



DLR Schlussbericht

“TERA” - Thermoelectric Energy Recuperation for Aviation

Gefördert durch:



**Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie**

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

**Berichtszeitraum:
01.07.2014 – 31.03.2017**

Förderkennzeichen: 20E1303C

Fälligkeit: 30.09.2017

Empfänger: DLR Projektträger Luftfahrtforschung

Projektlaufzeit: 01.07.2014 – 31.03.2017

Zugestellt an:

Technische Informationsbibliothek

Welfengarten 1B

30167 Hannover

Partner:



Angefertigt durch:

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR)

➤ Institut für Werkstoff-Forschung, Köln

Dipl.-Ing. Pawel Ziolkowski

Verantwortlich am DLR

Prof. Dr. Eckhard Müller, DLR-WF, +49-2203-6013556, eckhard.mueller@dlr.de

Inhalt

1	AUFGABENSTELLUNG.....	4
2	VORAUSSETZUNGEN, UNTER DENEN DAS VORHABEN DURCHGEFÜHRT WURDE	5
3	PLANUNG UND ABLAUF DES VORHABENS.....	6
4	WISSENSCHAFTLICHER UND TECHNISCHER STAND, AN DEN ANGEKNÜPFT WURDE	7
4.1	Angaben bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden	7
4.2	Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste.....	8
5	ZUSAMMENARBEIT MIT ANDEREN STELLEN	8
6	WICHTIGSTE WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE ERGEBNISSE UND WESENTLICHE EREIGNISSE	10
6.1	Stabilitätsuntersuchungen an TE-Materialien	10
6.1.1	Alterung von Skutterudit-Proben	12
6.1.2	Alterung von Mg ₂ Sn-Proben.....	19
6.2	Simulationen zur Auslegung des TE Generator	29
6.2.1	Modelle und Schenkelanpassung	30
6.2.2	Simulation des Doppelschenkels	34
6.2.3	Einfluss von Komponenten des TEG-Aufbaus auf Performance	34
6.2.4	Längenvariation der Schenkel und elektrische Kontaktwiderstände.....	38
6.2.5	TEG-System der Schubdüse.....	41
6.2.6	Leistung und Optimierung des TEG-Systems unter Berücksichtigung konvektiver Wärmewiderstände	42
6.3	Thermoelektrik Technologieanalyse	51
6.3.1	Thermoelektrische Materialien	51
6.3.2	Thermoelektrische Module	55
7	GEGENÜBERSTELLUNG DER ERGEBNISSE MIT VORGEGEBENEN ZIELEN.....	68
8	DIE WICHTIGSTEN POSITIONEN DES ZAHLENMÄßIGEN NACHWEISES	68
9	NOTWENDIGKEIT UND ANGEMESSENHEIT DER GELEISTETEN ARBEIT	69
10	VORAUSSICHTLICHER NUTZEN, VERWERTBARKEIT & VERWERTUNGSPLAN	69
11	WÄHREND DES VORHABENS BEKANNT GEWORDENER FORTSCHRITT AUF DEM GEBIET DES VORHABENS	70
12	ERFOLGTE ODER GEPLANTE VERÖFFENTLICHUNGEN	71
13	LITERATURVERZEICHNIS.....	72

1 Aufgabenstellung

Vor dem Hintergrund des steigenden Energiebedarfs in der Luftfahrt wurden durch die Europäische Kommission im Rahmen der *ACARE-Flightpath 2050-Vision* Ziele hinsichtlich Schadstoffemissionen festgelegt [1]. Neben Systemtechnologien, die Flugzeuge kraftstoffeffizienter machen und Schadstoffausstöße reduzieren sollen, sowie operationellen Prozeduren und marktbasierter Maßnahmen, umfassen die Zielsetzungen auch die notwendigen Technologien um Effizienzsteigerungen im Luftverkehrssystem zu ermöglichen.

Operationelle und marktbasierter Maßnahmen versprechen einen unmittelbaren Effekt auf den Schadstoffausstoß. Dagegen führt die Einführung neuer Flugzeug- und Triebwerksgenerationen aufgrund der hohen Lebenszeit von Verkehrsflugzeugen von ca. 30 Jahren zu einer deutlich langsameren Umsetzung der Zielsetzungen. Nachgeschaltete Technologien, die auf gegenwärtigen Systemen aufsetzen, können daher wirksame Maßnahmen darstellen, den Schadstoffausstoß von Flugsystemen auch aus technischer Sicht in einem schnelleren Zeitrahmen zu verbessern.

Im LuFo-V-II TERA-Projekt wurde die Möglichkeit untersucht, durch Anwendung thermoelektrischer Generatoren (TEG) zur Umwandlung von Triebwerksabwärme in elektrische Energie den Missionstreibstoffbedarf und somit auch die Emissionen zu reduzieren. Der TEG stellt eine zusätzlich verfügbare elektrische Leistungsquelle dar, die es ermöglicht, die mechanische Leistungsentnahme am Triebwerk durch den elektrischen Generator zu reduzieren, um den schubspezifischen Treibstoffverbrauch zu verringern.

Die Attraktivität des Konzepts wird im Wesentlichen von zwei Aspekten getragen:

- Die verfügbare elektrische Leistung steht unter vereinfachten Annahmen ohne energetischen Mehraufwand zur Verfügung. In Form der nicht arbeitsfähigen Anergie im thermodynamischen Triebwerks-Kreisprozess, kann die anfallende Abwärme anteilig in elektrische Energie umgewandelt werden. Der thermoelektrische Wirkungsgrad erreicht mit Blick auf die erzielte Güte thermoelektrischer Materialien sowie typischer Betriebsbedingungen maximal 20% der Carnot-Effizienz.
- Die Komplexität bei der Integration von thermoelektrischen Elementen ist vergleichsweise gering, da die Abwärmennutzung einen nachgeschalteten Prozess darstellt und somit kein fundamentaler Eingriff in das Triebwerksdesign notwendig ist. Zudem sind thermoelektrische Bauteile Festkörperbauelemente, die ohne grundsätzlich notwendigen Wartungsaufwand (z.B. Öl, Hydraulikflüssigkeit, etc.) auskommen. Die Integration in

existierende Triebwerksauslegungen und Wartungsprozesse scheint damit sehr attraktiv.

Bei der Integration von TEG ist das zusätzliche Gewicht dieses Systems zu berücksichtigen. Die geforderte gewichtsspezifische Leistungsdichte des TEG ist jedoch nicht mit der eines mechanischen Generators zu vergleichen. Da kein zusätzlicher Treibstoff für die Erzeugung elektrischer Energie verbrannt werden muss, resultiert die Gewichtsanforderung aus einer verbesserten Triebwerkseffizienz, wodurch eingesparter Treibstoff gegen eine zusätzliche „Nutzlast“ gerechnet werden kann, welche für den TEG zur Verfügung steht.

Aufgrund der für einen effizienten Betrieb notwendigen Wärmestromdichten müssen mit Blick auf den erreichbaren Wirkungsgrad der thermoelektrischen Energiewandlung ausreichend Flächen am Triebwerk zur Verfügung stehen. Mit Blick auf die gleichzeitig notwendige Temperaturdifferenz zum Betrieb eines TEG muss eine Anpassung des TEG-Designs auf die gegebenen Betriebsbedingungen vorgenommen werden um die Energieabgabe und damit einen positiven Effekt auf das Flugsystem zu maximieren. Da der TEG sowohl thermomechanischen als auch thermochemischen Belastungen ausgesetzt ist, muss die Lebensdauer in Hinblick auf Wartungsarbeiten am Triebwerk kritisch betrachtet werden. Aus den Leistungs- und Stabilitätsanforderungen, welche systemseitig an den TEG gestellt werden, resultieren ihrerseits Qualitätsanforderungen an die Stabilität der thermoelektrischen Transporteigenschaften und an die elektrische Kontaktierung der verwendeten Materialien.

Die geleisteten Arbeiten des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) im Rahmen des TERA-Projekts betreffen:

- Untersuchungen der Funktionsstabilität thermoelektrischer Halbleitermaterialien
- Maximierung der Ausgangsleistung durch Simulations-basierte Anpassung des TEG Designs auf gegebene Betriebsbedingungen
- Bestimmung des Einflusses unterschiedlicher Auslegungen des TEG auf die Leistungsabgabe
- Bewertung der thermoelektrischen Technologiereife

2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Arbeiten zur numerischen Auslegung der TEG am DLR waren eng an die Teilvorhaben der Projektpartner gekoppelt, die ihrerseits durch spezifische Modellierungskompetenzen zum Konsortialprojekt beitrugen. Die experimentellen Arbeiten am DLR

zum Stabilitätsverhalten der Thermoelektrika wurden eigenständig durch das DLR bearbeitet. Sie basierten auf den langjährigen Erfahrungen und der methodischen Infrastruktur zur Herstellung, Bearbeitung und Charakterisierung thermoelektrischer Halbleitermaterialien.

Am DLR existieren folgende Modellierungsfähigkeiten und experimentelle Methoden, die für die Projektdurchführung eingesetzt werden konnten:

- 3D FEM-Simulation thermoelektrischer Systeme mittels ANSYS
- 1D Simulation des Betriebsverhaltens thermoelektrischer Materialien mittels eigenentwickelter Berechnungssoftware auf Basis der Kontinuumstheorie
- Hintergrundwissen im Bereich thermoelektrischer Technologien und Anwendungen
- Gasverdüsung zur Herstellung thermoelektrischer Ausgangsmaterialien (Pulver)
- Strom-assistierte Sintertechnik zur Kompaktierung thermoelektrischer Materialien
- Hochtemperatur-Messverfahren zur Charakterisierung thermoelektrischer Materialien und Generatormodule

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Teilvorhaben wurde, wie geplant, durchgeführt. Das DLR stellte in AP1 im Rahmen der Bewertungsmethodologie zu Beginn des Projekts benötigte Informationen zum Stand der F&E auf dem Gebiet der Thermoelektrik bereit. Im Rahmen von AP2 wurde durch das TUB-IFT und das DLR die Verschaltung der TEG auf Basis ihrer elektrischen Ausgangsgrößen unter Berücksichtigung thermischer und geometrischer Randbedingungen aus AP2 definiert. Das DLR führte im Rahmen des AP3.1 Experimente zur Stabilität thermoelektrischer Funktionsmaterialien durch, deren Ergebnisse kontinuierlich in die Bewertung der technologischen Reife thermoelektrischer Systeme sowie in Modellanpassungen der Simulationen zur Auslegung des TEG-Designs in AP3.2 eingingen. In gleicher Weise stellte das DLR in AP3.3 kontinuierlich Informationen zum aktuellen Stand der Technik thermoelektrischer Materialien, ihrer Herstellungsverfahren, verwendeter Kontaktierungstechniken sowie zur Verfügbarkeitssituation thermoelektrischer Hochtemperatur-Generatormodule bereit. Thermische Randbedingungen aus AP2 wurden in AP3.2 in Simulationen des DLR dazu genutzt, Leistungsdaten des TEG unter Berücksichtigung verschiedener parasitärer Verlusteffekte zu bestimmen. Die Simulationen in AP3.2 wurden am DLR für unterschiedliche Auslegungen des TEG-Designs mit dem Ziel durchgeführt, eine bestmögliche Anpassung an thermische Randbedingungen im Sinne einer maximier-

ten Leistungsabgabe zu erzielen. Innerhalb weniger Iterationen zwischen AP2 und AP3 wurden Leistungsdaten des TEG und effektiv resultierende Betriebsbedingungen bestimmt. Die Ergebnisse zu den Betriebseigenschaften des TEG wurden innerhalb von AP1 zur Bestimmung der Auswirkungen einer TEG-Integration auf Gesamtflugzeugebene genutzt.

Tabelle 1: Arbeitsplan mit Angabe der einzelnen Arbeitspakete sowie der verantwortlichen Bearbeiter.

AP	Titel	Verantwortlich
AP1	Technologiebewertung	BHL
AP1.1	Spezifikationen der Referenzsysteme	BHL, TUBS-IFAS
AP1.2	Bewertungsmethodologie	BHL, DLR
AP1.3	Stand F&E	BHL, DLR, TUBS-IFT
AP2	Integration in das Triebwerk	TUBS
AP2.1	Definition Einsatzorte, Betriebszustände, Applikationsrandbedingungen	TUBS-IFAS/IFT, BHL
AP2.2	Impuls und Wärmeübertragung	TUBS-IFAS/IFT
AP2.3	Elektrische Integration	TUBS-IFT, DLR
AP2.4	Gesamttriebwerk	TUBS-IFAS/IFT
AP3	TE-Detailanalyse	DLR
AP3.1	Hochtemperaturgrenze von TE-Materialien	DLR
AP3.2	Sub-System TE-Generator	DLR, TUBS-IFT
AP3.3	Technologieanalyse	DLR
AP4	Synthese	BHL
AP4.1	Technologische Gesamtbewertung	BHL
AP4.2	Forschungsbedarf und Forschungsplan	BHL, DLR
AP4.3	Synthesebericht	Alle
AP5	Projektmanagement	TUBS
AP5.1	Interne Kommunikation	
AP5.2	Monitoring und Berichte	

4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

4.1 Angaben bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden

Im Vergleich zur Luftfahrtindustrie ist das Thema der thermoelektrischen Abwärmenutzung (TER) im Automotive-Bereich gut untersucht, z.B. [2-4]. Auch für

stationäre Anwendungen gibt es Fachliteratur zu technologischen Demonstrationen und den Anwendungspotenzialen, z.B. [4-7]. In der Raumfahrt werden TEG schon seit den 1960er Jahren in Radioisotopengeneratoren zur Stromerzeugung genutzt [8-10]. Massen Anwendungen von Thermoelektrik sind eher im Bereich der Temperaturregulierung zu sehen, bei denen die spezifischen Vorteile der TEG (schnelles Ansprechen, keine beweglichen Teile etc.) mögliche Nachteile überwiegen (Kosten, Effizienz). Diese Anwendungen sind z.B. Klimaanlage in Autos und Klimatisierung von Autositzen, Kühlung von elektronischen und opto-elektronischen Komponenten, kompakte Kühlschränke, etc. [11]. Im Bereich der Generatorik konnten sich TEG zur Versorgung entfernter technischer Anlagen für Gas- und Ölpipelines bei Leistungsanforderungen bis ca. 5kW etablieren [12,13]. Im Luftfahrtbereich ist die thermoelektrische Generatorik überwiegend im Kontext des Structural Health Monitoring (SHM) oder allgemein zur Versorgung autarker Sensornetze im Niederleistungsbereich in Erscheinung getreten [14-19].

Es existieren Fachpublikationen und Patente, in der die Nutzung von TEG für Sensornetzwerke in Gasturbinen [20] oder Sensornetzwerke in der Flugzeugzelle [16,21] untersucht worden ist. Ebenfalls existiert in der wissenschaftlichen Literatur die Beschreibung der Anwendung in Flugzeugturbinen, jedoch findet man bisher nur wenige Angaben zu quantifizierten Potenzialen. Eine rigorose Untersuchung der thermoelektrischen Energierückgewinnung am Flugzeugtriebwerk ist entsprechend vor dem TERA-Projekt noch nicht durchgeführt worden bzw. war nicht bekannt. Es gibt wenige Patente, die TER am Triebwerk beschreiben; diese sind in Abschnitt 11 gelistet. Belastbare Aussagen zu Anforderungen und Potenzialen der Anwendung im Flugzeugtriebwerk lagen demnach vor TERA nach bestem Wissen der Autoren nicht vor.

4.2 Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste

Die verwendete Fachliteratur wird am Ende unter Abschnitt 13 aufgelistet. Neben digitalen Literaturablagen wurden die heute gängigen Möglichkeiten zur Online-Recherche genutzt, um die Fachliteratur zu sichten.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Zusammenarbeit mit Dritten beschränkte sich in diesem Teilvorhaben auf die Verbundpartner. Im Folgenden sind die Zusammensetzung des Konsortiums sowie die wesentlichen Beiträge zum Projekt gelistet:

Tabelle 2: Liste der Partner und Kurzbeschreibung ihrer Tätigkeiten innerhalb des Vorhabens.

Partner	Tätigkeit
MTU	<ul style="list-style-type: none"> • Berated beteiligt • Co-Finanzierung (10% Beteiligung)
TUB-IFAS	<ul style="list-style-type: none"> • Projektkoordination • Wesentliche Beiträge bei der Definition des Referenztriebwerks • Beiträge zur Auswahl der thermoelektrischen Materialien anhand der auftretenden Temperaturniveaus in enger Zusammenarbeit mit dem DLR • Erstellung von CAD-Modell des Referenztriebwerks • CFD-basierte Analyse des Strömungsfeldes und der Wärmeübergänge im Referenztriebwerk
TUB-IFT	<ul style="list-style-type: none"> • Wesentliche Beiträge bei der Modellierung eines Referenz-TEG im Referenztriebwerk in enger Zusammenarbeit mit dem DLR • Wesentliche Beiträge bei der elektrischen Integration des TEG in die Flugzeugarchitektur • Auswertung der spezifischen Leistungsdichte, Effizienz und Gesamtleistung des Referenz-TEG im Referenztriebwerk
BHL	<ul style="list-style-type: none"> • Wesentliche Beiträge zur Definition der Referenzsysteme (Flugzeug/Triebwerk) • Entwicklung der Bewertungsmethode auf Flugzeugebene anhand zweier Modelle: <ul style="list-style-type: none"> - Breguet-Reichweiteformel - APD-Missionsmodellierung
DLR	<ul style="list-style-type: none"> • Definition geeigneter thermoelektrischer Materialien • Untersuchungen der Materialparameter ausgewählter Materialsysteme • Untersuchung des Alterungsverhaltens ausgewählter Materialien • Untersuchung der Optimierungspotenziale der spezifischen Leistungsdichte im Triebwerk auf Modulebene • Definition und Bewertung des Referenz-TEG

Das DLR hat insbesondere eng mit dem IFT bei der Simulation des TEG-Designs zusammengearbeitet. Für die Simulation des TEG muss sein unmittelbares thermisches Umfeld über Temperaturverteilungen und Wärmestromdichten eindeutig und präzise beschrieben werden um Berechnungen des Generatorverhaltens in Reaktion auf Änderungen der Dimensionierung von Bauteilen oder infolge geänderter Randbedingungen aufgrund modifizierter Integrationsweisen durchführen zu können. Neben dem Austausch dafür notwendiger Materialkennwerte sowie Geometrien der eingesetzten und betrachteten Komponenten des TEG-Aufbaus wurde zum Zweck einer kohärenten Datenbasis eine Datenformatierung durch das DLR entworfen und in Form einer Listung relevanter Betriebskenngrößen des TEG zwischen den Partnern ausgetauscht und für die jeweils eigenen Simulationen genutzt.

