

Sophie Bresch

Oxidkeramische Werkstoffe  
und Folien für thermoelektrische  
Multilayergeneratoren

# **Oxidkeramische Werkstoffe und Folien für thermoelektrische Multilayergeneratoren**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften  
der Universität Bayreuth  
zur Erlangung der Würde einer  
Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)  
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Marie Sophie Bresch

aus

Burgstädt

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos

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

Tag der mündlichen Prüfung: 25.04.2022

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2022



Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

Band 19

**Marie Sophie Bresch**

**Oxidkeramische Werkstoffe und Folien  
für thermoelektrische Multilayergeneratoren**

Shaker Verlag  
Düren 2022

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

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

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

Copyright Shaker Verlag 2022

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-8802-1

ISSN 1866-5047

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

## **Vorwort der Herausgeber**

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

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

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

Bayreuth im August 2022

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



## Kurzfassung

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

In thermoelektrischen Generatoren werden Schenkel aus p-Typ- und n-Typ-Materialien elektrisch in Reihe und thermisch parallel verschaltet. Konventionell werden einzelne Schenkel aus Bismuttellurid auf ein metallisiertes Substrat gelötet. Man spricht vom  $\pi$ -Typ-Design. Aufgrund aufwendiger Fertigung und nicht optimaler Flächennutzung stellt dieses Design nicht die bestmögliche Lösung dar. Neben Telluriden gibt es noch andere vielversprechende thermoelektrische Materialsysteme wie die oxidischen Thermoelektrika. Im Temperaturbereich oberhalb von 700 °C können oxidische thermoelektrische Materialien mit nichtoxidischen konkurrieren. Zudem sind sie oxidationsbeständig und können aus weniger toxischen und besser verfügbaren Rohstoffen hergestellt werden. Da es sich um keramische Materialien handelt, können unter Nutzung der Multilayer-Technologie (auch Vielschicht- oder Mehrlagentechnik) Generatoren im Multilayerdesign hergestellt werden. Keramische Multilayergeneratoren sind aufgrund der höheren Leistungsdichte, der Möglichkeit der gezielten Texturierung und des hohen möglichen Automatisierungsgrades des Herstellungsprozesses eine vielversprechende Alternative zu konventionellen  $\pi$ -Typ-Generatoren. Alle Lagen werden in einem Schritt co-gesintert. Die beiden zum jetzigen Zeitpunkt wohl vielversprechendsten oxidischen Thermoelektrika sind Calciumcobaltit  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  als p-Typ und Calciummanganat  $\text{CaMnO}_3$  als n-Typ. Die Sinter-temperatur von  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ist durch eine Phasenumwandlung bei 926 °C beschränkt. Texturiertes, dichtes  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  mit einer hohen Festigkeit kann nur über Heißpressen hergestellt werden. Das Co-Sintern von  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  und  $\text{CaMnO}_3$  war wegen der Temperaturdifferenz von 350 K zwischen den jeweiligen Sinterintervallen bisher nicht möglich. Ziel dieser Arbeit war deshalb die Entwicklung von kompatiblen oxidkeramischen Werkstoffen und Folien für thermoelektrische Multilayergeneratoren auf der Basis von  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  und  $\text{CaMnO}_3$ .

Daraus resultieren vier wesentliche Arbeitspakete. Zunächst die Materialentwicklungen von  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (p-Typ) und  $\text{CaMnO}_3$  (n-Typ) für ein Co-Sintern bei 900 °C mit akzeptablen thermoelektrischen Eigenschaften, dann die Entwicklung der weiteren im Generator benötigten Komponenten wie der Isolationsschicht und abschließend die Fertigung und Bewertung von Demonstratoren im Multilayerdesign.

Foliengießen und druckunterstütztes Sintern ermöglichen die Herstellung von dichtem, texturiertem  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  mit hoher Festigkeit und hohem Leistungsfaktor. Letzterer ist das Produkt der elektrischen Leitfähigkeit und dem Quadrat des Seebeckkoeffizienten. Für die elektrische Leitfähigkeit zeigte sich in dieser Arbeit ein kombinierter Einfluss von Sinterdichte und Textur. Die thermo-



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

Durch die Optimierung der Pulversynthese, die Einführung des Sinteradditives CuO und die Kombination mit dem druckunterstützten Sintern (7,5 MPa) konnte die Sintertemperatur des  $\text{CaMnO}_3$  bei gleichbleibendem Leistungsfaktor von 1250 °C auf 950 °C gesenkt werden. Druckunterstütztes Sintern von  $\text{CaMnO}_3$  ist bei 900 °C möglich, führt aber zu einem Werkstoff mit geringerem Leistungsfaktor, geringerer Dichte und ungenügender Festigkeit.

