porous Body. *Journal of the American Ceramic Society* **2008**, *91*, 965–969.
- (37) Leite, E. R.; Cerri, J. A.; Longo, E.; Varela, J. A.; Paskocima, C. A. Sintering of ultrafine undoped SnO₂ powder. *Journal of the European Ceramic Society* **2001**, *21*, 669–675.
- (38) Leite, E. R.; Cerri, J. A.; Longo, E.; Varela, J. A. Sintering of undoped SnO₂. *Cerâmica* **2003**, *49*, 87–91.
- (39) Poulhier, C.; Smith, D. S.; Absi, J. Thermal conductivity of pressed powder compacts: tin oxide and alumina. *Journal of the European Ceramic Society* **2007**, *27*, 475–478.
- (40) Rettig, F.; Moos, R. Morphology dependence of thermopower and conductance in semiconducting oxides with space charge regions. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 2299–2307.
- (41) Nütz, T.; Zum Felde, U.; Haase, M. Wet-chemical synthesis of doped nanoparticles: Blue-colored colloids of n-doped SnO₂:Sb. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 12142–12150.

-
- (42) Zum Felde, U.; Haase, M.; Weller, H. Electrochromism of Highly Doped Nanocrystalline SnO₂:Sb. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 9388–9395.
- (43) Morrison, S. R. Measurement of Surface State Energy Levels of One-Equivalent Absorbates on ZnO. *Surface Science* **1971**, *27*, 586–604.
- (44) Lang, S. Höchstleistungswerkstoffe für energieeffiziente Generatoren durch Einsatz innovativer Endenglimmschutzsysteme, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **2013**.
- (45) Ott, F.; Patzlaff, J.; Rüger, R. Antistatic Coatings. *Polymers Paint Colour Journal* **2006**, 28–30.
- (46) Pfaff, G.; Kuntz, M.; Rüger, R. Electro-Conductive Pigments for Coating Applications. In *Advances in coatings technology*; Warschau, 25.11.-27.11.2008; pp. 117–121.
- (47) McQueen, D. H.; Jäger, K.-M.; Paligova, M. Multiple Threshold Percolation in Polymer/Filler Composites. *Macromolecular Symposia* **2005**, *221*, 217–226.
- (48) Yi, Y. B.; Esmail, K. Computational measurement of void percolation thresholds of oblate particles and thin plate composites. *Journal of Applied Physics* **2012**, *111*, 124903.
- (49) Gubbels, F.; Jérôme, R.; Teyssie, P. Selective Localization of Carbon Black in Immiscible Polymer Blends: A Useful Tool to Design Electrical Conductive Composites. *Macromolecules* **1994**, *27*, 1972–1974.
- (50) Zhang, Q.-H.; Chen, D.-J. Percolation Threshold and Morphology of Composites of Conducting Carbon black/polypropylene/EVA. *Journal of Materials Science* **2004**, *39*, 1751–1757.
- (51) San, F. G. S.; Tekin, G. A Review of Thermoplastic Composites for Bipolar Plate Applications. *International Journal of Energy Research* **2013**, *37*, 283–309.
- (52) Boltzmann, L. Ableitung des Stefan'schen Gesetzes, betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur aus der elektromagnetischen Lichttheorie. *Annalen der Physik* **1884**, *258*, 291–294.
- (53) Meschede, D. *Gerthsen Physik*; Springer Berlin Heidelberg, **2001**.
- (54) Stiewe, C. Nanostrukturierte CoSb₃-Skutterudite - Neue Materialien für die Thermogeneratik, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, **2009**.
- (55) Übler, W. Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit elektrisch Isolierender Polymerwerkstoffe, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **2002**.
- (56) Brüschi, P. *Phonons: Theory and Experiment: Part 3*; Springer Berlin Heidelberg, **1987**.