Zum Projektende wurden die wesentlichen Ergebnisse zusammengeführt, d.h. von den Materialdaten über das TEG-Modell zur missionsbasierten Auswertung. Hierzu wurden die Ergebnisse des Referenztriebwerksmodells in die missionsbasierte Bewertung integriert, um Aussagen zum erreichbaren Einsparpotenzial auf Missionsebene treffen zu können. Die Zwischenergebnisse wurden während der jährlich stattfindenden Projektmeetings, in bedarfsmäßigen Telefonkonferenzen, im

bilateralen Austausch und im Rahmen der Meilensteinberichte im Konsortium vermittelt und diskutiert. Folgende Termine fanden statt:

Tabelle 3: Plantermine im Laufe der Projektdurchführung.

Datum	Termin	Wesentliche Inhalte
25.08.2014	Kick-Off-Meeting IFAS	<ul style="list-style-type: none"> • Kick-Off, weiteres Vorgehen
02.12.2014	TelCo	<ul style="list-style-type: none"> • Besprechung erster Ideen und Ergebnisse zur Potenzialabschätzung
14.01.2015	TelCo	<ul style="list-style-type: none"> • Überlegungen zu Materialaspekten
25.02.2015	Projekttreffen DLR	<ul style="list-style-type: none"> • Darstellung Definition Referenzflugzeug • Diskussion Optimierungspotenziale • TEG-Integration • Charakterisierung TE- Materialien • Spezifikation Einsatzbedingungen und genutzter Modellierungen
17.07.2015	TelCo	<ul style="list-style-type: none"> • Diskussion erster Daten aus Referenzmodellen
12.09.2015	Projekttreffen MTU	<ul style="list-style-type: none"> • Diskussion von Publikationen • Leistungsdaten für TiAl Schubdüse • Berichte über den Stand der Arbeiten
18.05.2016	Projekttreffen HAW	<ul style="list-style-type: none"> • Technologieanalyse Hochtemperatur-TEG • Diskussion über Anschlussprojekt
06.09.2016	TelCo	<ul style="list-style-type: none"> • Verhältnis Leistungsanforderungen zur Verfügbarkeit und zu Spezifikationen von Hochtemperatur-TEG
03.11.2016	Projekttreffen BHL	<ul style="list-style-type: none"> • Planung Fortsetzungsanträge
06.06.2017	Abschlusstreffen IFT	<ul style="list-style-type: none"> • Darstellung des abschließenden Ergebnisstands • Publikationen • Berichtserstellung

6 Wichtigste wissenschaftlich-technische Ergebnisse und wesentliche Ereignisse

6.1 Stabilitätsuntersuchungen an TE-Materialien

Innerhalb dieses Arbeitspakets wurden Proben aus thermoelektrischen Halbleitermaterialien innerhalb eines Sinterverfahrens hergestellt. Ziel des Arbeitspakets war die Bewertung der funktionellen Stabilität der Proben, die innerhalb thermischer Auslagerungsexperimente untersucht wurde. Dazu wurden die Proben nach ihrer Kompaktierung hinsichtlich ihres thermoelektrischen Leistungsfaktors durch temperaturabhängige Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten in ihrem Ausgangszustand charakterisiert. Die Messungen wurden neben elektronenmikroskopischen Untersuchungen nach verschiedenen Zeiträumen der Auslagerung wiederholt um die Anwendbarkeit der Materialien für

den Einsatz am Flugzeugtriebwerk zu bewerten. Insgesamt wurden 20 Skutteruditproben (jeweils 10 p- und n-leitende), 10 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$ Proben, sowie zuletzt 10 $\text{Mg}_{2.06}\text{Si}_{0.388}\text{Sb}_{0.012}\text{Sn}_{0.6}$ Proben innerhalb einer neuen Serie hergestellt.

Tabelle 4: Probenbezeichnungen, Leitungstyp und Zusammensetzungen der untersuchten Skutterudit- und $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$ - bzw. $\text{Mg}_{2.06}\text{Si}_{0.388}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.01}$ -Proben.

Probe	Polarität	Zusammensetzung	Probe	Polarität	Zusammensetzung
1CS09F01	p-Typ	$\text{Ce}_{0.4}\text{Nd}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{3.7}\text{Sb}_{12}$	1JB57F	n-Typ	$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$
1CS09F02	p-Typ	$\text{Ce}_{0.4}\text{Nd}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{3.7}\text{Sb}_{12}$	1JB58F	n-Typ	$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$
1CS09F03	p-Typ	$\text{Ce}_{0.4}\text{Nd}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{3.7}\text{Sb}_{12}$	1JB59F	n-Typ	$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$
1CS09F04	p-Typ	$\text{Ce}_{0.4}\text{Nd}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{3.7}\text{Sb}_{12}$	1JB60F	n-Typ	$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$
1CS09F05	p-Typ	$\text{Ce}_{0.4}\text{Nd}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{3.7}\text{Sb}_{12}$	1JB61F	n-Typ	$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$
1CS09F06	p-Typ	$\text{Ce}_{0.4}\text{Nd}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{3.7}\text{Sb}_{12}$	1JB62F	n-Typ	$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$
1CS09F07	p-Typ	$\text{Ce}_{0.4}\text{Nd}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{3.7}\text{Sb}_{12}$	1JB63F	n-Typ	$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$
1CS09F08	p-Typ	$\text{Ce}_{0.4}\text{Nd}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{3.7}\text{Sb}_{12}$	1JB64F	n-Typ	$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$
1CS09F09	p-Typ	$\text{Ce}_{0.4}\text{Nd}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{3.7}\text{Sb}_{12}$	1JB65F	n-Typ	$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$
1CS09F10	p-Typ	$\text{Ce}_{0.4}\text{Nd}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{3.7}\text{Sb}_{12}$	1JB66F	n-Typ	$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$
1CS10F01	n-Typ	$\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	1PA26F	n-Typ	$\text{Mg}_{2.06}\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.0125}$
1CS10F02	n-Typ	$\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	1PA27F	n-Typ	$\text{Mg}_{2.06}\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.0125}$
1CS10F03	n-Typ	$\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	1PA28F	n-Typ	$\text{Mg}_{2.06}\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.0125}$
1CS10F04	n-Typ	$\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	1PA29F	n-Typ	$\text{Mg}_{2.06}\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.0125}$
1CS10F05	n-Typ	$\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	1PA30F	n-Typ	$\text{Mg}_{2.06}\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.0125}$
1CS10F06	n-Typ	$\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	1PA31F	n-Typ	$\text{Mg}_{2.06}\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.0125}$
1CS10F07	n-Typ	$\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	1PA32F	n-Typ	$\text{Mg}_{2.06}\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.0125}$
1CS10F08	n-Typ	$\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	1PA33F	n-Typ	$\text{Mg}_{2.06}\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.0125}$
1CS10F09	n-Typ	$\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	1PA34F	n-Typ	$\text{Mg}_{2.06}\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.0125}$
1CS10F10	n-Typ	$\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	1PA35F	n-Typ	$\text{Mg}_{2.06}\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.0125}$

Der Ausgangszustand der Skutterudit- und $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9875}\text{Sb}_{0.0125}$ -Proben (nachfolgend Mg_2Si genannt) sowie der Proben aus $\text{Mg}_{2.06}\text{Si}_{0.3875}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.0125}$ (nachfolgend Mg_2Sn genannt) wurde nach der Kompaktierung durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit sowie des Seebeck-Koeffizienten dokumentiert. Ferner wurde anhand elektronenmikroskopischer Untersuchungen sowohl die Mikrostruktur und als auch die Elementverteilung der Proben vor Beginn der Auslagerungsexperimente ermittelt. Details zur Durchführung der Alterungsexperimente als auch Ergebnisse der Untersuchungen im Ausgangszustand wurden innerhalb des fünften DLR Zwischenberichts beschrieben. Änderungen des Probenzustandes nach einer Auslagerungszeit von 39 Tagen wurden im Verhältnis zum Ausgangszustand des jeweiligen Materials beschrieben (siehe DLR Zwischenbericht 5). Innerhalb dieses Abschlussberichts werden neue Resultate des letzten Berichtszeitraums im Verhältnis der bereits ermittelten Untersuchungsergebnisse für die zuletzt untersuchten

Probensätze aus Skutterudit und Mg_2Sn zusammengefasst. Die Probensätze wurden unter folgenden Bedingungen ausgelagert.

Tabelle 5: Dauer, Temperatur und Atmosphäre während der Auslagerung der Probensätze aus Skutterudit und Mg_2Sn .

		Skutterudit	Mg_2Sn
Phase 1:	Dauer	39 Tage	15 Tage
	Temperatur	500°C	450°C
	Atmosphäre	Vakuum	Vakuum / Ar
Phase 2:	Dauer	84 Tage	37 Tage
	Temperatur	500°C	450°C
	Atmosphäre	Vakuum	Vakuum / Ar
Phase 3:	Dauer	-/-	60 Tage
	Temperatur	-/-	450°C
	Atmosphäre	-/-	Vakuum / Ar

6.1.1 Alterung von Skutterudit-Proben

Die erste Entnahme der Skutterudit-Proben erfolgte am 06.12.2016 nach einer Auslagerungszeit von 39 Tagen. Nach Abschleifen des Oberflächenbelags wurden Transportgrößenmessungen an zwei Proben (n-Typ: 1CS09F06 / p-Typ: 1CS10F05) durchgeführt.

Der Seebeck-Koeffizient des p-Typ Skutterudits steigt nach der Auslagerung insbesondere im Übergang zum intrinsischen Temperaturbereich an (+5%; extrinsisch ~ 2.7%), wobei sich eine relativ gute Übereinstimmung der Messwerte bis 100°C zeigt. Damit ändert sich die Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten, wie es bspw. bei Bildung von Fremdphasen der Fall ist. Die elektrische Leitfähigkeit sinkt im gesamten Temperaturbereich signifikant ab, was im Vorgriff der Diskussion der Mikrostruktur durch einen Geometrieeffekt aufgrund einer Oxidationsreaktion zu erklären ist. Grundsätzlich zeigt sich ein ähnliches Verhalten auch beim n-Typ Skutterudit, wobei die Änderung des Seebeck-Koeffizienten sich über den gesamten Temperaturbereich beobachten lässt. Anders als beim p-Typ-Material ändert sich hier die T-Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten wesentlich stärker. Während das Material vor der Wärmebehandlung ein Minimum des Seebeck-Koeffizienten bei ca. 450 °C aufwies, ist der Trend nach der Wärmebehandlung monoton fallend und deutet somit auf eine Verschiebung des Einsetzens der intrinsischen Leitung zu niedrigeren Temperaturen.

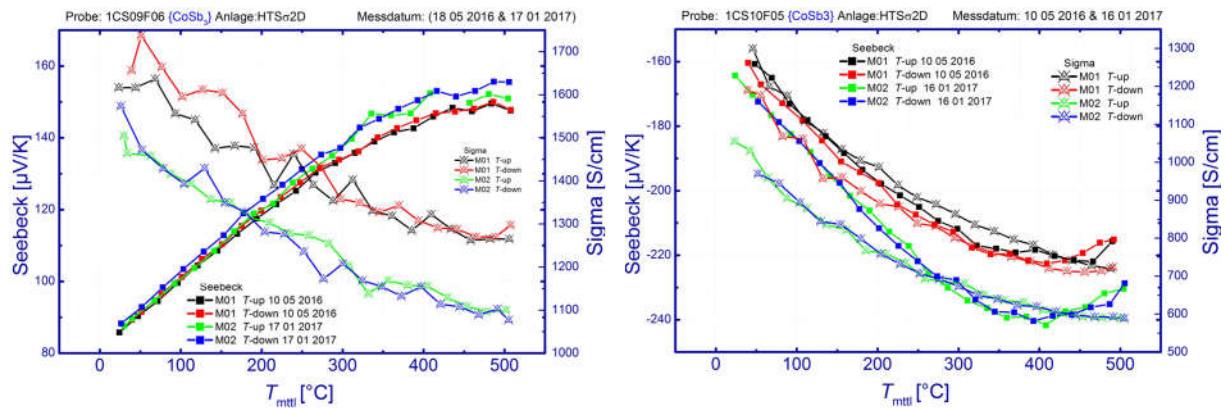


Abbildung 1: Vergleich von Transportgrößenmessungen an Skutterudit-Proben vor und nach der Temperaturauslagerung von 39 Tagen. p-Typ 1CS09F06 (links), n-Typ 1CS10F05 (rechts).

Getemperte Skutteruditproben (n-Typ 1CS10F06 / p-Typ 1CS09F07) wurden nach 39 Tagen Auslagerungszeit elektronenmikroskopisch untersucht. Korngrößenanalysen zeigen, dass der Durchschnittswert nach 39 Tagen Auslagerungszeit für das n-Typ Skutterudit von ca. 31 µm auf 52 µm ansteigt, siehe Abbildung 2.

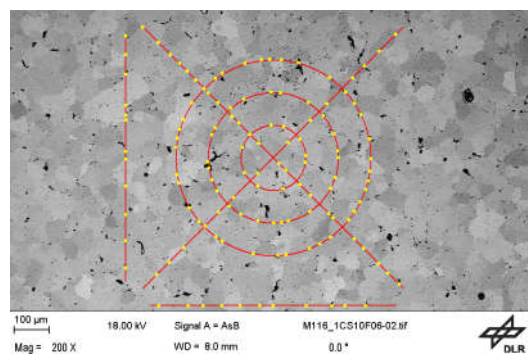


Abbildung 2: Nach dem Linienschnittverfahren bestimmte Korngrößen an 1CS10F06 (n-Typ $\text{In}_{0,25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$) weisen nach 39 Tagen Auslagerung einen Durchschnittswert von 52.63 µm auf.

Auch für das p-Typ Skutterudit-Material (1CS09F07) wurde eine Zunahme des durchschnittlichen Partikeldurchmessers von 3.83 µm auf 6.48 µm beobachtet. Die Durchschnittsgröße der feineren Strukturierung, die sich innerhalb einzelner Körner im Ausgangszustand erkennen ließ, verdoppelte sich auf ca. 0.9 µm.

Gegenüber dem Ausgangszustand konnte im Querschliff der n-Typ Skutteruditprobe im Inneren der Probe fern der Probenstirnflächen keine Änderung bzgl. der Elementverteilung und der In-Konzentration festgestellt werden, siehe Abbildung 2.

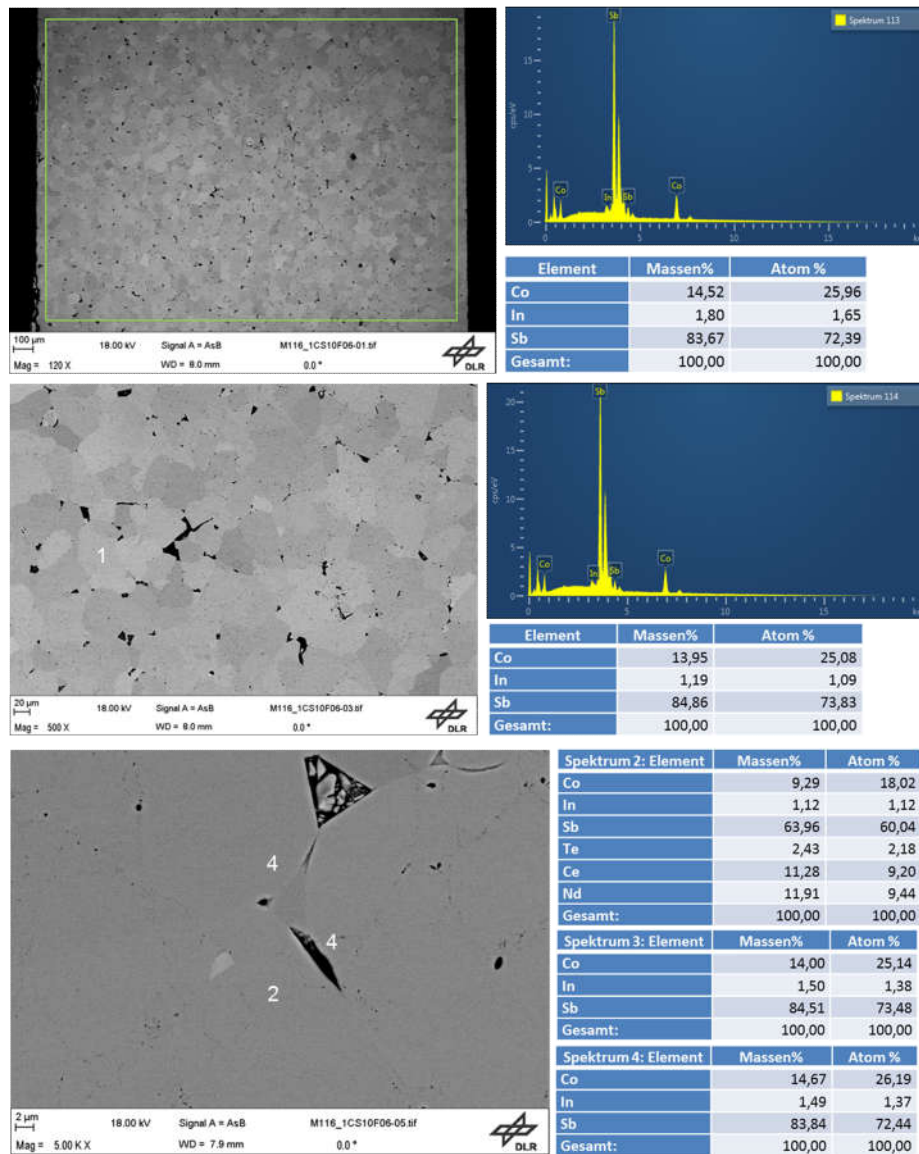


Abbildung 3: REM-Aufnahmen und Elementverteilung an Skutteruditprobe 1CS10F06 (n-Typ $\text{In}_{0,25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$) nach 39 Tagen Temperaturlagerung. RE-Übersichtsbild mit Integralanalyse (oben), Rückstreuelektronenbild und EDX-Analyse mit jeweils steigender Vergrößerung (mitte, unten)

Wie auch schon bei dem n-Typ zu beobachten, zeigen Untersuchungen im Zentralbereich der Probe 1CS09F07 (p-Typ Skutterudit) keine Änderungen der Zusammensetzung.