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

Aus den zu Folien vergossenen thermoelektrischen Materialien, der siebgedruckten Isolationschicht und der siebgedruckten Metallisierung wurden mittels Multilayertechnologie Demonstratoren hergestellt. Neben dem pn-Generator aus  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  und  $\text{CaMnO}_3$  wurden auch Unileggeneratoren aus  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  gefertigt. Bei Unileggeneratoren wird die Komplexität des Aufbaus durch die Verwendung von nur einem thermoelektrischen Material verringert. Die Simulation der Demonstratoren zeigte, dass der pn-Generator aus  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  und  $\text{CaMnO}_3$  keine höheren Leistungsdichten erbringt als der aus nur  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  bestehende Unileggenerator. Aufgrund des geringen Leistungsfaktors und der geringen Festigkeit des bei 900 °C gesinterten  $\text{CaMnO}_3$  erscheint die Fertigung von pn-Multilayergeneratoren aus  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  und  $\text{CaMnO}_3$  derzeit nicht sinnvoll. Die Unileggeneratoren aus  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  erreichen mit sehr hoher Reproduzierbarkeit  $2 \text{ mW/cm}^2$  bei einer Temperaturdifferenz von 230 K, dies entspricht 80 % der simulierten elektrischen Leistung. Es handelt sich hierbei um den ersten Machbarkeitsnachweis zur Herstellung von Multilayergeneratoren auf Basis von texturiertem  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  mit hohem thermoelektrischem Leistungsfaktor, hoher Dichte und hoher Festigkeit.

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

## Abstract

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

In thermoelectric generators, legs of p-type and n-type material are connected electrically in series and thermally in parallel. Conventionally, individual legs of bismuth telluride are soldered onto a metallized substrate known as the  $\pi$ -type design. However, this design is not the optimal solution due to the high cost of fabrication and non-optimal area utilization. Besides tellurides, there are other promising thermoelectric material systems such as oxide thermoelectrics. Above 700 °C, oxide thermoelectric materials can compete with non-oxide materials in terms of performance. In addition, they are resistant to oxidation and can be produced from less toxic and more abundant raw materials. Since oxides are ceramic materials, generators can be manufactured as a multilayer design using multilayer technology. Ceramic multilayer generators are a promising alternative to conventional  $\pi$ -type generators due to their higher power density, texturing potential, and high capability of automated production. All layers are co-sintered in one step. At present, promising oxide thermoelectrics are calcium cobaltite  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  as a p-type material and calcium manganate  $\text{CaMnO}_3$  as a n-type material. The sintering temperature of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  is limited by a phase transformation at 926 °C. Textured, dense  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  of high strength can only be produced by hot pressing. Co-sintering of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  and  $\text{CaMnO}_3$  has not been possible until now due to their differing sintering intervals of 350 K. Thus, the aim of this work is to develop oxide ceramic materials and tapes for thermoelectric multilayer generators based on  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  and  $\text{CaMnO}_3$ .

This work is presented in four sections. First, the material development of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (p-type) and  $\text{CaMnO}_3$  (n-type) for co-sintering at 900 °C with acceptable thermoelectric properties. It is followed by the development of the other layers required in the generator such as insulation and metallization. Finally, the production and evaluation of demonstrators in multilayer design is presented.

Tape casting and pressure-assisted sintering results in the production of dense, textured  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  with high strength and high power factor. The latter is the product of the electrical conductivity and the square of the Seebeck coefficient. The presented work illustrates the combined influence of sintering density and texture for electrical conductivity. Thus, the thermoelectric properties can be controlled by adjusting the microstructure.

The powder synthesis optimization in combination with the sintering additive CuO and pressure-assisted sintering (7.5 MPa), resulted in reducing the sintering temperature of  $\text{CaMnO}_3$  from 1250 °C to 950 °C while maintaining the power factor. Though, pressure-assisted sintering of

CaMnO<sub>3</sub> at 900 °C was achieved, it resulted in a material with lower power factor, lower density and insufficient strength.