- (57) Eiermann, K. Model Interpretation of Thermal Conductivity of High Polymers 2. *Rubber Chemistry and Technology* **1966**, 39, 858–862.
- (58) Every, A. G.; Tzou, Y.; Hasselman, D. P. H.; Raj, R. The Effect of Particle Size on the Thermal Conductivity of ZnS / Diamond Composites. *Acta Metallurgica et Materialia* **1992**, 40, 123–129.
- (59) Kline, D. E. Thermal Conductivity Studies of Polymers. *Journal of Polymer Science* **1961**, L, 441–450.
- (60) Batzer, H. *Polymere Werkstoffe, Band 1*; Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1985**.
- (61) Progelhof, R. C.; Throne, J. L.; Ruetsch, R. R. Methods for Predicting the Thermal Conductivity of Composite Systems: A Review. *Polymer Engineering & Science* **1976**, 16, 615–625.
- (62) Maxwell, J. C. *A Treatise on Electricity and Magnetism*; Academic Reprints, **1953**; Vol. 1, p. 521.
- (63) Cheng, S. C.; Vachon, R. I. A Technique for Predicting the Thermal Conductivity of Suspensions, Emulsions and Porous Materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **1970**, 13, 537–546.
- (64) Pal, R. On the Lewis–Nielsen model for thermal/electrical conductivity of composites. *Composites Part A* **2008**, 39, 718–726.
- (65) Nielsen, L. E. The Thermal and Electrical Conductivity of Two-Phase Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **1974**, 13, 17–20.
- (66) Nielsen, L. E. Thermal Conductivity of Particulate-Filled Polymers. *Journal of Applied Polymer Science* **1973**, 17, 3819–3820.
- (67) Lewis, T. B.; Nielsen, L. E. Dynamic Mechanical Properties of Particulate-Filled Composites. *Journal of Applied Polymer Science* **1970**, 14, 1449–1471.
- (68) Türkes, P.; Pluntke, C.; Helbig, R. Thermal conductivity of SnO₂ single crystals. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1980**, 13, 4941–4951.
- (69) Mahan, G. D. Kapitza thermal resistance between a metal and a nonmetal. *Physical Review B* **2009**, 79, 075408.
- (70) Pelster, R.; Pieper, R.; Hüttl, I. Thermospannungen - viel genutzt und fast immer falsch erklärt! *PhyDid - Physik und Didaktik in Schule und Hochschule* **2005**, 4, 10–22.
- (71) Drebuschak, V. A. The Peltier Effect. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2008**, 91, 311–315.
- (72) Rosenfeld, A. M.; Timsit, R. S. Thermopower of dilute aluminium alloys and α -brass at elevated temperatures. *Philosophical Magazine B* **1984**, 49, 111–126.

-
- (73) Rowe, M. D. *Thermoelectrics Handbook, Macro to Nano*; CRC Press, **2006**.
- (74) Sommerlatte, J.; Nielsch, K.; Böttner, H. Thermoelektrische Multitalente. *Physik Journal* **2007**, *6*, 35–41.
- (75) Callen, H. B. The Application of Onsager's Reciprocal Relations to Thermoelectric, Thermomagnetic, and Galvanomagnetic Effects. *Physical Review* **1948**, *73*, 1349–1358.
- (76) Onsager, L. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. *Physical Review* **1931**, *37*, 405–426.
- (77) Onsager, L. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II. *Physical Review* **1931**, *38*, 2265–2279.
- (78) Heikes, R. R.; Ure, R. W. *Thermoelectricity: Science and Engineering*; Interscience Publishers New York, **1961**.
- (79) Rettig, F. Direkte Thermoelektrische Gassensoren, Dissertation, Universität Bayreuth, **2008**.
- (80) Rettig, F.; Moos, R. Direct thermoelectric gas sensors: Design aspects and first gas sensors. *Sensors and Actuators B* **2007**, *123*, 413–419.
- (81) Moos, R.; Gnudi, A.; Härdtl, K. H. Thermopower of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ceramics. *Journal of Applied Physics* **1995**, *78*, 5042–5047.
- (82) Jalan, B.; Stemmer, S. Large seebeck coefficients and thermoelectric power factor of La-doped SrTiO_3 thin films. *Applied Physics Letters* **2010**, *97*, 042106.
- (83) Tritt, T.; Böttner, H.; Chen, L. Thermoelectrics: Direct Solar Thermal Energy Conversion. *MRS bulletin* **2008**, *33*, 366–368.
- (84) Von Böckh, P.; Wetzel, T. *Wärmeübertragung*; Springer Berlin Heidelberg, **2011**.
- (85) Micropelt GmbH www.micropelt.com (abgerufen am 3. November 2013).
- (86) Schwyter, E.; Glatz, W.; Durrer, L.; Hierold, C. Flexible Micro Thermoelectric Generator Based on Electroplated $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$. In *DTIP*; Nice, 09.04.-11.04.**2008**.
- (87) Glatz, W.; Muntwyler, S.; Hierold, C. Optimization and fabrication of thick flexible polymer based micro thermoelectric generator. *Sensors and Actuators A* **2006**, *132*, 337–345.
- (88) Hasebe, S.; Ogawa, J.; Shiozaki, M.; Toriyama, T.; Sugiyama, S.; Ueno, H.; Itoigawa, K. Polymer Based Smart Flexible Thermopile for Power Generation. In *IEEE 17th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*; Maastricht, 25.01.-29.01.**2004**; pp. 689 – 692.