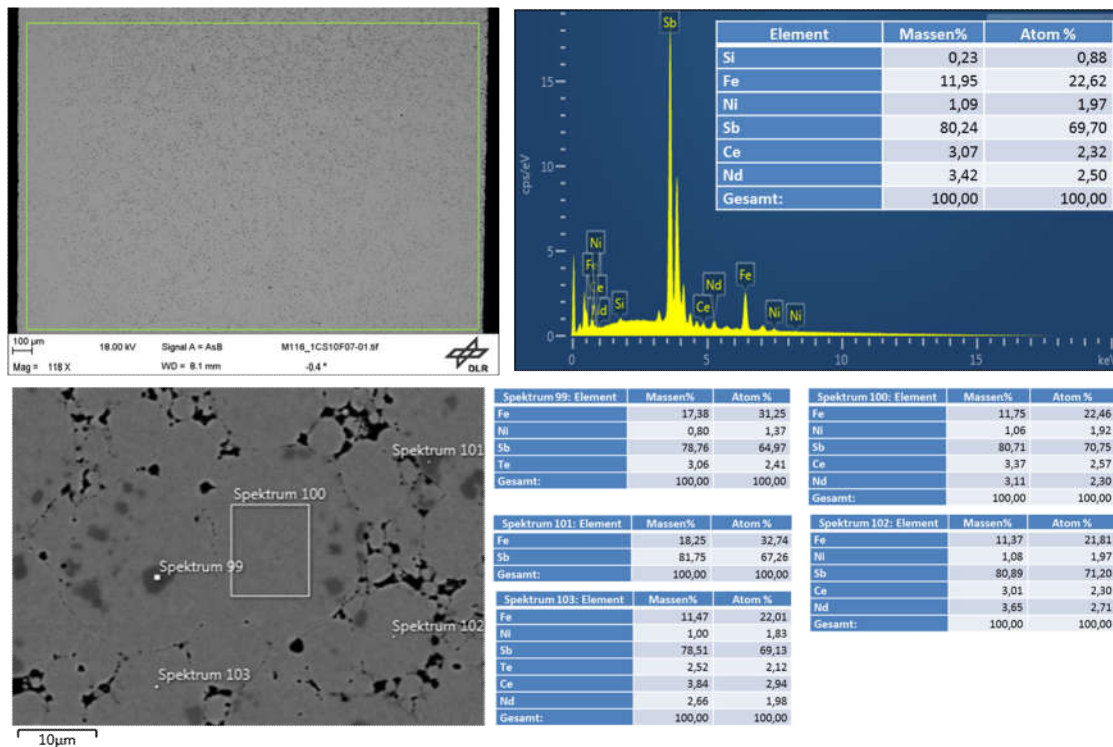


Abbildung 4: REM-Aufnahmen und Elementuntersuchung an Skutteruditprobe 1CS09F07 (p-Typ $Ce_{0,4}Nd_{0,4}Ni_{0,3}Fe_{3,7}Sb_{12}$) nach Temperatúrauslagerung.

Ein anderes Bild ergibt sich für die Stirnseiten der Proben. Der Sauerstoffkontakt der Proben während der ersten 39 Tagen ihrer Auslagerungszeit (siehe DLR Zwischenbericht 5) führte bei beiden Typen der Skutteruditproben zu einer sichtbaren Korrosion an den Stirnflächen. Die exemplarische Auswertung (s. Abbildung 5) an der abgeschliffenen p-Typ Probe (1CS09F07) weist zusätzlich einen Sb-Verlust im korrodierten Bereich auf, der sich zwischen 1/4 bis 1/3 der Probenlänge erstreckt..

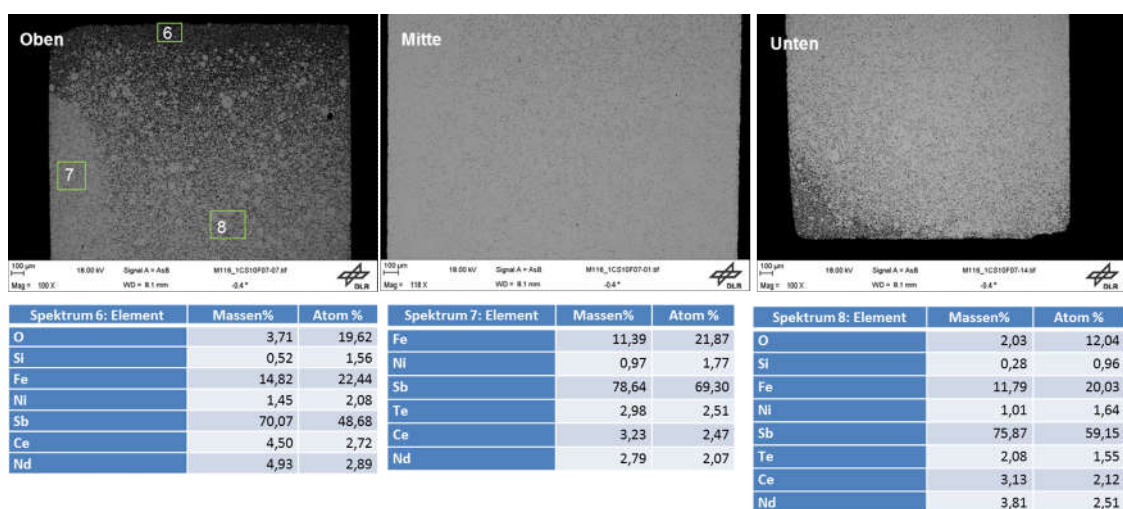


Abbildung 5: REM-Aufnahmen der p-Typ Skutteruditprobe ($Ce_{0,4}Nd_{0,4}Ni_{0,3}Fe_{3,7}Sb_{12}$) nach 39 Tagen Temperatúrauslagerung zeigen eine ungleichmäßige Oxidation an

den Außenflächen. Oben/unten: Querschliffe der Probe an den äußeren Seitenflächen der Probe. Mitte: Zentralbereich der Probe in der Draufsicht.

Die abnehmende elektrische Leitfähigkeit belegt, dass der Geometrieeffekt infolge der Oxidation den Sb-Verlust durch Abdampfen überwiegt, da letzteres zur Ausbildung der metallischen CoSb₂-Phase führt. REM-Auswertungen im Zentralbereich der Proben zeigen, dass die Skutteruditphase mit Ausnahme ihrer Korngrößenverteilung keine Veränderungen aufweist. Durch die vorliegenden Ergebnisse wird die Notwendigkeit einer Versiegelung/Kapselung zum Abschluss gegenüber Sauerstoff sowie zur Unterbindung der Sb-Abdampfung für einen stabilen Betrieb von Skutteruditen ersichtlich. Die Realisierung für thermoelektrische Module kann durch Verkapselung des Modulaufbaus oder eine direkte diffusionsdichte nichtleitende Beschichtung der Skutterudite erfolgen.

Die Auslagerung der Skutteruditproben wurde innerhalb eines anderen Vakuumofens fortgesetzt, der einen sicheren hermetischen Abschluss gewährleistete. Die folgende Entnahme der Proben wurde nach weiteren 45 Tagen (84 Tage Gesamtauslagerungszeit) vorgenommen. Es konnte keine weitere Degradation der Transporteigenschaften gegenüber den Ergebnissen nach 39 Tagen beobachtet werden.

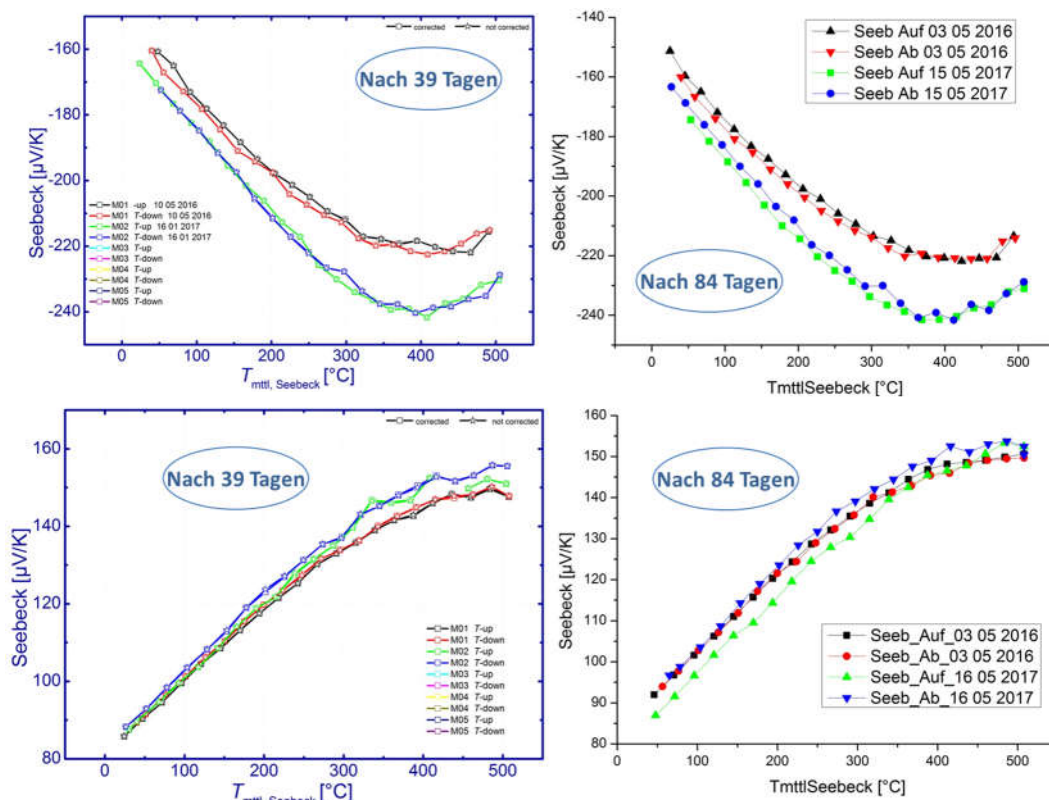


Abbildung 6: Vergleich der Auswirkungen einer Temperaturlagerung von 39 Tagen bzw. 84 Tagen auf den Seebeck-Koeffizienten und die elektrische Leitfähigkeit von n-leitenden (oben) und p-leitenden (unten) Skutteruditproben.

Die Übereinstimmung des Degradationsgrads betrifft sowohl die Absolutwerte der gemessenen Transporteigenschaften als auch bspw. die Reduktion des einsetzenden intrinsischen Temperaturbereichs um ca. 20 K bei den n-leitenden Proben. Dies legt den Schluss nahe, dass die beobachteten Veränderungen bei den Transporteigenschaften (maximal 7%) gegenüber dem Ausgangszustand innerhalb der ersten 39 Tage aufgetreten sein müssen.

REM-Untersuchungen wurden nach 84 Tagen Gesamtauslagerungszeit aufgrund von Verunreinigung zweimal an jeweils zwei Proben des gleichen Leitungstyps durchgeführt (1CS09F04, 1CS09F08, 1CS10F08, 1CS10F09). Die EDX-Analysen ergaben jedoch bei allen Messungen vergleichbare Ergebnisse für den jeweils betrachteten Typ.

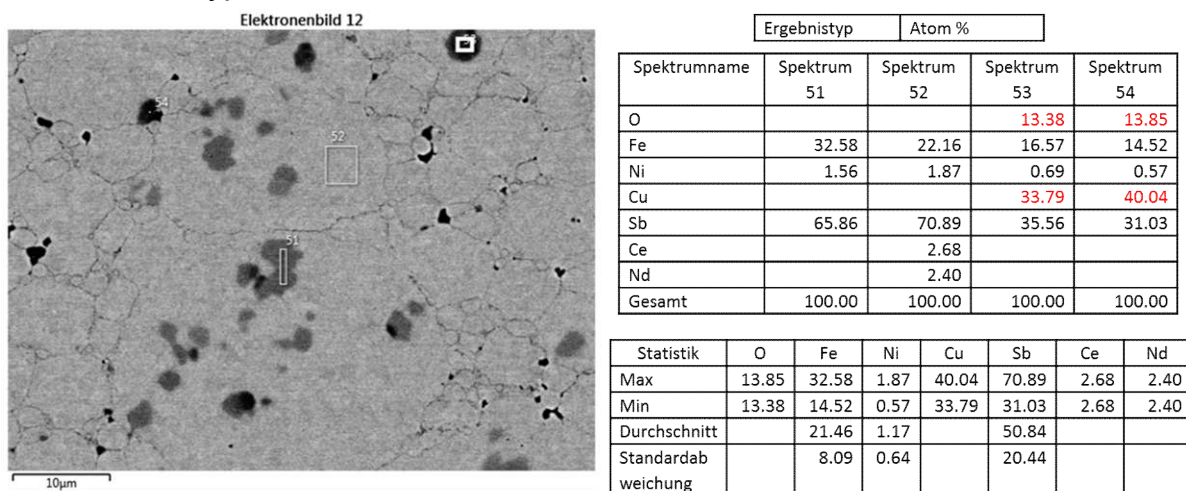


Abbildung 7: REM-Aufnahme einer p-leitenden Skutteruditprobe (1CS09F02 - $Ce_{0.4}Nd_{0.4}Ni_{0.3}Fe_{3.7}Sb_{12}$) nach 84 Tagen Auslagerung.

Die schwarzen Stellen enthalten einen hohen (Atom-)Prozentsatz Sauerstoff und Kupfer. Sie liegen topographisch tiefer als die Oberfläche. Kupfer könnte durch Querkontamination während des Polierens eingebracht worden sein, zumal es in anderen vorangegangenen Untersuchungen nicht nachgewiesen werden konnte. Eisen, Nickel und Antimon sind in diesen Bereichen anteilig weniger, Cer und Neodymium gar nicht vorhanden. Die dunkelgrauen Phasen erscheinen im Topographie-Kontrast wie aufliegende Inseln. Sie bestehen aus Eisen, Nickel und Antimon. Der hellere, dominierende Grauton weist Cer und Neodymium auf und entspricht der gefüllten Skutteruditphase. Die Matrixzusammensetzung der Proben weist im Zentralbereich eine Elementverteilung auf, die im Rahmen der Messgenauigkeit jener des Ausgangszustandes bzw. der Verteilung nach 39 Tagen entspricht.

Die gleichen Aussagen bzgl. der Elementverteilung innerhalb des Zentralbereichs lassen sich auch für die Proben des n-Typ Skutterudits treffen. Auch hier verändert sich die Zusammensetzung im Laufe der Temperaturbehandlung nicht.

Tabelle 6: Entwicklung der durchschnittlichen Korngröße im Verlauf der Auslagerung von Skutteruditproben bei 500°C unter Vakuum.

	n-Typ Skutterudit	p-Typ Skutterudit
Ausgangszustand	31 µm	3.83 µm
39 Tage	52 µm	6.48 µm

Die REM-Aufnahmen und die Übereinstimmung der Transportgrößenmessungen im Vergleich des Probenzustandes nach 39 und 84 Tagen zeigen, dass die Auslagerung während der zweiten Phase nach Wechsel des Ofens ohne weitere Oxidation der Proben durchgeführt wurde. Die Änderungen der Transporteigenschaften gegenüber dem Ausgangszustand sind auf Basis der durchgeführten Untersuchungen plausiblerweise auf die Oxidation und den Verlust von Sb in Randbereichen der Proben zurückzuführen. Die beobachtete Übereinstimmung der Elementverteilung und insbesondere des Sb-Gehalts im Zentralbereich der Proben weist darauf hin, dass der Verlust von Sb vordergründig durch die Oxidation in den Randbereichen und weniger durch elementare Abdampfung erfolgt. Dies deckt sich mit Ergebnissen, die durch XRD-Untersuchungen bei 500 °C erhoben wurden. Während der schnellen Messungen bei 500 °C nimmt der Skutteruditanteil schon in den ersten Messungen (Nr. 3-10, Gesamtdauer ca. 20 Minuten) rapide ab. Gleichzeitig steigt der Anteil von Sb_2O_3 , $FeSb_2$, $CoSb_2$, und $FeSb_2O_4$ an, wie der folgenden Abbildung entnommen werden kann.

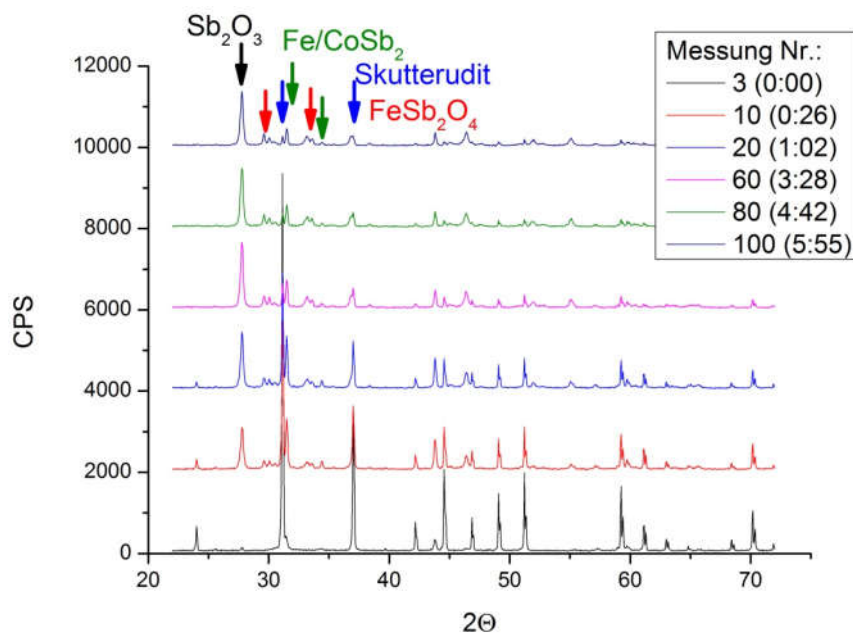


Abbildung 8: Ergebnisse schneller XRD-Messungen einer p-Typ Skutteruditprobe ($MM_{0.6}Co_2Fe_2Sb_{12}$) bei 500 °C unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre. In Klammern ist

die Zeit seit Erreichen der 500 °C zu Beginn der jeweiligen Messung angegeben (h:mm).