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

From the tape-cast thermoelectric materials, screen-printed insulation, and screen-printed metallization demonstrators were fabricated using multilayer technology. In addition to the pn-generator made with Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> and CaMnO<sub>3</sub>, unileg-generators were made with Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. In unileg-generators, the complexity of the structure is reduced by using only one thermoelectric material. Simulation of the demonstrators showed that the pn-generator made with Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> and CaMnO<sub>3</sub> does not yield higher power densities than the unileg-generator made with only Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. The fabrication of pn-multilayer-generators made from Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> and CaMnO<sub>3</sub> does not seem reasonable, due to the low power factor and low strength of CaMnO<sub>3</sub> sintered at 900 °C. The unileg-generators made from Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> achieved a power density of 2 mW/cm<sup>2</sup> with high reproducibility at a temperature difference of 230 K, which corresponds to 80 % of the simulated electrical power output. These results provide the first proof of concept for fabricating multilayer generators based on textured Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> with high power factor, high density and high strength.

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

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> .....	<b>3</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>7</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>ix</b>
<b>1</b> .....	<b>1</b>
<b>Einleitung und Motivation</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b> .....	<b>3</b>
<b>Stand der Forschung und Technik</b> .....	<b>3</b>
2.1..... Thermoelektrizität .....	3
2.2..... Thermoelektrische Materialien für Hochtemperaturanwendungen .....	8
2.3..... Thermoelektrische Generatoren .....	13
2.4..... Keramische Technologie für Multilayergeneratoren .....	18
<b>3</b> .....	<b>24</b>
<b>Zielsetzung und Aufbau der Arbeit</b> .....	<b>24</b>
<b>4</b> .....	<b>27</b>
<b>Methoden</b> .....	<b>27</b>
4.1..... Versatzaufbereitung .....	27
4.2..... Prüfkörperherstellung .....	28
4.3..... Charakterisierung .....	31
4.3.1..... Pulvereigenschaften .....	31
4.3.2..... Prozessbegleitende Prüfung .....	33
4.3.3..... Charakterisierung der Prüfkörper .....	34
4.4..... Statistische Auswertung .....	42
<b>5</b> .....	<b>44</b>
<b>Calciumcobaltit: vom Pulver zur gesinterten Folie</b> .....	<b>44</b>
5.1..... Einfluss der Pulversynthese .....	44
5.2..... Folie und druckunterstütztes Sintern .....	49
5.3..... Diskussion .....	58
5.3.1..... Einfluss des Energieeintrages während der Pulversynthese beim drucklosen Sintern .....	58
5.3.2..... Einfluss der Pulversynthese auf Foliengießen und Drucksintern .....	61
5.3.3..... Einfluss von Textur und Sinterdichte auf die thermoelektrischen Eigenschaften .....	62
5.3.4..... Einordnung der Leistungsdaten in die Literatur .....	63
<b>6</b> .....	<b>65</b>
<b>Calciummanganat: vom Pulver zur gesinterten Folie</b> .....	<b>65</b>
6.1..... Einfluss der Pulversynthese .....	65
6.2..... Sinteradditive .....	74
6.2.1..... Screening verschiedener Sinteradditive .....	74
6.2.2..... CuO als Sinteradditiv für CaMnO <sub>3</sub> .....	79

---

6.3	..... Folie und druckunterstütztes Sintern	.....83
6.4	..... Diskussion	.....87
6.4.1	..... Gezielte Beeinflussung der Sintertriebkraft und Sinterkinetik	.....87
6.4.2	..... Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften	.....92
6.4.3	..... Einordnung der Leistungsdaten in die Literatur	.....95
<b>7</b>	<b>..... Isolationsschicht, Opferfolie und Metallisierung</b>	<b>..... 97</b>
7.1	..... Isolationsschicht	.....97
7.2	..... Opferfolie	..... 103
7.3	..... Metallisierung	..... 107
<b>8</b>	<b>..... Multilayergeneratoren</b>	<b>.....111</b>
8.1	..... Demonstratorfertigung	..... 111
8.2	..... Berechnung und Simulation der thermoelektrischen Leistungen	..... 115
8.3	..... Eigenschaften der gesinterten Generatoren	..... 118
8.3.1	..... Generatoren im pn-Design	..... 118
8.3.2	..... Unileggeneratoren	..... 122
8.4	..... Diskussion	..... 123
<b>9</b>	<b>..... Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>.....129</b>
<b>Anhang</b>	<b>.....</b>	<b>.....131</b>
<b>Abkürzungen und Formelzeichen</b>	<b>.....</b>	<b>.....141</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>.....</b>	<b>.....147</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>.....</b>	<b>.....157</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>.....</b>	<b>.....160</b>
<b>Verzeichnis eigener Publikationen</b>	<b>.....</b>	<b>.....162</b>
<b>Danksagung</b>	<b>.....</b>	<b>.....164</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>.....</b>	<b>.....165</b>