- (89) Madan, D.; Chen, A.; Wright, P. K.; Evans, J. W. Dispenser printed composite thermoelectric thick films for thermoelectric generator applications. *Journal of Applied Physics* **2011**, *109*, 034904.
- (90) Yang, J.; Hao, Q.; Wang, H.; Lan, Y.; He, Q. Y.; Minnich, A.; Wang, D. Z.; Harriman, J. A.; Varki, V. M.; Dresselhaus, M. S. Solubility study of Yb in n-type skutterudites $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ and their enhanced thermoelectric properties. *Physical Review B* **2009**, *80*, 115329.
- (91) Joshi, G.; Yan, X.; Wang, H.; Liu, W.; Chen, G.; Ren, Z. Enhancement in thermoelectric figure-of-merit of an n-type half-heusler compound by the nanocomposite approach. *Advanced Energy Materials* **2011**, *1*, 643–647.
- (92) Tang, J.; Wang, W.; Zhao, G.-L.; Li, Q. Colossal positive seebeck coefficient and low thermal conductivity in reduced TiO_2 . *Journal of Physics: Condensed matter* **2009**, *21*, 205703.
- (93) Rettig, F.; Moos, R. α -Iron oxide: An intrinsically semiconducting oxide material for direct thermoelectric oxygen sensors. *Sensors and Actuators B* **2010**, *145*, 685–690.
- (94) Stöcker, T.; Köhler, A.; Moos, R. Why does the electrical conductivity in PEDOT:PSS decrease with PSS content? A study combining thermoelectric measurements with impedance spectroscopy. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2012**, *50*, 976–983.
- (95) Wang, Q.; Yao, Q.; Chang, J.; Chen, L. Enhanced thermoelectric properties of CNT/PANI composite nanofibers by highly orienting the arrangement of polymer chains. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 17612–17618.
- (96) Dubey, N.; Leclerc, M. Conducting Polymers: Efficient Thermoelectric Materials. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2011**, *49*, 467–475.
- (97) Hewitt, C. A.; Kaiser, A. B.; Roth, S.; Craps, M.; Czerw, R.; Carroll, D. L. Multilayered Carbon Nanotube/polymer Composite Based Thermoelectric Fabrics. *Nano letters* **2012**, *12*, 1307–1310.
- (98) Woo, D. C.; Koo, C. Y.; Ma, H. C.; Lee, H. Y. Characterization of Sol-Gel Derived Antimony-Doped Tin Oxide Thin Films for Transparent Conductive Oxide Application. *Transactions on electrical and electronic materials* **2012**, *13*, 241–244.
- (99) Coutts, T. J.; Young, D. L.; Xiaonan, L. Characterization of Transparent Conducting Oxides. *MRS bulletin* **2000**, *25*, 58–65.
- (100) Goebbert, C.; Nonninger, R.; Aegerter, M. A.; Schmidt, H. Wet chemical deposition of ATO and ITO coatings using crystalline nanoparticles redispersable in solutions. *Thin Solid Films* **1999**, *351*, 79–84.
- (101) O'Neil, D. H. Materials Chemistry and Physics of the Transparent Conducting Oxides, Dissertation, University College of Oxford, **2009**.