Die Oxidation scheint zunächst das Antimon aus dem Skutterudit zu lösen (Bildung von Sb_2O_3), so dass sich der Skutterudit durch den Sb-Mangel in FeSb_2 bzw. CoSb_2 wandelt. Mit zunehmender Dauer reduziert sich der Anteil Skutterudit immer weiter. Der Anteil FeSb_2 sinkt nach anfänglichem Anstieg nach einiger Zeit wieder, was vermutlich auf die Oxidation zu FeSb_2O_4 , Sb_2O_3 und Fe_2O_3 hinweist. Auch ist zu beobachten, dass ca. ab der 50. Messung die Intensität des Sb_2O_3 -Peaks abnimmt (siehe folgende Abbildung). Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich jedoch hierbei nicht um eine tatsächliche Abnahme des Sb_2O_3 , sondern um ein Messartefakt bspw. durch andere amorphe Oxide, die die Probe zunehmend bedecken.

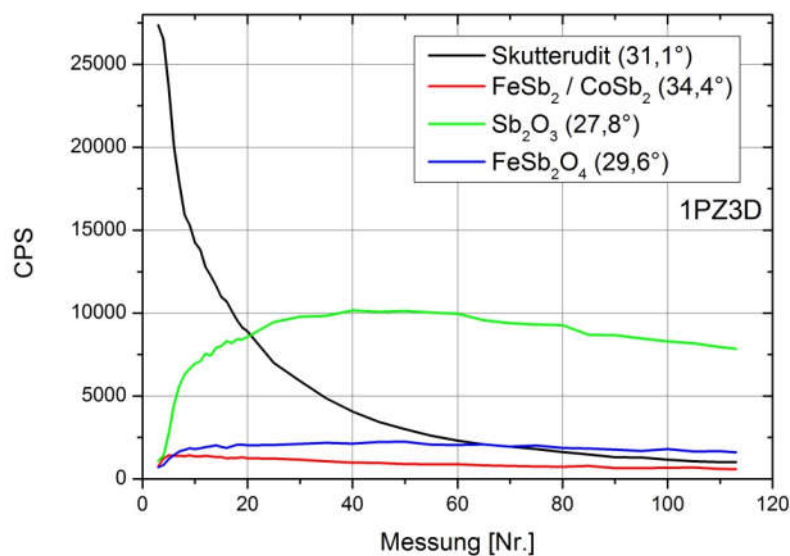


Abbildung 9: Phasenentwicklung einer p-Typ Skutteruditprobe ($\text{MM}_{0,6}\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{Sb}_{12}$) anhand der Peakhöhen der jeweils markantesten Peaks (Peakposition in Klammern) während schneller XRD-Messungen bei 500 °C unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre.

Nachfolgende Alterungsuntersuchungen an einzeln eingeschleusten Proben unter gutem Vakuum müssen klären, wie stark die tatsächliche Degradation und was der bestimmende Mechanismus ist. Hierbei sollte eine Charakterisierung bereits kurzen Zeiten durchgeführt werden, wobei kürzere Auslagerungsperioden nach Möglichkeit ohne Unterbrechung durchgeführt werden sollten, um eine Adsorption von Sauerstoff in die Probe durch das Belüften weitestgehend auszuschließen.

6.1.2 Alterung von Mg_2Sn -Proben

Mg_2Sn wurden über eine alternative Route gegenüber dem sequentiellen Herstellungsprozess der ersten Probenserie ($\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9875}\text{Sb}_{0,0125}$: Induktionsschmelzen, Kugelmahlen, Direktstromsintern) mittels mechanischen Legierens aus Elementen in

einer Hochenergie-Kugelmühle hergestellt. Dieses Material besitzt gegenüber der ersten Serie eine höhere Effektivität ($zT_{\max} = 1.4$), weist jedoch mit 450 °C eine um ca. 50 K niedrigere maximale Einsatztemperatur auf, was für Anwendungen an der Schubdüse entsprechend den vorliegenden Simulationsergebnissen jedoch keine Einschränkung bedeutet. 10 Proben aus Mg_2Sn wurden vor Beginn ihrer Temperatureinsparung innerhalb eines Vertikalofens bei 450 °C charakterisiert.

Die Proben besitzen eine hohe Mikrohomogenität und weisen im Rasterelektronenbild auf Längenskalen von mehreren $100\text{ }\mu\text{m}$ wiederholt dunkle Stellen auf. Durch Auswertung von Sekundärelektronenaufnahmen und aufgrund der beobachteten Intensitätsabnahme der EDX-Signale konnten diese dunklen Bereiche als Vertiefungen der Probenoberfläche identifiziert werden. Diese Vertiefungen resultieren vermutlich aus unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften Si-reicher und ärmerer Bereiche, welche bei der mechanischen Probenpräparation (Schleifen und Polieren) zu Ausplatzungen führen.

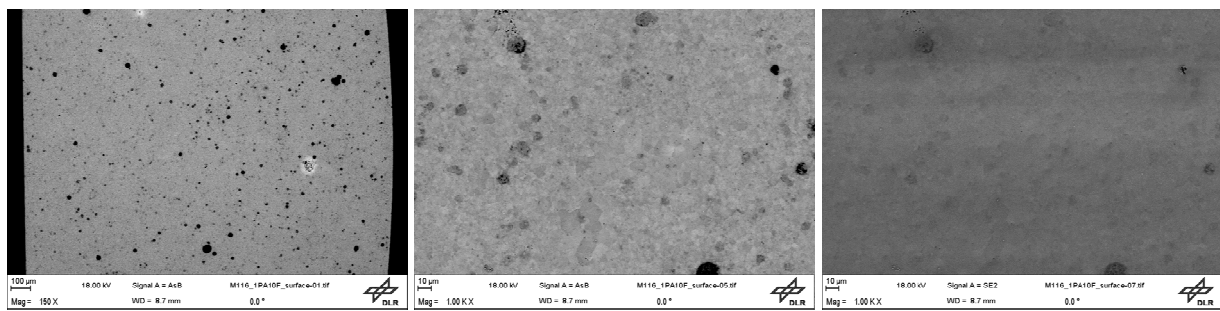


Abbildung 10: Rasterelektronenaufnahmen unterschiedlicher Vergrößerung (links, Mitte), sowie Sekundärelektronenbild (rechts) an einer Probe aus Mg_2Sn .

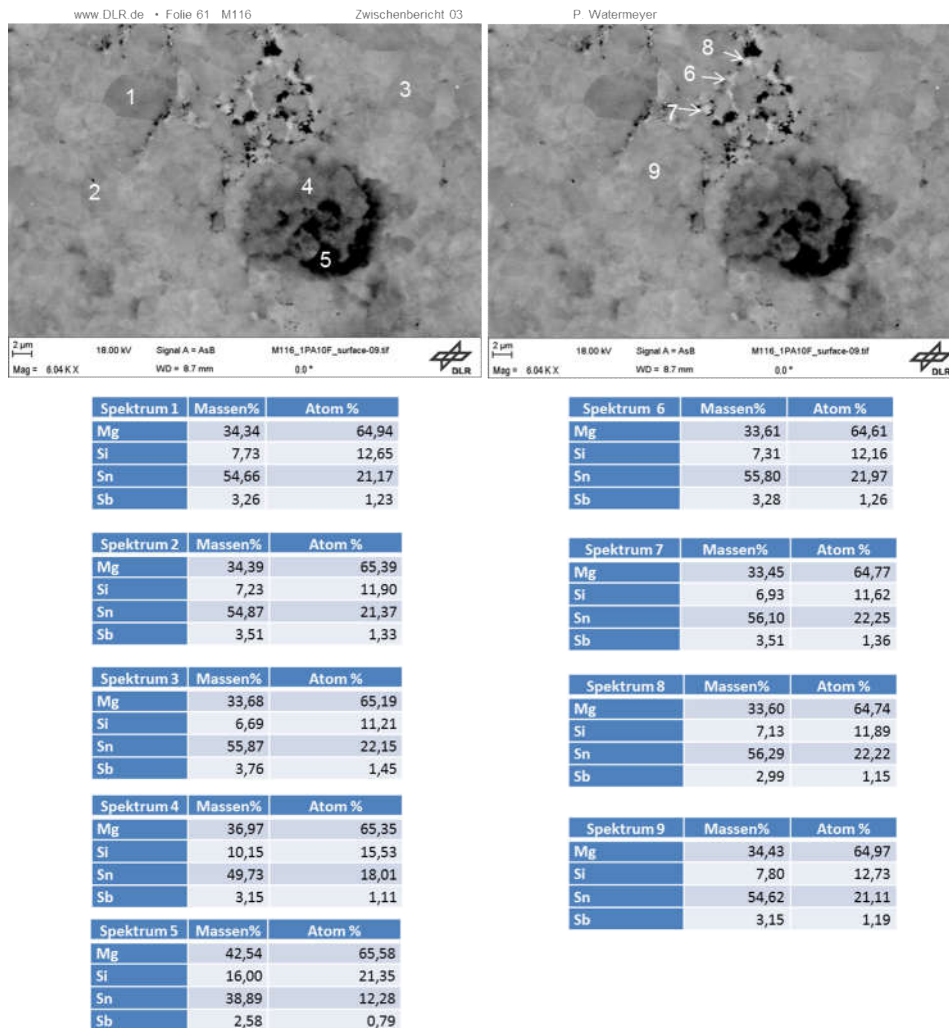


Abbildung 11: Rasterelektronenmikroskopische Detailaufnahmen sowie EDX-Elementaranalysen einer Mg_2Sn -Probe vor Beginn der Temperaturlagerung.

Die Auswertung der EDX-Untersuchungen belegen eine gute Makrohomogenität, sowie die Existenz einer zweiten Phase (mit höherem Si-Anteil) auf der Mikrometerskala. Diese Mikroinhomogenität könnte in einer Mischungslücke in $Mg_2(Si,Sn)$ System begründet sein, über dessen Existenz und Breite in der Community diskutiert wird [22]. Diese führen möglicherweise zu einer Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften auf Grund erhöhter Phononenstreuung. Dieser Effekt wurde in anderen Materialsystemen beobachtet [23] ist aber materialspezifisch.

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung wurde bei diesen Proben sowohl an der Probenoberfläche als auch im Inneren der kompaktierten Proben durchgeführt. Während an der Oberfläche im Mittel eine Korngröße von $4 \mu m - 4.8 \mu m$ ermittelt wurde, zeigen sich im Probeninnern signifikant niedrigere Korndurchmesser um $2.0 \mu m$.

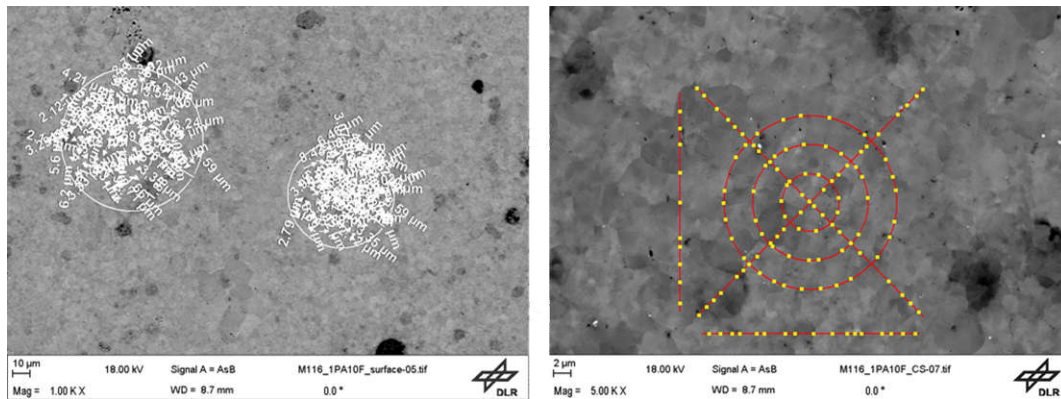


Abbildung 12: Bestimmung der Korngrößen an einer Mg_2Sn -Probe an der Oberfläche (links) und im Inneren der Probe (rechts).

Die Herstellung über den Prozess des Hochenergiekugelmahlens führt damit zu einer Reduktion der Korngrößen um etwa eine Größenordnung gegenüber der Route über Induktionsschmelzen. Mit Erhöhung der Dichte von Korngrenzen geht eine signifikante Abnahme der thermischen Leitfähigkeit einher, die neben positiven Effekten der Substitution des Si durch Sn auf die Bandstruktur (Leistungsfaktor) einen wesentlichen Anteil des Leistungszuwachses ausmacht.

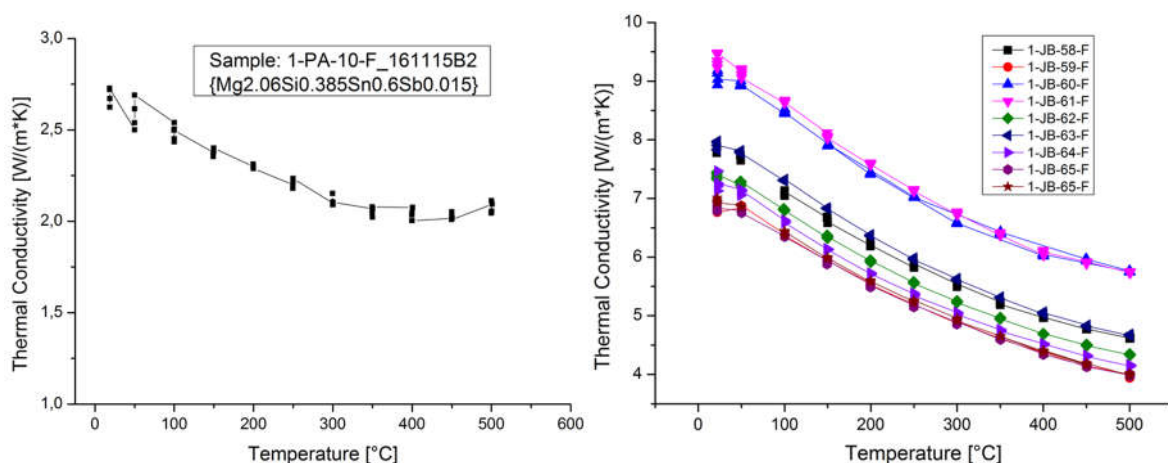


Abbildung 13: Vergleich der thermischen Leitfähigkeit von Mg_2Sn (links) und Mg_2Si (rechts).

Bei Transportgrößenmessungen konnten keine Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit oder des Seebeck-Koeffizienten innerhalb der ersten (durch die Messung bedingten) Temperaturzyklen festgestellt werden. Des Weiteren zeigt die Probenreihe eine sehr geringe Exemplarstreuung bzgl. beider Eigenschaftswerte. Gegenüber vorangegangenen Synthesen dieses Materials liegen der Seebeck-Koeffizient und die elektrische Leitfähigkeit hinsichtlich ihrer Absolutwerte im erwarteten Bereich. Es wurde während der ersten Messzyklen keine Hysterese beobachtet.

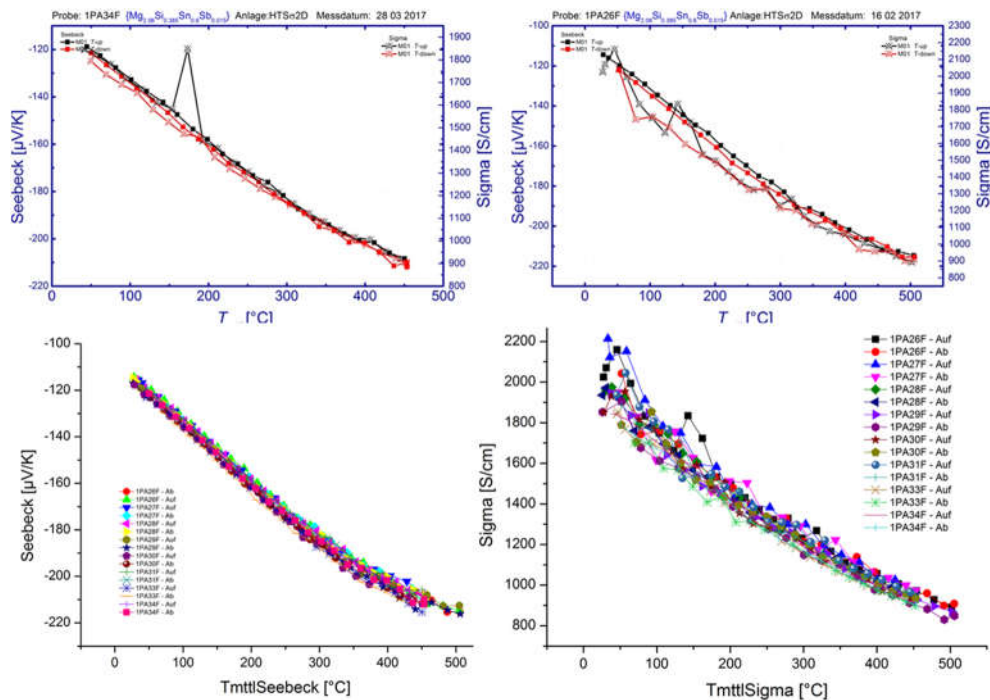


Abbildung 14: Messungen des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit an Mg_2Sn -Proben im Ausgangszustand vor der Temperatureislagerung. Darstellung der Ergebnisse der ersten Temperaturzyklisierung an zwei verschiedenen Proben (oben) sowie über die gesamte Probenreihe (unten).

Die Eigenschaften des Ausgangszustandes der Proben aus Mg_2Sn seien ergänzend durch Messkurven des Leistungsfaktors sowie der Gütezahl zT dargestellt. Innerhalb dieser Messserie wurde der Einfluss der Sintertemperatur auf die Leistungseigenschaften des Materials untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die thermoelektrische Gütezahl bei einer Sintertemperatur von 700°C maximiert werden kann.