-
- (102) Domininghaus, H. *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*; VDI-Verlag Düsseldorf, **1992**.
- (103) Dörner, J. Spritzgießen elektrisch leitfähiger Thermoplaste: Prozesstechnik und Modellbildung, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2012**.
- (104) Mallick, P. K. *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design*; Marcel Decker Inc. New York, **1988**.
- (105) Zeigler, J. M.; Fearon, F. W. G. *Silicon-Based Polymer Science: A Comprehensive Resource*; Zeigler, J. M.; Fearon, F. W. G., Eds.; American Chemical Society, **1989**.
- (106) Gadow, R.; Kern, F.; Ulutas, H. Mechanical Properties of Ceramic Matrix Composites with Siloxane Matrix and Liquid Phase Coated Carbon Fiber Reinforcement. *Journal of European Ceramic Society* **2005**, *25*, 221–225.
- (107) Ionescu, E.; Linck, C.; Fasel, C.; Müller, M.; Kleebe, H.; Riedel, R. Polymer-Derived SiOC/ZrO₂ Ceramic Nanocomposites with Excellent High-Temperature Stability. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93*, 241–250.
- (108) Camino, G.; Lomakin, S. M.; Lazzari, M. Polydimethylsiloxane Thermal Degradation Part 1. Kinetic Aspects. *Polymer* **2001**, *42*, 2395–2402.
- (109) Melcher, R.; Cromme, P.; Scheffler, M.; Greil, P. Centrifugal Casting of Thin-Walled Ceramic Tubes from Pre ceramic Polymers. *Journal of the American Ceramic Society* **2003**, *86*, 1211–1213.
- (110) Parciannello, G.; Bernardo, E.; Colombo, P. Cordierite Ceramics from Silicone Resins Containing Nano-Sized Oxide Particle Fillers. *Ceramics International* **2013**, *39*, 8893–8899.
- (111) Colombo, P.; Mera, G.; Riedel, R.; Sorarù, G. D. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93*, 1805–1837.
- (112) Boeder, H.; Geissinger, A.; Heussner, K.-H.; Oberle, J.; Teschner, W. Keramischer elektrischer Widerstand und dessen Verwendung. Dt. Patentschrift DE19538695 C2, **1995**.
- (113) Wacker AG, *Technisches Datenblatt Silres® H62C, Version 1.3*; **2012**.
- (114) Zhang, B.; Gu, A.; Liang, G.; Hu, J.; Zhuo, D.; Yuan, L. Solventless silicone hybrids based on polyhedral oligomeric silsesquioxane and hyperbranched polysiloxane for vacuum pressure impregnation process. *Polymer Advanced Technology* **2011**, *22*, 2415–2423.
- (115) Smith, W.; Foote, P.; Busang, P. Coordination Number of Binary Mixtures of Spheres. *Physical Review* **1929**, *34*, 1271.

- (116) Kohn, H.; Gonell, H. W. Schüttungskenngrößen staubförmiger (dispenser) Stoffe und ihre Messung. *Staub* **1950**, *22*, 293–322.
- (117) Rutgers, R. Packing of Spheres. *Nature* **1962**, *193*, 465–466.
- (118) Scott, G. D. Packing of Spheres: Packing of Equal Spheres. *Nature* **1960**, *188*, 908–909.
- (119) Uebler, M. Verbesserung bruch – und (thermo)mechanischer Eigenschaftskennwerte mikroskalig-gefüllter Epoxidharzverbundwerkstoffe durch Verwendung anorganischer und organischer Nanopartikel, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **2010**.
- (120) Bergmann, O. R.; Feist, T. P.; Hormadaly, J. O.; Jacobson, H. W. Tin Oxide Based Conductive Powders and Coatings. Europ. Patentschrift EP 0 776 524 B1, **1995**.
- (121) Guillaumon, J.-C.; Blet, L. J. C.; Guerard, F. M. J. B. Process for the Preparation of an Antimony Oxide-Doped Tin Oxide Pigment with Improved Electrical Conductivity Properties, and White and Tinted Conductive Paints Containing This Pigment Which Are Useful for the Removal of Electrostatic Charges. US Patentschrift US 4,655,966, **1987**.
- (122) Ruf, E.; Giersberg, J.; Gomm, H.; Krohm, H.-G.; Dembinski, G. Elektrisch Leitfähiges Zinn-4-Oxid. Dt. Patentanmeldung DE 40 06 044 A1, **1990**.
- (123) Kern GmbH, *RIWETA Material Selector, Version 4.0*, **2002**.
- (124) *Plastics - Determination of Tensile Properties Part 2: Test Conditions for Moulding and Extrusion Plastics, BS EN ISO 527-2:1996*, **1996**.
- (125) Rettig, F.; Moos, R. Temperature-modulated direct thermoelectric gas sensors: thermal modeling and results for fast hydrocarbon sensors. *Measurement Science and Technology* **2009**, *20*, 065205.
- (126) Kim, J.; Lee, J.-H.; Song, T.-H. Vacuum insulation properties of phenolic foam. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2012**, *55*, 5343–5349.
- (127) Plochmann, B.; Lang, S.; Rüger, R.; Moos, R. Optimization of thermoelectric properties of metal-oxide-based polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science* **2014**, *131*, 40038.
- (128) Stephan, P. *VDI-Wärmeatlas*; Springer Berlin Heidelberg, **2006**.
- (129) Bonnet, J. P.; Dolet, N.; Heintz, J. M. Low-Temperature Sintering of 0.99 SnO₂-0.01 CuO: Influence of Copper Surface Diffusion. *Journal of the European Ceramic Society* **1996**, *16*, 1163–1169.
- (130) Tummala, R. R. Ceramic and Glass-Ceramic Packaging in the 1990s. *Journal of the American Ceramic Society* **1991**, *74*, 895–908.

-
- (131) Plochmann, B.; Lang, S. Thermoelektrisches Generatorrohr und Verfahren zum Herstellen des Generatorrohrs. Dt. Patentanmeldung DE 10 2012 208 225 A1, **2012**.
- (132) Plochmann, B.; Lang, S. Thermoelectric generator pipe and method for producing the generator pipe. Int. Patentanmeldung WO 2013/170992 A1, **2013**.
- (133) Tjoa, H.; Plochmann, B.; Fischerauer, G. Modeling and design of tubular thermoelectric generator used for waste heat recovery. In *11th European Conference on Thermoelectrics*; Noordwijk, 18.11.-20.11.**2013**.
- (134) Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press, **2004**.
- (135) Shackelford, J. F.; Alexander, W. *Materials Science and Engineering Handbook*; CRC Press, **2010**.
- (136) ThyssenKrupp Materials International GmbH, *Werkstoffdatenblatt X6CrNiMoTi17-12-2*, **2011**.
- (137) Gripshover, R. J.; VanZytveld, J. B.; Bass, J. Thermopower of Pure Aluminium. *Physical Review* **1967**, 163, 598–602.
- (138) Huebener, R. P. Thermoelectric Power of Aluminium and Dilute Aluminium Alloys. *Physical Review* **1968**, 171, 634–641.
- (139) Roberts, R. B. The Absolute Scale of Thermoelectricity. *Philosophical Magazine* **1977**, 36, 91–107.
- (140) Hust, J. G.; Giarratano, P. J. *Thermal Conductivity and Electrical Resistivity Standard Reference Material: Austenitic Stainless Steel, SRM's 735 and 798, from 4 to 1200 K*; U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, **1975**.
- (141) GreenTEG GmbH ethlife.ethz.ch (abgerufen am 3. November 2013).