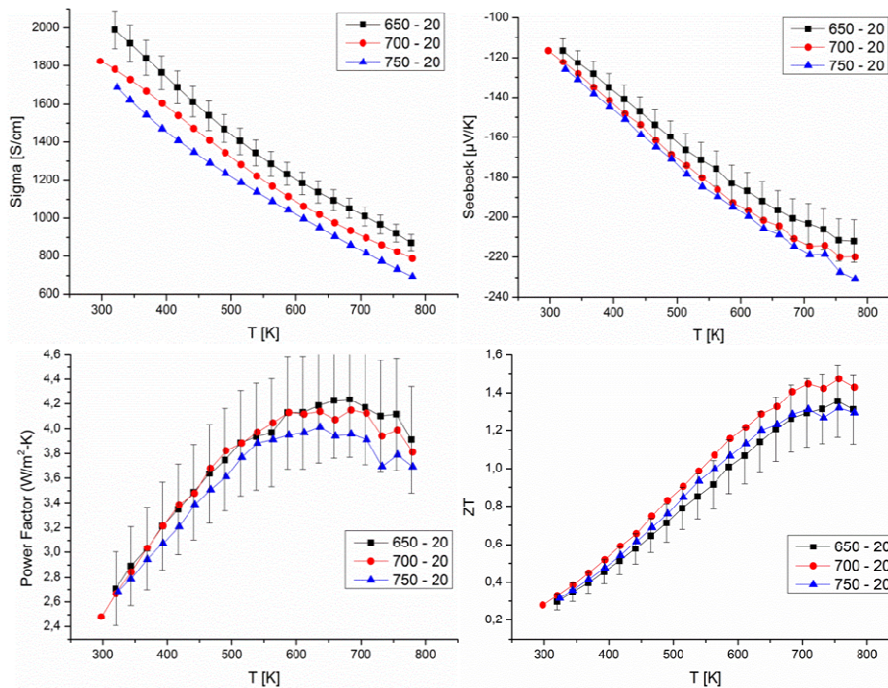


Abbildung 15: Messergebnisse an Mg_2Sn für verschiedene Sintertemperaturen. Elektrische Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizient (oben), Leistungsfaktor und Gütezahl (unten).

Die Proben wurden zur Auslagerung innerhalb von Quarzglasampullen verschlossen. Der Verschluss erfolgte für einen Teil der Proben unter Vakuum, während die restlichen Proben unter Argon verschlossen wurden. Unabhängig von der Atmosphäre während der Auslagerung zeigen

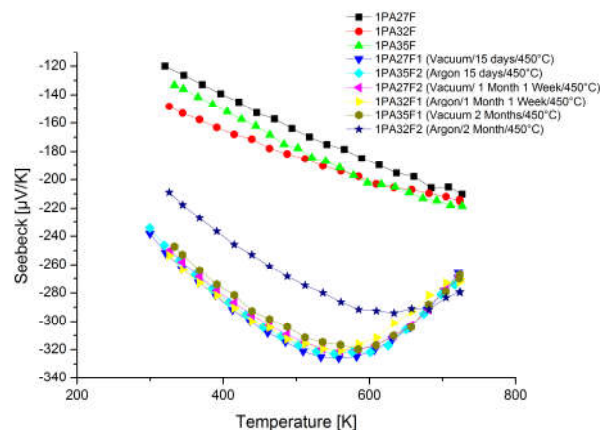


Abbildung 16: Änderung des Seebeck-Koeffizienten von Mg_2Sn nach unterschiedlichen Auslagerungszeiträumen unter Vakuum bzw. Argon im Vergleich zum Ausgangszustand (schwarze, rote, grüne Kurve).

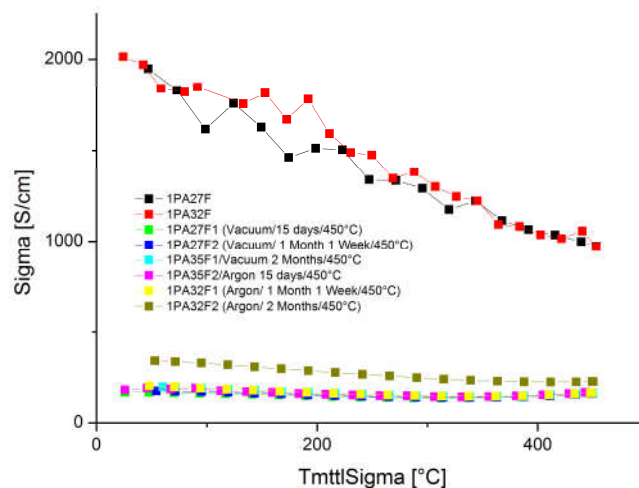


Abbildung 17: Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von Mg_2Sn nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten unter Argon bzw. Vakuum im Vergleich zum Ausgangszustand (schwarze, rote, grüne Kurve).

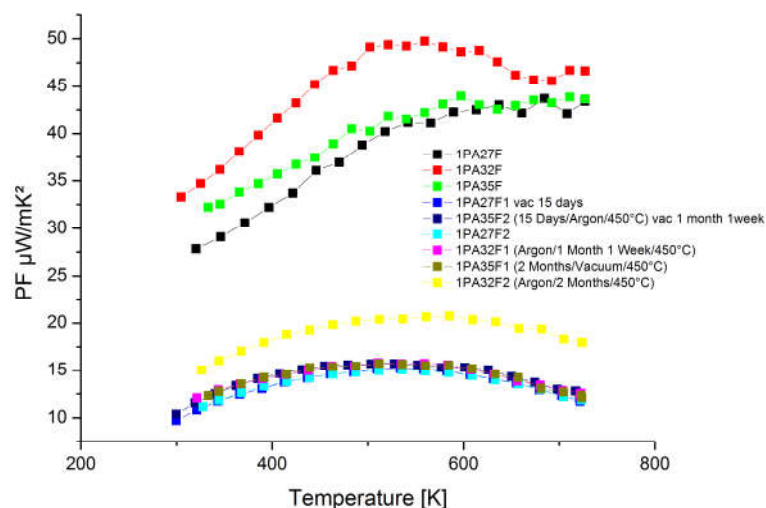
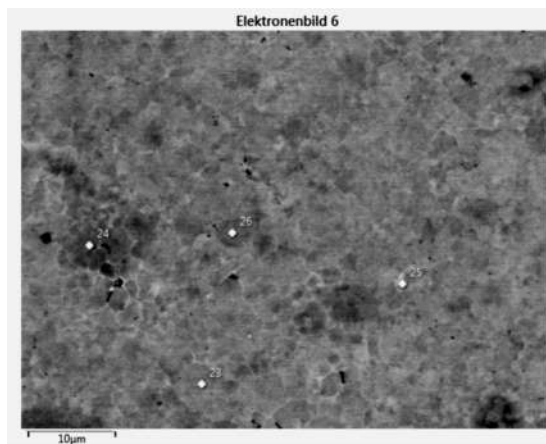


Abbildung 18: Änderung des Leistungsfaktors von Mg_2Sn nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten unter Argon bzw. Vakuum im Vergleich zum Ausgangszustand (schwarze, rote, grüne Kurve).

Die Messergebnisse zeigen eine massive Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit, sowie eine Zunahme des Seebeck-Koeffizienten und legen in Kombination des Absinkens der einsetzten intrinsischen Leitung den Schluss nahe, dass es zu einem signifikanten Ladungsträgerverlust während der Auslagerung gekommen ist. Insgesamt sinkt der Leistungsfaktor auf ca. 1/3 des ursprünglichen Wertes ab. Der Vergleich der Kurven nach einer Auslagerungszeit von 15 bzw. 37 Tagen zeigt zudem, dass es innerhalb dieses Zeitraums zu keiner weiteren Abnahme des Leistungsfaktors gekommen ist. Die Abweichung der Ergebnisse für Proben 1PA32F2, welche nach einer Auslagerung von 60 Tagen einen höheren Leistungsfaktor aufweist, muss weiter untersucht werden. Da es sich bei den

verschiedenen Proben der Kennung 1PA32F um Entnahmen aus einer kompaktierten Sinterprobe handelt, können Inhomogenitäten der Eigenschaftsverteilung ausgeschlossen werden.

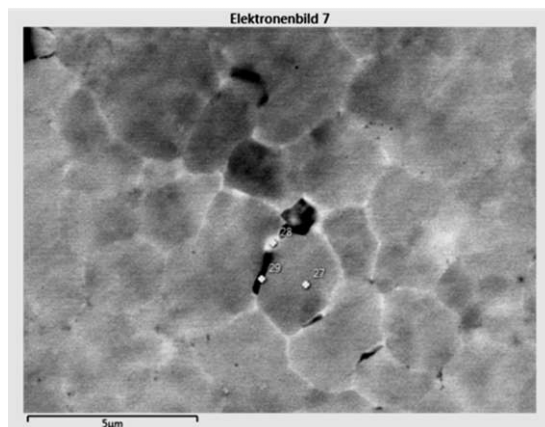


Spektrumname	Ergebnistyp			
	Spektrum 23	Spektrum 24	Spektrum 25	Spektrum 26
Mg	64.83	64.93	64.48	64.78
Si	12.42	14.46	12.23	13.64
Sn	22.13	19.96	22.58	20.99
Sb	0.62	0.65	0.72	0.59
Gesamt	100.00	100.00	100.00	100.00

Statistik	Mg	Si	Sn	Sb
Max	64.93	14.46	22.58	0.72
Min	64.48	12.23	19.96	0.59
Durchschnitt	64.75	13.19	21.41	0.65
Standardabweichung	0.19	1.06	1.18	0.05

Abbildung 19: 1PA27F1 (15 Tage Alterung unter Vakuum)

Spektrum 24 weist den höchsten Si-Gehalt und den geringsten Sn-Gehalt auf. Innerhalb der Spektren 26, 23 und Spektrum 25 sinkt der Si-Gehalt während die Konzentration von Sn steigt. Die Obwohl eine Systematik zu erkennen ist, sind die Unterschiede sehr klein, und liegen durchaus im Rahmen der Messunsicherheit. Gegenüber dem Ausgangszustand nimmt die Konzentration von Sb deutlich ab, was einen Ladungsträgerverlust angesichts der abnehmenden elektrischen Leitfähigkeit untermauert. Weitere Untersuchungen, wurden mit höherer Vergrößerung gemacht.



Spektrumname	Ergebnistyp		
	Spektrum 27	Spektrum 28	Spektrum 29
Mg	64.28	61.63	55.21
Si	13.04	16.02	25.34
Sn	21.83	21.62	18.82
Sb	0.85	0.73	0.63
Gesamt	100.00	100.00	100.00

Abbildung 20: 1PA27F1 (15 Tage Alterung unter Vakuum)

Der Sn-Gehalt in den dunklen Bereichen (Spektrum 29) ist geringer als in den hellen, wohingegen der Silizium-Gehalt höher ist. Dass der Bereich dunkler erscheint, ist hier nicht auf die chemische Zusammensetzung zurückzuführen. Ein Anzeichen für eine Vertiefung gibt es nicht. Spektrum 28 gibt angesichts der begrenzten örtlichen Auflösung keinen repräsentativen einen Eindruck über die Zusammensetzung innerhalb der Korn Grenzen. Die Phase weist nur geringe Unterschiede zum üblichen

Grauton (Spektrum 27) auf. In den drei gemessenen Phasen ist ein Gehaltsunterschied von Silizium und Magnesium zu beobachten. Der Sb-Gehalt nimmt von Spektrum 27 bis 29 um 0,1 Atom% ab. Sollte der Verlustmechanismus mit einer Abwanderung des Sb zu den Korngrenzen initiiert werden und von da aus Sb verdampfen, so müsste der Sb-Gehalt dort höher sein. Die Ergebnisse des sind angesichts einer Korngrenzenbreite von ca. <10 nm und der limitierten Auflösung des SEM/EDX (1-2µm) nicht aussagekräftig.

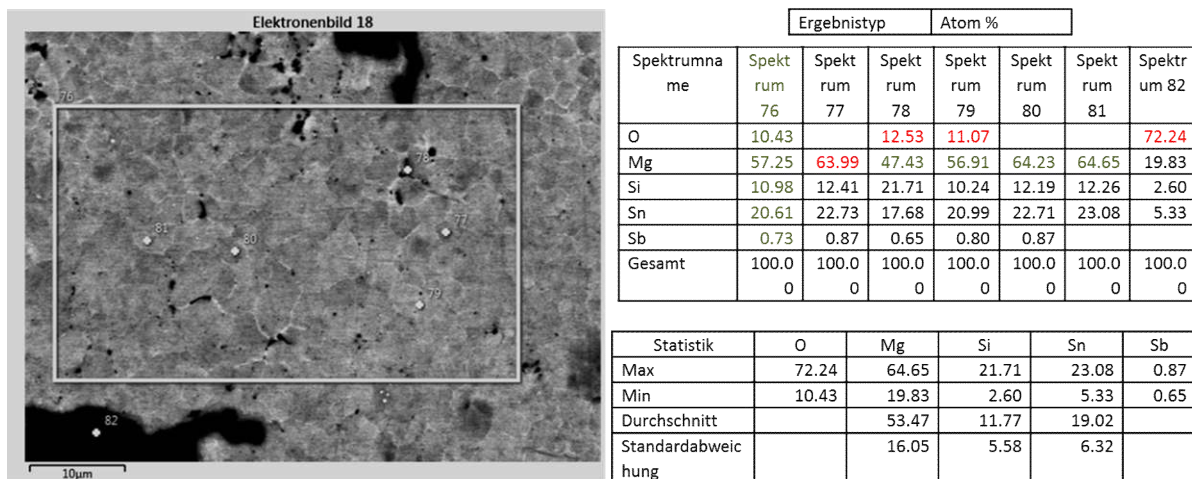


Abbildung 21: 1PA27F2 (37 Tage Alterung unter Vakuum)

Die dunklen Bereiche nach 37 Tagen Alterung in 1PA27F2 sind sauerstoffreich (Spektrum 78, 79 und 82). Besonders signifikant ist dies in Spektrum 82 zu beobachten, in dem auch Sb nicht nachzuweisen ist. Trotz dessen, dass die Genauigkeit der Sauerstoff-Detektion aufgrund seiner geringen Ordnungszahl von höheren Unsicherheiten überlagert ist, ist der Sauerstoffgehalt signifikant. In der Probe 1PA27F1 wurde kein Sauerstoff ermittelt. Beide Proben (1PA27F1,F2) wurden jedoch der gleichen kompaktierten Sinterprobe entnommen. Prinzipiell ist es möglich, dass MgO gebildet wird, jedoch läge der Sauerstoffgehalt selbst für pures MgO bei 50%. Der Wert von 72% in Spektrum 82 kann daher ebenso wie die Quelle des Sauerstoffs erklärt werden.

SEM-Untersuchungen an den unter Ar ausgelagerten Proben erbrachten keine weiteren Erkenntnisse. Da auch in diesen Proben Sauerstoff detektiert wurde, ist die gegenwärtige wenn auch aus labortechnischer Sicht unwahrscheinliche Hypothese, dass es sich um Präparationsartefakte oder Reaktionsprodukte infolge undichter Ampullen handeln könnte. Die Mikrostrukturuntersuchungen ergaben eine in etwa gleichbleibende Korngrößenverteilung im Laufe der Auslagerung.

Insgesamt zeigen die Alterungsuntersuchungen nur eine insignifikante Phasenseparation der Mg₂SiSn-Matrix, was in erster Linie für die Stabilität des Grundmaterials und damit eine Anwendbarkeit in dem betrachteten Temperatur-

bereich spricht. Elementares Si oder Sn wurde nicht vorgefunden, was als Indikator eines Mg-Verlustes interpretiert werden könnte. Aus gegenwärtiger Sicht erscheint der Verlust von Sb als wahrscheinlichste Ursache für die beobachtete Änderung der thermoelektrischen Transportgrößen. Genauere Untersuchungen unter Ausnutzung einer besseren Auflösung (TEM) sollten in zukünftigen Studien dazu eingesetzt werden, die Rolle der Korngrenzen beim Transport von Sb zu klären. Alternativ hierzu sollten auch andere Dotierstoffe (Al, Bi) mit dem Ziel einer verbesserten Stabilität untersucht werden.

Abschließend soll alternativ noch auf jüngere Ergebnisse zur Erhöhung der Funktionsstabilität bei Mg_2Si und Mg_2Sn hingewiesen werden. In der Arbeit von Park et. al [24] wurde die Möglichkeit untersucht, durch keramische Beschichtungen auf thermoelektrischen Schenkeln aus Mg_2Si die Abdampfung zu unterdrücken. Bei Auslagerungsexperimenten von bis $600^\circ C$ versagten Schichten aus Al_2O_3 , Y_2O_3 und SDC (Samarium dotiertes Cer). Positive Ergebnisse konnten für YSZ (Y_2O_3 -teilstabilisiertes ZrO_2) gezeigt werden. Die Schichten besitzen eine gute Haftung und wiesen selbst bei Temperaturen von bis $700^\circ C$ eine geschlossene Deckschicht auf dem Mg_2Si auf.