Anhang

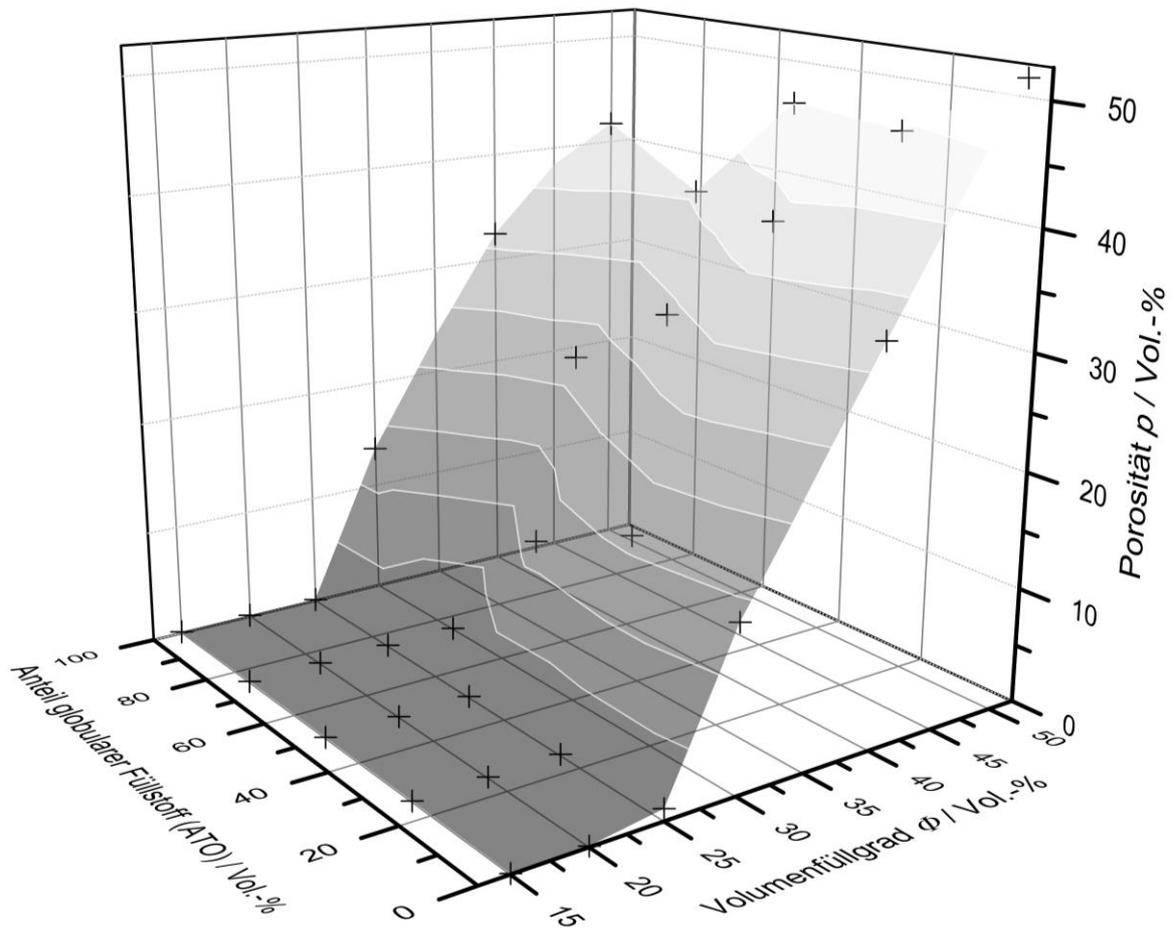


Abbildung 0.1: Porosität aller gemessenen Probekörper nach Tabelle 5.1 mit Mischungen aus den Füllstoffen ATO und ATO_{PI}. Die Füllstoffeinwaage ist bis $\phi = 50$ Vol.-% variiert.

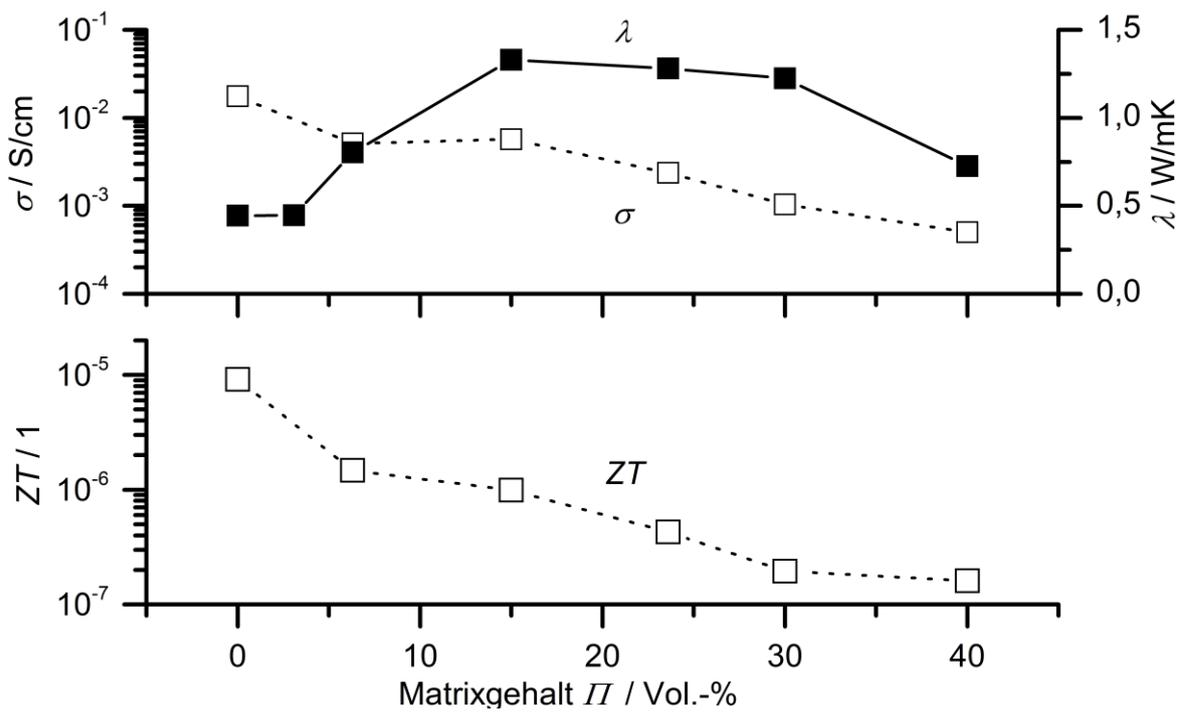


Abbildung 0.2: Wärmeleitfähigkeit, elektrische Leitfähigkeit und ZT -Wert von ATO_{kom} Formpresskörpern mit Matrixgehalten von $\Pi = 0$ Vol.-% bis 40 Vol.-%.

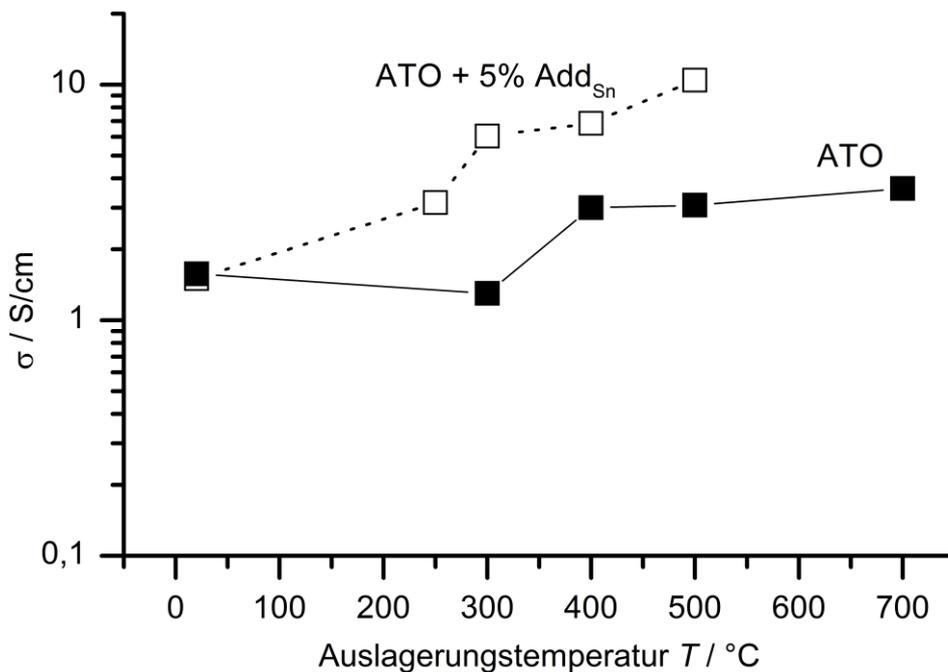


Abbildung 0.3: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten von ATO Formpresskörpern mit ATO + 5 Gew.-% Add_{Sn} Formpresskörpern. Die Probekörper sind jeweils für $t = 1$ h bei der angegebenen Temperatur ausgelagert worden. Alle Messwerte wurden bei Raumtemperatur gemessen.