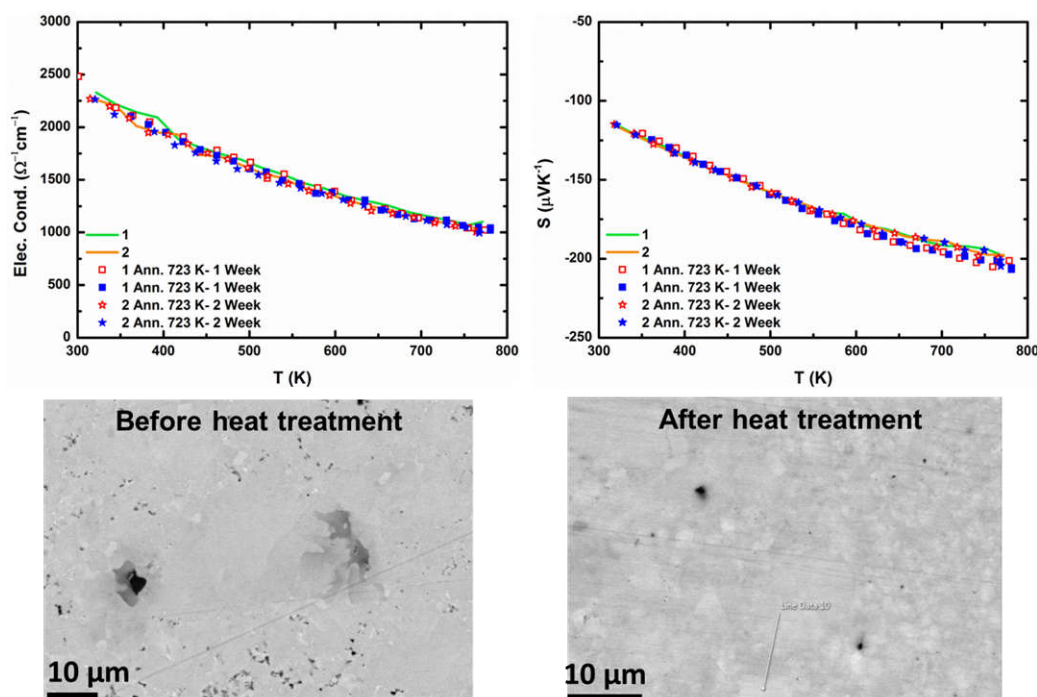


Abbildung 22: Ergebnisse einer Alterungstudie an Mg_2Sn unter Argon bei Beschichtung des thermoelektrischen Materials mit Bornitrid. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit (oben links) und des Seebeck-Koeffizienten (oben rechts) mit Vergleich der Mikrostruktur (Reihe unten).

Abschließend wurden im Projekt Untersuchungen zum Alterungsverhalten von beschichtetem Mg_2Sn durchgeführt. Hierbei wurde Bornitrid (BN) in Form einer

Suspension auf die Schenkel aufgetragen. Die Proben wurden insgesamt über 2 Wochen bei Temperaturen von bis zu 450°C unter Ar ausgelagert. Wie die obigen Abbildung zeigt, weisen die beschichteten Proben weder nach einer Woche, noch nach zwei Wochen Änderungen ihrer Transporteigenschaften auf (Variation innerhalb des Unsicherheitsbudgets der Messanlage < 5%). Auf Auswertungen der Mikrostruktur ergaben ebenfalls keine Anzeichen einer Alterung. Damit steht neben der Modifikation des Herstellungsprozesses zur Stabilisierung der Sb-Diffusion, und der Änderung des Dotierstoffes ein dritter Ansatz zur Stabilisierung der Funktionseigenschaften von optimiertem Mg₂Sn zur Verfügung. Aus Sicht der Anwendung an der Schubdüse ist insbesondere die direkte Beschichtung innerhalb eines Dip-Pozesses sehr attraktiv, da sie generell sehr kostengünstig umzusetzen ist, jedoch auch die Möglichkeit eröffnet, TEG unter Verzicht einer Kapselung und damit ohne Zusatzgewicht an der Schubdüse zu installieren. Untersuchungen zum Alterungsverhalten der Deckschichten (Haftung, Dichtigkeit) und den effektiven Auswirkungen auf die Funktionseigenschaften von Mg₂Sn sollten daher zukünftig verfolgt werden.

6.2 Simulationen zur Auslegung des TE Generator

In diesem Arbeitspaket wurde der Aufbau eines thermoelektrischen Generators (TEG) an der Schubdüse für die in AP2 ermittelten Randbedingungen der Flugphase „Cruise“ ausgelegt und optimiert. Die Auslegung wurde durch analytische 1D-Berechnungen eines Doppelschenkels auf Grundlage konstanter Materialeigenschaften durchgeführt und zu Beginn der Arbeiten anhand temperaturabhängiger 3D-Simulationen unter ANSYS überprüft. Beginnend mit gemessenen Materialeigenschaften (el. und th. Leitfähigkeit, Seebeck-Koeffizient) von Skutteruditproben verschiedenen Leitungstyps wurde in einem zweiten Schritt ein virtuelles Material (HPVM – high performance virtual material) durch Verschiebung der ursprünglichen Eigenschaftsverläufe im Temperaturbereich der Applikationsrandbedingungen den folgenden Simulationen zugrunde gelegt. Einflüsse von Schenkellängen, Kontaktwiderständen sowie der Auslegung einzelner Bestandteile des TEG-Aufbaus (Brücken, Isolation, Kapsel) auf die Leistungsdaten wurden für die Flugphase „Cruise“ ermittelt. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden Anpassungen des Aufbaus mit dem Ziel der Gewichtsoptimierung und Steigerung der spezifischen gewichtsbezogenen Leistungsdichte des TEG durchgeführt. Leistungsdaten des Doppelschenkels wurden unter Berücksichtigung mechanischer Dichten und unter Beibehaltung der Transporteigenschaften des HPVM für den angenommenen Einsatz Mg₂Si-basierter Thermoelektrika bestimmt. Ausgehend von Betriebsgrößen des Doppelschenkels wurden Leistungsdaten für TEG-Module mit einer Grundfläche von 60x60 mm² bestimmt und unter Berücksichtigung der gegebenen Integrationsbedingungen auf das gesamte TEG-System der Schubdüse rechnerisch aufskaliert. Ausgangsleistungen sowie Energiemengen des für die Flugphase „Cruise“ optimierten TEG wurden für alle

Phasen entlang der Referenzmission aus AP1 bestimmt. Die Erfüllung der Anforderungen an die gewichtsspezifische Leistungsdichte des TEG kann unter Berücksichtigung des negativen Einflusses der konvektiven Wärmewiderstände auf die nutzbare Temperaturdifferenz mit einer klassischen Auslegung des Doppelschenkeldesigns nicht erfüllt werden. Rechnungen zeigten, dass für Auslegungen mit hohem Füllgrad der thermoelektrischen Doppelschenkel ($\sim 25\%$) weder eine realistische Verbesserung des thermischen Transportsystems noch eine Steigerung der thermoelektrischen Effektivität die systemseitigen Anforderungen hinsichtlich der Leistungsdichte erfüllbar sind. Das Design des thermoelektrischen Moduls wurde daraufhin für niedrigere Füllgrade optimiert. Abschließende Rechnungen im Parameterfeld der Wärmeübergangskoeffizienten beider Strömungen und des Füllgrades belegen, dass die Anforderungen durch Designanpassungen für geringe Füllgrade $< 10\%$ erreicht werden können.

6.2.1 Modelle und Schenkelanpassung

Kernobjekt der Simulationen, die am DLR (Institut für Werkstoff-Forschung) durchgeführt wurden, ist das thermoelektrische Modul (TEM). Die durchgeführten Untersuchungen erfolgten in der Auslegungsphase an der Basiseinheit eines solchen TEM, den Halbleiterschenkeln (p-Typ oder n-Typ) bzw. einem Doppelschenkel (p-n-Thermopaar) bestehend aus jeweils einem p-Typ- und n-Typ-Element. Die beiden Elemente sind elektrisch über metallische Brückenelemente in Reihe geschaltet. Die Metallbrücken müssen zur Vermeidung elektrischer Kurzschlüsse mittels meist keramischer Deckschichten an den Außenflächen elektrisch isoliert werden. Thermisch sind die beiden Elemente parallel angeordnet. So ergibt sich das klassische Design eines TE Doppelschenkels in Π -Form, siehe folgende Abbildung.

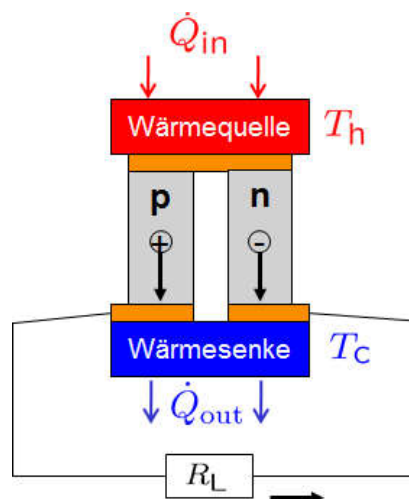


Abbildung 23: Klassisches Design eines thermoelektrischen Doppelschenkels (hier in Funktion eines thermoelektrischen Generators). Hierbei bezeichnen Q_{in} , Q_{out} , T_h , T_c den eintretenden bzw. austretenden Wärmestrom, die Heiseiten- und Kaltseitentemperatur. R_L repräsentiert die externe elektrische Last des

Doppelschenkels, wobei p und n die jeweils unterschiedlichen Polaritäten der Halbleiterschlenkel beschreiben.

Materialeigenschaften wurden aus Messungen an Skutteruditmaterialien ermittelt und innerhalb erster Simulationen den Modellen zugrunde gelegt (siehe Abbildung 24). Für die Performance-Rechnungen werden im CPM-Modell [25] („Constant properties material“) konstante Materialdaten (Seebeck-Koeffizient, elektrische und thermische Leitfähigkeit) unabhängig von der Temperatur (physikalische Homogenität) und unabhängig von der Position in der Probe (chemische Homogenität) angenommen. Die Zulässigkeit einer Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit wurde in Untersuchungen anhand resultierender Abweichungen durch Ergebnisvergleich mit effektiven Eigenschaften aus 3D-Simulationen auf Grundlage temperaturabhängiger Materialdaten in einem zunächst auf Abschätzungen basierenden Temperaturbereich ($T_c = 343.15$ K und $T_h = 743.15$ K) verglichen. Im Ergebnis zeigte sich, dass bei Verwendung des Temperaturmittels geringe Abweichungen um ca. 1% zwischen den CPM-Rechnungen und den exakten Lösungen der temperaturabhängigen 3D-Simulationen erwartet werden können (siehe DLR Zwischenbericht Nr. 1).

Um ein Optimum für das System zu erreichen, müssen die geometrischen Verhältnisse (das Aspektverhältnis der TE-Elemente) so angepasst werden, dass für beide Elemente die jeweiligen optimalen Stromdichten bei gleichem Strom vorliegen. Aufgrund der niedrigeren Leitfähigkeit des p-Elements muss dessen Querschnittsfläche um 65-70% größer sein als die des n-Elements, wodurch der maximale Wirkungsgrad im Vergleich zum Fall mit gleichen Querschnitten um ca. 0,5 Prozentpunkte gesteigert werden kann. Um die Leistungsabgabe zu maximieren, weisen die Berechnungsergebnisse eine um ca. 20% größere Querschnittsfläche für das p-Element aus. Unter den betrachteten Bedingungen lässt sich auf diese Weise die Leistungsabgabe des Doppelschenkels zwischen 4.3 mW und 4.5 mW steigern, was einer Steigerung um ca. 10% entspricht. Aufgrund der verhältnismäßig größeren Zunahme der Grundfläche des Doppelschenkels sinkt die flächenbezogene Leistungsdichte des Doppelschenkels damit insgesamt um annähernd 10% ab.

Die Maxima der Performancewerte des Skutteruditmaterials liegen in einem Bereich, der über dem eigentlichen Temperaturbereich des Anwendungsfalls liegt. Um das (theoretische) Potenzial im Anwendungsfall abzuschätzen, wurde aus diesem Grund ein virtuelles Material (VM) betrachtet, dessen Temperaturabhängigkeiten auf den gemessenen Daten basieren, wobei jedoch die Stelle des Maximums verschoben wurde. Die Maxima der realen thermoelektrischen Gütezahl ZT des Skutteruditmaterials liegen für das p-Material bei $T = 680$ K ($ZT_{\max} = 0.73$) und für das n-Material bei $T = 686$ K ($ZT_{\max} = 0.91$). Für den Anwendungsfall sind für die Heißeite $T_h = 601$ K (= 327.85 °C) und für die Kaltseite $T_c = 226$ K (= -52.85 °C) als eingrenzendes Temperaturintervall bestimmt worden (Oberflächentemperaturen

Schubdüse). Damit verbunden sind eine Temperaturdifferenz von $\Delta T = 375$ K und eine Mitteltemperatur (welche prinzipiell in die Berechnung der TE Gütezahl eingeht) von $T_m = 413.15$ K. Diese Temperatur ist deutlich kleiner als die Temperaturen, bei denen die Materialeistungswerte maximal sind, deshalb wurden zunächst alle Temperaturkurven um 267 K zu niedrigeren Werten hin verschoben. Bei der Verschiebung des Leistungsfaktors bleibt der Maximalwert unverändert, während die dimensionslose TE Gütezahl von der Mitteltemperatur abhängt und dadurch die Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen zu einer Erniedrigung des Maximalwertes führt, obwohl die Maxima der Einzelwerte der Materialeigenschaften konstant bleiben. Deshalb wurde neben der reinen Verschiebung der Lage der Maxima auch eine Erhöhung der Maximalwerte angenommen und somit ein weiteres virtuelles Material „erzeugt“ (high performance virtual material – HPVM), bei welchem der Leistungsfaktor erhöht wird. Seebeck-Koeffizient und elektrische Leitfähigkeit wurden dabei gleichermaßen erhöht (um 39 %). Der Leistungsfaktor ist dann im Maximum 2.69-mal so groß im Vergleich zu dem Wert ohne eine Erhöhung der Maximalwerte. Die resultierenden Absolutwerte beider Einzelgrößen (Seebeck-Koeffizient / el. Leitfähigkeit) liegen jedoch bereits aus heutiger Sicht in einem für Thermoelektrika im Allgemeinen und speziell für Skutterudite in einem typischen Bereich. Für die Wärmeleitfähigkeit wurde nur eine Verschiebung der Kurven zu niedrigeren Temperaturen angenommen und die Maximalwerte belassen, da eine weitere Reduktion dieser Eigenschaft für das bereits gefüllte Skutteruditmaterial auch langfristig nicht zu erwarten ist. Dieses Vorgehen verfolgt den Ansatz einer Bewertung der thermoelektrischen Leistungsfähigkeit innerhalb des evolutionär weiterentwickelten Referenztriebwerks, wie sie aufgrund verbesserter Materialeigenschaften bei einer geplanten Einführung dieser Technologie 2030 erwartet werden kann. In der folgenden Abbildung sind die Verschiebungen (Ausgangskurven, VM, HVPM) vergleichend dargestellt gemeinsam mit den resultierenden Temperaturmittelwerten des HPVM im betrachteten Temperaturintervall zwischen $T_h = 601$ K und $T_c = 226$ K.

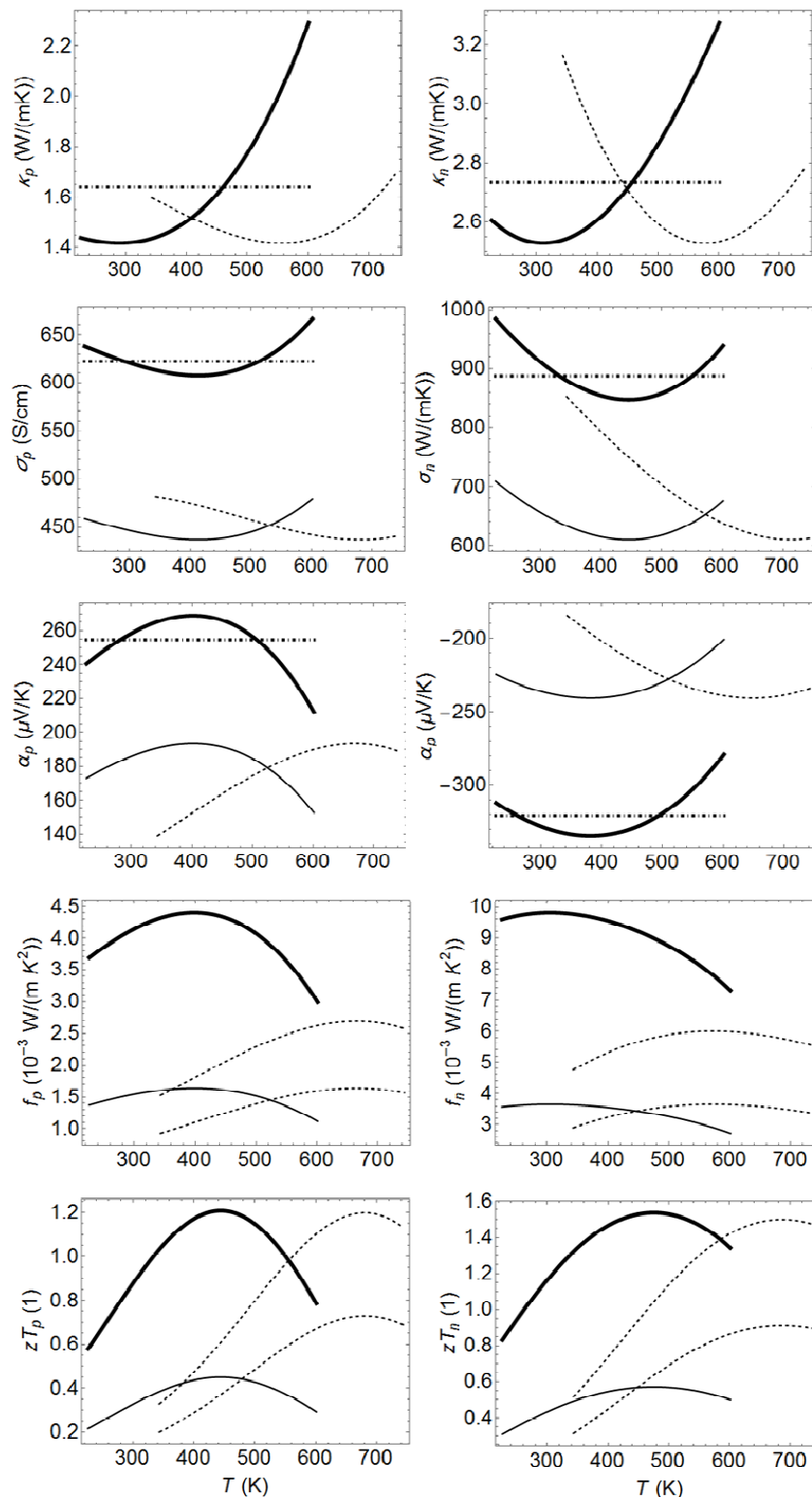


Abbildung 24: Materialdaten des p-Typ (links) und n-Typ (rechts) HPVM (durchgezogene, fette Linie) in Vergleich zum VM (durchgezogene Linie) und den ursprünglichen Verläufen des Skutteruditmaterials (gestrichelte Linie). Von oben nach unten: th. Leitfähigkeit, el. Leitfähigkeit, Seebeck-Koeffizient, Leistungsfaktor, Gütezahl. Waagrecht verlaufende gestrichelte Linien entsprechen Temperaturmittelwerten innerhalb des eingrenzenden Temperaturbereichs zwischen $T_h = 601$ K und $T_c = 226$ K.

6.2.2 Simulation des Doppelschenkels

Simulationen der Leistungswerte eines Doppelschenkels sowie konstruktive Einflüsse auf die Performance wurden auf Basis des HPVM durchgeführt. In einem ersten Schritt wurden Ergebnisse der 1D-CPM Rechnungen mit Ergebnissen von 3D-Modellierungen mit temperaturabhängigen Materialdaten verglichen (siehe DLR Zwischenbericht 2).

Beim Schritt von der Simulation einzelner Schenkel zu einem Doppelschenkel zeigen die Wärmeflüsse auf der Heiß- und Kaltseite bei konstant angenommen Randtemperaturen eine räumliche Verteilung, d.h. der Wärmefluss ist über die Flächen gesehen nicht konstant und muss deshalb gemittelt werden, siehe folgende Abbildung.

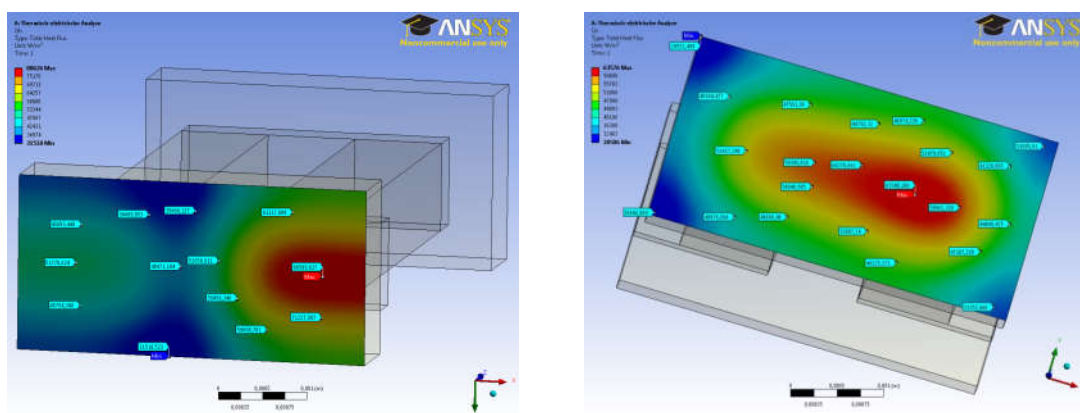


Abbildung 25: Exemplarische Darstellung der Wärmeflussverteilung an der Heißseite (links) und Kaltseite (rechts) eines Doppelschenkels.

Diesbezüglich werden die diskreten Daten (Betrag des Wärmeflussvektors an den Knotenpunkten der Randflächen) interpoliert, so dass man eine kontinuierliche Funktion erhält, die weiterführend integriert wird, um den Wärmestrom über die Flächen zu berechnen (siehe DLR Zwischenbericht 2).

Ausgehend von den Materialeigenschaften der einzelnen Schenkelmaterialien lassen sich analytische Eigenschaftsbeziehungen zu den Betriebskennzahlen des aus den Einzelmaterialien zusammengesetzten Doppelschenkels herleiten, welche unter Berücksichtigung der Gesamtzahl N der Doppelschenkel auf das gesamte TEM hochgerechnet werden können (siehe DLR Zwischenbericht 1).

6.2.3 Einfluss von Komponenten des TEG-Aufbaus auf Performance

In einem thermoelektrischen Modul sind neben den aktiven, funktionalisierten Halbleiterelementen weitere Bauteile verarbeitet. So müssen die einzelnen Elemente, die elektrisch in Serie geschaltet sind, über Metallbrücken verbunden werden. Über das ganze Ensemble wird dann meist noch eine Isolationsschicht platziert und häufig wird das Modul auch noch eingekapselt. Jede einzelne Schicht

hat auch ohne das Einbeziehen von elektrischen bzw. thermischen Kontaktwiderständen einen Einfluss auf die Feldverteilungen (skalares Temperaturfeld, elektrisches Vektorfeld). Die durchgeführten Rechnungen erfolgten mit der FEM-Software ANSYS sowohl mit konstant angenommen Materialeigenschaften, wobei der jeweilige über den Temperaturbereich gemittelte Materialwert benutzt wurde als auch die konkreten Temperaturabhängigkeiten. Betrachtet wurden dabei:

- die einzelnen Elemente aus p-dotierten bzw. n-dotierten Halbleitermaterialien,
- pn-Doppelschenkel mit aus Kupfer bestehenden Metallbrücken,
- pn-Doppelschenkel mit Kupfer-Metallbrücken und einer aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) bestehenden Isolationsdeckschicht,
- pn-Doppelschenkel mit Kupfer-Metallbrücken, Isolationsdeckschicht und einer Füllung (zwischen den Elementen) bestehend aus Aerogelen,
- pn-Doppelschenkel mit Kupfer-Metallbrücken, Isolationsdeckschicht, Füllung und Schicht aus Inconel, die die ankoppelnde Wärmetauseroberfläche darstellt.
- pn-Doppelschenkel mit Kupfer-Metallbrücken, Isolationsschicht, Füllung und einer außen komplett schließenden Inconelschicht, die die Kapselung des TEG darstellt.

Die folgende Abbildung zeigt das 3D-Modell des simulierten Doppelschenkels mit Angabe der geometrischen Auslegung.

Größe	Einheit	Design
Schenkellänge	mm	5
Querschnittsfläche - Schenkel	mm ²	1
Schenkelabstand	mm	1
Stärke cu-Brücken	mm	0.4
Dicke der AlN-Isolationsschicht	mm	0.8
Dicke beider Inconel-Schichten	mm	2 x 1 mm
Stärke Kapselwandung	mm	1

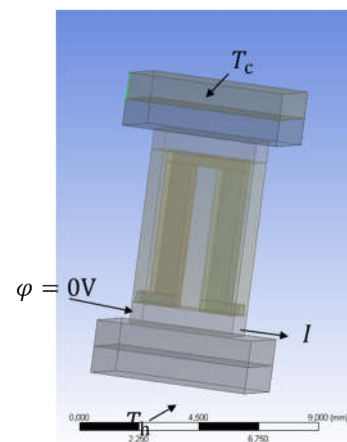


Abbildung 26: 3D-Modell des Doppelschenkels mit 5 mm Schenkellänge sowie Angabe der geometrischen Auslegung der verschiedenen Einzelbestandteile.

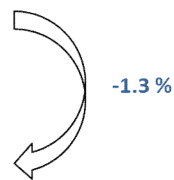
Die Rechnung für einen kontaktierten Doppelschenkel, bei welchen für die Halbleiterelemente temperaturabhängige Materialdaten verwendet wurden, ergab für die maximale Leistung $P_{\max} = 64.06 \text{ mW}$. Im nächsten Schritt wurde noch eine Isolationsdeckschicht mit einbezogen, um elektrische Kurzschlüsse an den Kopplungsflächen der externen Wärmetauscher zu verhindern. Für die innerhalb dieses Berichtszeitraums berücksichtigte Isolationsdeckschicht wurde aufgrund ihrer hohen thermischen Leitfähigkeit Aluminiumnitrid (AlN) als mögliches Material in der Simulation verwendet, wobei auch hier die Materialdaten als von der Temperatur

unabhängig angesehen wurden, d.h. $\kappa = 170 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\rho = 10^{14} \text{ }\Omega\text{cm}$, $S = 10^{-9} \text{ }\mu\text{VK}^{-1}$. Die Dicke dieser Schicht wurde auf 0.8 mm festgelegt. Die maximale Leistung, die für diese Konfiguration bestimmt wurde, ist $P_{\text{max}} = 63.75 \text{ mW}$. Damit reduziert sich aufgrund der niedrigeren Temperaturdifferenz an den Elementen die zu erwartende maximale Ausgangsleistung um 0.48 %. Zusätzlich wurde der Einfluss eines Füllmaterials untersucht, welches eine mechanische Stützwirkung für die Schenkel bietet, jedoch idealerweise keinen thermischen Nebenschluss bildet, weshalb ein solches Material gleichzeitig eine möglichst niedrige thermischen Leitfähigkeit aufweisen muss. Als solches wird u.a. ein Aerogel in Betracht gezogen, das mit folgenden temperaturunabhängigen Materialdaten in die Simulation eingeflossen ist: $\kappa = 0.03 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\rho = 10^{19} \text{ }\Omega\text{cm}$, $S = 10^{-14} \text{ }\mu\text{VK}^{-1}$. Unter dem Einfluss dieses Füllmaterials berechnet man $P_{\text{max}} = 63.66 \text{ mW}$. Durch den schwachen thermischen Nebenschluss reduziert sich die maximale Ausgangsleistung damit gegenüber dem keramisch gedeckten Doppelschenkel nochmals um 0.14 %.

Tabelle 7: Darstellung der Materialkennwerte einzelner Schichten/Bauelemente des TEG-Aufbaus und zugehörige Leistungsabnahmen bei Berücksichtigung der jeweils korrespondierenden Effekte auf die Feldverteilungen. Die absoluten Leistungsangaben sind um die zusätzliche Abnahme [%] durch die jeweilige Schicht ergänzt.

Schicht	$\kappa \left(\frac{\text{W}}{\text{m K}} \right)$	$\rho \left(\Omega \cdot \text{cm} \right)$	$\alpha \left(\frac{\mu\text{V}}{\text{K}} \right)$
Kupfer (Brücke)	400	$1,7 \cdot 10^{-6}$	6,5
AlN (Isolation)	170	10^{14}	10^{-8}
Aerogel (Füllung)	0,03	10^{18}	10^{-14}
Inconel (Schubdüse)	11	$1,7 \cdot 10^{-5}$	-

Schicht	Schichtdicke (mm)	P_{max} (mW)
Kupfer (Brücke)	0,4	64,06
AlN (Isolation)	0,8	-0.48 % 63,75
Aerogel (Füllung)	-	63,66 -0.14 %
Inconel (Schubdüse)	1,0	-0.67 % 63,23



Abschließend wurde noch zusätzlich eine 1 mm dicke Inconelschicht in die Simulation einbezogen, welche das an die Kopplungsschicht der TEG anschließende Schubdüsenmaterial repräsentiert. Hier ergibt sich für die maximale Leistung des Doppelschenkels ein Wert von $P_{\text{max}} = 63.23 \text{ mW}$, was einer weiteren Leistungsabnahme gegenüber dem gefüllten und keramisch gedeckten Doppelschenkel von 0.67 % entspricht.

Insgesamt ergibt sich bezogen auf den ursprünglich angenommenen idealen Fall (Elemente plus Kupferbrücken) eine Gesamtreduktion der Ausgangsleistung von ca. 1.3%, die sich auf die einzelnen Baugruppen und korrespondierenden Effekte wie in obiger Tabelle dargestellt aufteilt.

Aufgrund hoher Temperaturen ist je nach eingesetztem Material ein Oxidationsschutz für die thermoelektrischen Schenkel erforderlich, welcher entweder über geeignete Schichten an den Schenkelaußenflächen oder eine Einhausung (Kapsel) des gesamten TEG-Aufbaus zu realisieren ist. Letzteres wurde bereits in einigen Arbeiten für prototypische TEG demonstriert, wobei in vielen Fällen hermetisch geschlossene Kapseln mit Intergasen gefüllt wurden, um durch den resultierenden Gegendruck gleichzeitig eine reduzierte Sublimation der TE-Materialien zu erzielen. Innerhalb des AP wurden Rechnungen zum Einfluss einer Kapsel auf die Leistungswerte des TEG durchgeführt, der sich hauptsächlich durch die Abnahme der Temperaturdifferenz bedingt durch den thermischen Bypass darstellt.

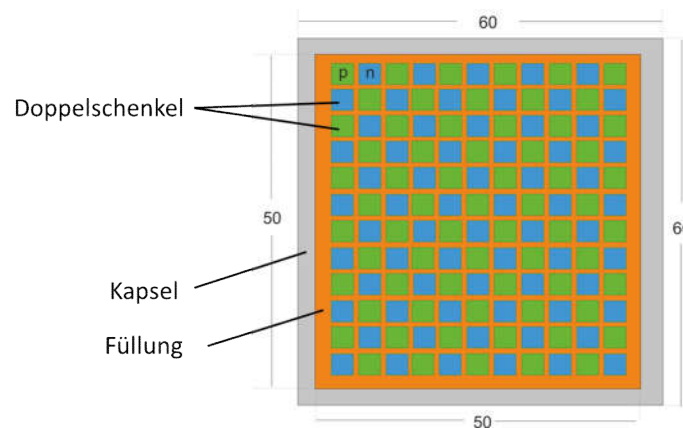


Abbildung 27: Schematische Draufsicht des gekapselten TEG mit einer Gesamtfläche von 60x60 mm².

Der Einfluss wurde zunächst für einen Doppelschenkel simuliert. Bedingt durch den parasitären Temperaturabfall und den thermischen Bypass sinken sowohl Ausgangsleistung als auf Wirkungsgrad des Doppelschenkels stark ab (siehe DLR Zwischenbericht 3). Der Effekt des thermischen Bypasses wirkt sich jedoch streng genommen nur für die außenliegenden Doppelschenkel eines planaren TEG-Aufbaus aus. Je weiter man die Situation von Rand entfernt betrachtet, desto ungestörter stellen sich Temperaturdifferenzen, Wärmestromverteilungen und damit Ausgangsleistungen der Doppelschenkel dar. Für einen TEG mit einer Gesamtfläche von 60x60 mm² wurde der Einfluss der Kapsel in einer Näherungsrechnung für das nachfolgend gezeigte Schema nachvollzogen. Hierbei wurden für Ausgangsleistungen und Wärmeströme außenliegender Doppelschenkel Resultate der Simulationen mit Kapselwand zugrunde gelegt, während für innen liegenden

Doppelschenkel Werte des gefüllten und ungekapselten TEG die Berechnungsbasis bilden.

Bei einer Gesamtfläche von $60 \times 60 \text{ mm}^2$ können bis zu 312 Doppelschenkel untergebracht werden, von denen 48 am Rand platziert sind. Ausgehend von den ermittelten Werten eines ungekapselten TEG liegt der Wärmestrombedarf des gekapselten TEG beim 2.3-fachen. Damit ergibt sich ein reduzierter Wirkungsgrad von max. 10.2%. Dieser Abnahme kann durch Ausführung einer dünneren Kapselwand begegnet werden. Es wird geschätzt, dass die Wandstärke auf bis zu 10% des angenommenen Wertes von 1 mm reduziert werden könnte, womit sich ein entsprechend niedrigerer Bypasseffekt ergibt.

6.2.4 Längenvariation der Schenkel und elektrische Kontaktwiderstände

Viele Betriebsgrößen eines TEG weisen eine Abhängigkeit von der Länge der Einzelschenkel auf. Zunächst wurde der ideale Fall ohne Kontaktwiderstände für vier verschiedene Elementlängen ($L = 5, 10, 15$ und 20 mm) unter den gegebenen festgehaltenen Randtemperaturen berechnet. In einem späteren Schritt wurden Simulationen des TEG-Aufbaus mit einer erhöhten Stützstellendichte für Schenkellängen bis 10 mm durchgeführt, da das Wärmestromangebot entlang der Schubdüse innerhalb dieses Auslegungsbereichs liegt (Ergebnisse thermischer Berechnungen in AP2 wiesen einen optimalen Wert um 5 mm aus).

Tabelle 8: Randbedingungen und Simulationsdaten des Doppelschenkels. T_h – Heißeittemperatur, T_k – Kaltseitentemperatur, ΔT – Temperaturdifferenz, T_m – Mitteltemperatur, L – Schenkellänge, ΔL – Schrittweite Schenkellänge, A – Querschnittsfläche je Einzelschenkel, ρ_c – flächenspezifischer Kontaktwiderstand.

T_h [K]	T_k [K]	ΔT [K]	T_m [K]	L [mm]	ΔL [mm]	A [mm ²]	ρ_c [$\mu\Omega\text{cm}^2$]
601	220.3	380.7	410.65	1 - 10	1	1	0, 10, 50, 100

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick der berechneten Simulationsergebnisse zur Variation der Schenkellängen.

Mit Erhöhung der Schenkellänge sinken aufgrund der Zunahme des elektrischen und thermischen Innenwiderstandes sowohl die Leistungsabgabe und der optimale Strom als auch die erforderliche optimale Wärmestromdichte am Doppelschenkel. Die Zunahme des Wirkungsgrades bei Erhöhung der Schenkellänge resultiert aus der relativen Zunahme des thermischen Widerstands des thermoelektrischen Materials gegenüber dem thermischen Gesamtwiderstand, welcher sich zusätzlich aus den Beiträgen weiterer Schichten innerhalb der thermischen Serienschaltung (Brückenelemente, Isolationsschicht, Schubdüsenwerkstoff) zusammensetzt. Dies führt zu

einer relativen Vergrößerung der wirksamen Temperaturdifferenz am thermoelektrischen Material und somit zu einem gegenüber dem Wärmestrom verringertem Absinken der elektrischen Ausgangsleistung aufgrund des zunehmenden elektrischen Innenwiderstands mit wachsender Schenkellänge.