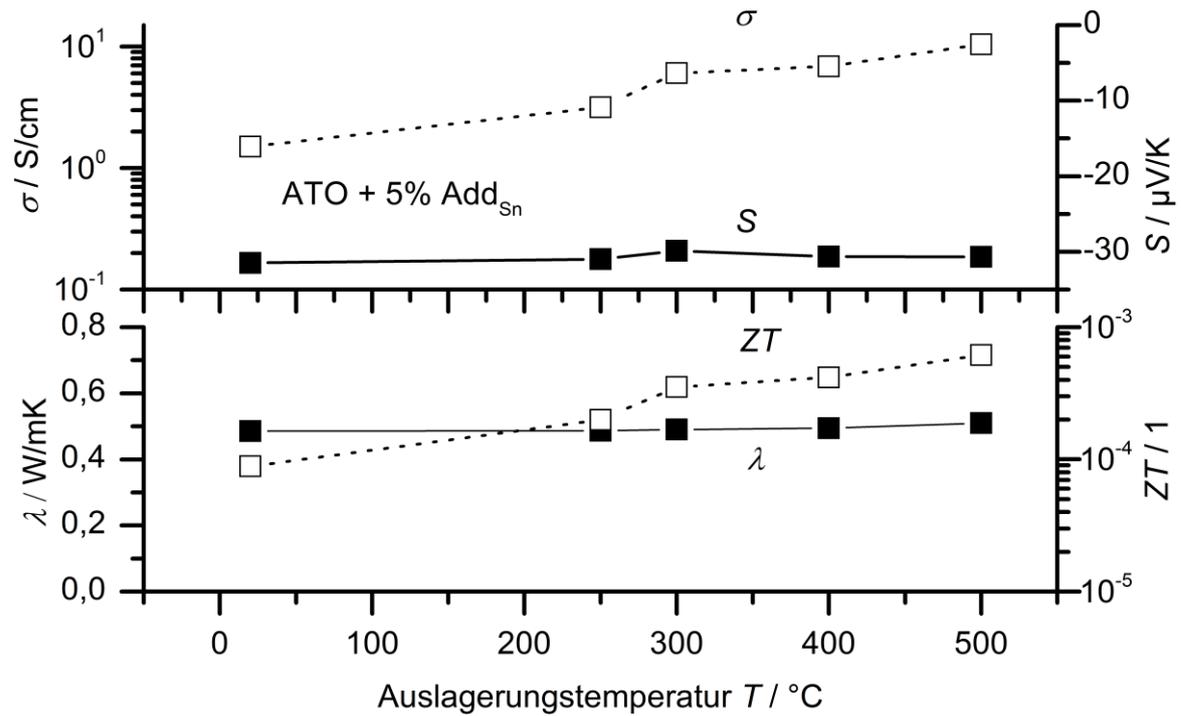


Abbildung 0.4: Elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Seebeckkoeffizient und daraus resultierend ZT von ATO + 5 Gew.-% Add_{Sn} Formpresskörpern. Die Probekörper sind jeweils für $t = 1$ h bei der angegebenen Temperatur ausgelagert worden. Alle Messwerte wurden bei Raumtemperatur gemessen.



Veröffentlichungen und Schutzrechtanmeldungen

- (1) Plochmann, B.; Lang, S.; Rüger, R.; Moos, R.: Optimization of thermoelectric properties of metal-oxide-based polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science* **2014**, 131, 40038.
- (2) Plochmann, B.; Lang, S. Thermoelektrisches Generatorrohr und Verfahren zum Herstellen des Generatorrohrs, Dt. Patentanmeldung DE 10 2012 208 225 A1, **2012**.
- (3) Plochmann, B.; Lang, S. Thermoelectric generator pipe and method for producing the generator pipe, Int. Patentanmeldung WO 2013/170992 A1, **2013**.
- (4) Tjoa, H.; Plochmann, B.; Fischerauer, G.: Modeling and design of tubular thermoelectric generator used for waste heat recovery. In *11th European Conference on Thermoelectrics*; Noordwijk, 18.11.-20.11.**2013**.



Curriculum Vitae

Name Bastian Plochmann
Geburtsdatum 24.10.1985
Geburtsort Neustadt an der Aisch,
 Deutschland

Kontakt bastian.plochmann@siemens.com

Research Engineer	seit Mai 2014	Siemens AG, Corporate Technology, Erlangen
Doktorand	2011-2014	Siemens AG, Corporate Technology, Erlangen
Studium	2010	Diplomarbeit „Aufbau eines Raster-Ionen- Leitfähigkeitsmikroskops zur Abbildung lebender Zellen“, Friedrich-Alexander- Universität Erlangen
	2005-2009	Studium der Physik mit Schwerpunkt auf angewandte Physik Friedrich-Alexander-Universität Erlangen
Schulbildung	1996-2005	Friedrich-Alexander- Gymnasium Neustadt an der Aisch
	1992-1996	Grundschule Neues Schloss Neustadt an der Aisch

Bastian Plochmann