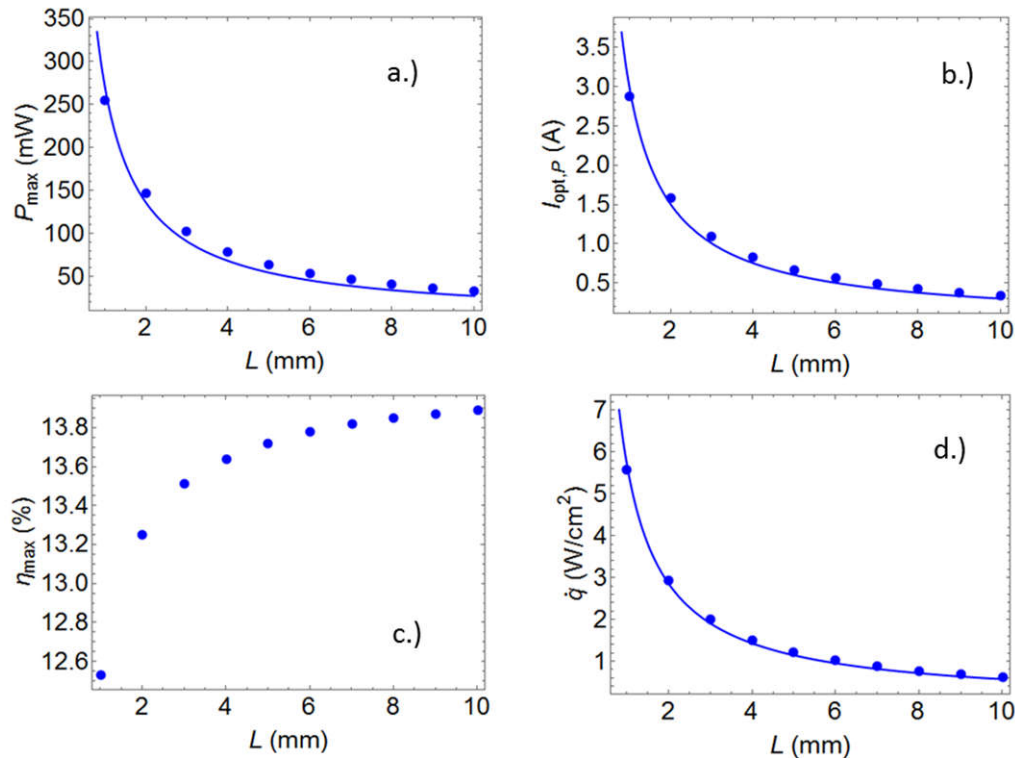


Abbildung 28: FEM-Simulationsergebnisse für verschiedene Schenkellängen des HPVM-basierten Doppelschenkels unter Randbedingungen der Flugphase „Cruise“. a.) Maximale elektrische Ausgangsleistung, b.) Optimaler elektrischer Strom für maximale Leistungsabgabe, c.) Maximaler Wirkungsgrad, d.) Wärmestromdichte bezogen auf aktive Flächen des Doppelschenkels für maximale Leistungsabgabe.

Der Einfluss der elektrischen Kontaktwiderstände wurde im Bereich bis $100 \mu\Omega\text{cm}^2$ für eine Schenkellänge von 5 mm ermittelt. Dabei wurde der Doppelschenkel unter Berücksichtigung der Einflüsse von Brückenelementen, Isolationsschichten und des Schubdüsenwerkstoffes für thermische Randbedingungen der Flugphase „Cruise“ simuliert. Die Simulationen wurden als 3D-Rechnungen unter ANSYS und mit temperaturabhängigen Materialdaten durchgeführt. Die nachfolgende Grafik zeigt den Verlauf der maximalen Ausgangsleistung des Doppelschenkels über dem elektrischen Kontaktwiderstand für eine Schenkellänge von 5 mm und für Randbedingungen der Flugphase „Cruise“. Der erste Punkt entspricht den Ergebnissen einer idealen Rechnung ohne Kontaktwiderstände. Wie zu erwarten, sinkt die elektrische Ausgangsleistung des Doppelschenkels mit steigendem Kontaktwiderstand signifikant ab. Eine Bewertung hinsichtlich einer zur erfüllenden Anforderung bzgl. der elektrischen Kontaktierung der thermoelektrischen Elemente

kann mittels eines Vergleichs der Leistungsabnahmen und des relativen Anteils des Kontaktwiderstands am gesamten elektrischen Innenwiderstand erfolgen.

Aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit des HPVM resultieren hohe Anforderungen an die Qualität der elektrischen Kontaktierung der thermoelektrischen Elemente. Wie die untere Tabelle zeigt, sollte der elektrische Kontaktwiderstand zwingend weit unterhalb von $10 \mu\Omega\text{cm}^2$ ($\sim 10\%$ des elektrischen Innenwiderstands) liegen, damit ein hiermit verbundener Leistungsabfall signifikant unterhalb von 20% gegenüber dem idealen Fall ohne Übergangswiderstand resultiert. Für die technische Umsetzung des TEG-Systems wird ein maximaler Leistungsabfall durch Kontaktwiderstände von einigen Prozent toleriert werden können, mit entsprechenden Anforderungen an die elektrische Kontaktierung der Halbleiterelemente.

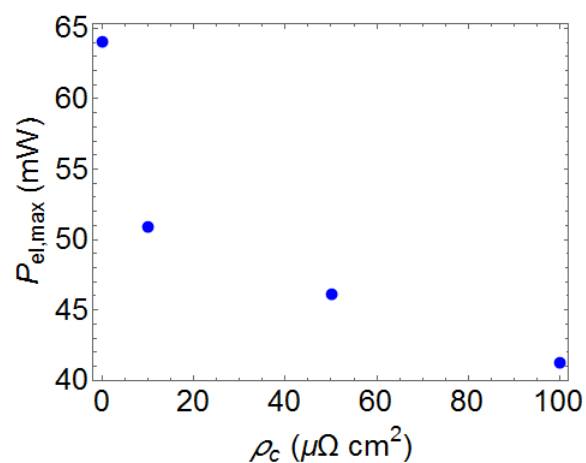


Abbildung 29: Verlauf der maximalen Ausgangsleistung des Doppelschenkels in Abhängigkeit des flächenspezifischen elektrischen Kontaktwiderstands.

Tabelle 9: Darstellung der Ergebnisse der Kontaktwiderstandsvariation für eine Schenkellänge von 5 mm unter Randbedingungen der Flugphase „Cruise“. ρ_c – flächenspezifischer Kontaktwiderstand, $P_{el,max}$ – maximale elektrische Ausgangsleistung, Degr. – Prozentuale Abnahme der Ausgangsleistung, $I_{opt,P}$ – optimaler elektrischer Strom für maximale Leistungsabgabe, R_{in} – elektrischer Innenwiderstand, $(R_{in} - R_{in,0}) / R_{in}$ – Prozentualer Anteil des Kontaktwiderstands am gesamten Innenwiderstand.

ρ_c ($\mu\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$P_{el,max}$ (mW)	Degr. (%)	$I_{opt,P}$ (A)	R_{in} (Ω)	$(R_{in} - R_{in,0}) / R_{in}$ (%)
0	64,06	0	0,6750	0,14074	0
10	50,90	21	0,5711	0,15597	11
50	46,10	28	0,5173	0,17224	18
100	41,25	36	0,4628	0,19257	36

6.2.5 TEG-System der Schubdüse

Das vorliegende Design der Inconeldüse bietet bei einer Länge von 0.4 m und einem mittleren Durchmesser von 0.8 m eine Belegungsfläche der TEG von ca. 1m². Die folgenden Rechnungen basieren auf dieser ursprünglichen Düsenauslegung, die auch dem geometrischen Berechnungsraum der beim Partner TUB-IFAS durchgeführten RANS-Simulationen entspricht. Eine Skalierung der Leistungswerte auf die tatsächliche Belegungsfläche, welche für das Referenztriebwerk zwischen 3-4 m² abgeschätzt und nach Aussagen des Industriepartners MTU anpassbar ist, wurde in erster Näherung durchgeführt zumal die lateralen Temperaturdifferenzen im Bereich weniger 10 K lagen. Die nachfolgende Abbildung zeigt die Anordnung der TEG auf der Schubdüse, wie sie auf einem Projektreffen 2015 vom Konsortium für weitere Auslegungsrechnungen beschlossen wurde.

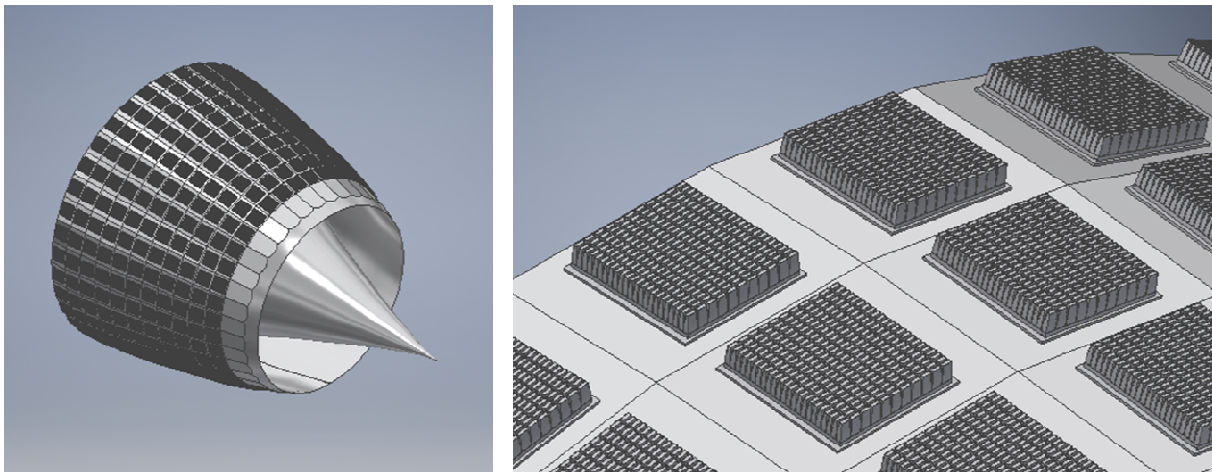


Abbildung 30: Anordnung der TEG auf der Schubdüse. Quelle: Präsentation des Projektpartners TUB-IFT für das Projekt-Statustreffen am 07.12.2015 (MTU, München).

Gemäß dieser Geometrie können jeweils 34 TEG in 13 Ringen entlang der Schubdüse platziert werden. Im Folgenden wurden Rechnungen für die Auslegung des Doppelschenkels durchgeführt und Leistungsausbeuten bei einem angenommenen Wechsel des Schubdüsenmaterials von Inconel auf TiAl bestimmt (siehe DLR Zwischenbericht 3). Neben der damit verbundenen Gewichtsersparnis erzielt das TEG-System bei gleichbleibendem Füllgrad der thermoelektrischen Module aufgrund der höheren thermischen Leitfähigkeit eine maximale Leistungssteigerung von 1%. Folgende Rechnungen wurden auf Basis der Schubdüse aus TiAl durchgeführt. Hierbei wurden Leistungsausbeuten für verschiedene Flugphasen bestimmt (siehe DLR Zwischenbericht 4) sowie gewichtsbasierte Optimierungen für den inneren Aufbau des thermoelektrischen Moduls durchgeführt (siehe DLR Zwischenbericht 5). Den Modulaufbau betreffend wurde eine Reduktion des Gewichts durch einen Wechsel der Materialbasis des HPVM auf Mg₂Si-basierte Thermoelektrika sowie durch eine Optimierung der Schichtdicken (Brückenelemente, Isolationsschichten)

erreicht. Das grundlegende Aufbau des TEG und somit des Doppelschenkels wurde hinsichtlich des Aufbaus in einem letzten Schritt noch einmal verändert, wobei auf die Deckschicht der Schubdüse an der Heißseite verzichtet wurde und die Brücken nunmehr direkt in die heiße Kernströmung ragen. Dieser Ansatz wurde durch das Konsortium als Reaktion auf Ergebnisse der Grenzschichtsimulationen des TUB-IFAS beschlossen. Hier konnte gezeigt werden, dass die Wrmeumschichtung vom Kernstrahl in den Bypass Verbesserungen des Vortriebswirkungsgrades erzielt. Dabei können aufgrund des geringen Schubanteils der Kernströmung Verwirbelungen und damit Impulsabschwchungen an der Heißseite in Kauf genommen werden, wohingegen im Bypass die Schubdsengeometrie möglichst weiterhin eine ebene Fläche darstellen soll. Bezogen auf das Design des Doppelschenkels ergibt sich somit die folgende Auslegungsvariante, welche in nachfolgenden Simulationen hinsichtlich der Leistungsdaten analysiert wurde.

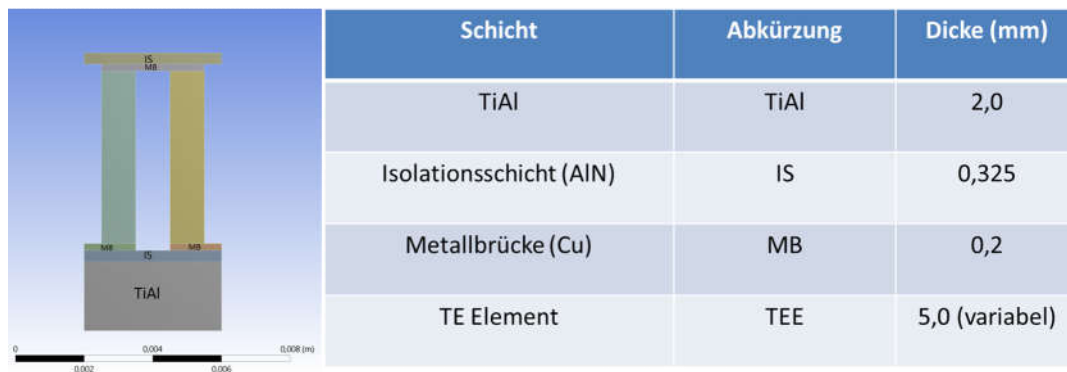


Abbildung 31: Aufbau des Doppelschenkels ohne TiAl-Schicht auf der Heißseite.

Im Kontext der Gewichtsreduktion reduziert diese Integrationsweise die Zahl der Grenzflächen im Wrmestrompfad und führt damit zur Maximierung der effektiven Temperaturdifferenz und resultierenden Leistungsdichte, aber auch zu einer absehbar einfacheren technologischen Umsetzbarkeit im Kontext der benötigten Verbindungstechnik.

6.2.6 Leistung und Optimierung des TEG-Systems unter Berücksichtigung konvektiver Wärmewiderstände

Die beste Möglichkeit zur Erhöhung der Leistungsausbeute liegt in der Maximierung der Temperaturdifferenz am TE-Material, welche über eine Reduktion des thermischen Widerstands des Schubdüsenmaterials untersucht wurde. Ausgehend von den Simulationsergebnissen der Projektpartner TUB-IFT und TUB-IFAS wurden die thermischen Gesamtwrmewiderstnde und der Widerstandsbeitrag des Schubdüsenmaterials mit den Stoffwerten des TiAl berechnet.

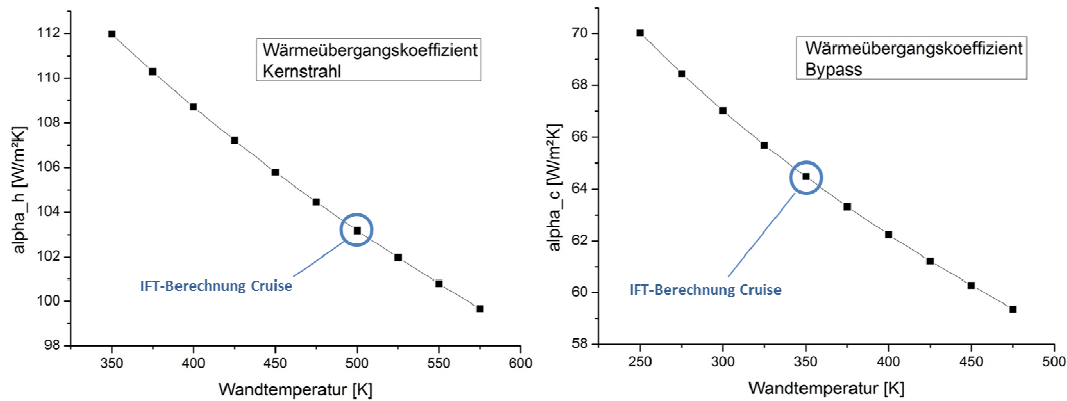


Abbildung 32: Wärmeübergangskoeffizient α_h der heißen Kernströmung (links) und der kalten Bypassströmung α_c (rechts) mit Darstellung der Auslegungspunkte für die Flugphase „Cruise“.

Die Verhältnisse der Düsenströmungen wurden in einem ersten Ansatz mit dem Fall eines voll-turbulent durchströmten Ringspalts verglichen, welcher im VDI-Wärmeatlas mit einem Wärmeübergangskoeffizienten von $\alpha = 75 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ beschrieben wird. Tatsächlich zeigen Berechnungen des TUB-IfT auf Basis simulierter Grenzschichtdaten des TUB-IFAS, dass der Wärmeübergangskoeffizient während der Flugphase „Cruise“ für die Kaltseitenwärmeübertragung bei einem niedrigeren Wert liegt (siehe Abbildung 32). Des Weiteren sind die thermischen Übertragungseigenschaften auf Seiten der Kalt- und Heißeitenströmung aufgrund unterschiedlicher Geschwindigkeits- und Temperaturprofile stark unterschiedlich. Durch diese Asymmetrie verschiebt sich unter Zunahme der Mitteltemperatur das thermische Arbeitsfenster des TEG-Systems und die effektive Temperaturdifferenz über dem TE-Material nimmt gegenüber der idealen Rechnung signifikant ab. Berücksichtigt man diese Ergebnisse sowie die Temperaturabhängigkeit der Wärmeübergangskoeffizienten beider Strömungen und berechnet die thermischen Widerstandsbeiträge aller im Wärmepfad befindlichen Komponenten zeigt sich der geringe Effekt des Schubdüsenwerkstoffes auf die TEG-Leistung. Der Wechsel des Schubdüsenmaterials bringt daher lediglich eine Gewichtsreduktion, die dem TEG-System zur Verfügung stehen kann.

Die Maximierung der elektrischen Ausgangsleistung erfordert die Anpassung der Schenkellängen, so dass der thermischer Widerstand des thermoelektrischen Materials in etwa der Hälfte des gesamten thermischen Widerstands aller im Wärmepfad befindlichen Schichten entspricht. Unter Berücksichtigung der Grenzschichtwiderstände und damit einhergehenden Temperaturabfälle liegt dieser Anpassungspunkt bei einer Schenkellänge von 21.2 mm, wie die folgende Abbildung zeigt. Dieser Wert ist aus technologischer Sicht ein durchaus erreichbarer Wert und wurde in vereinzelt Modulaufbauten bereits realisiert.

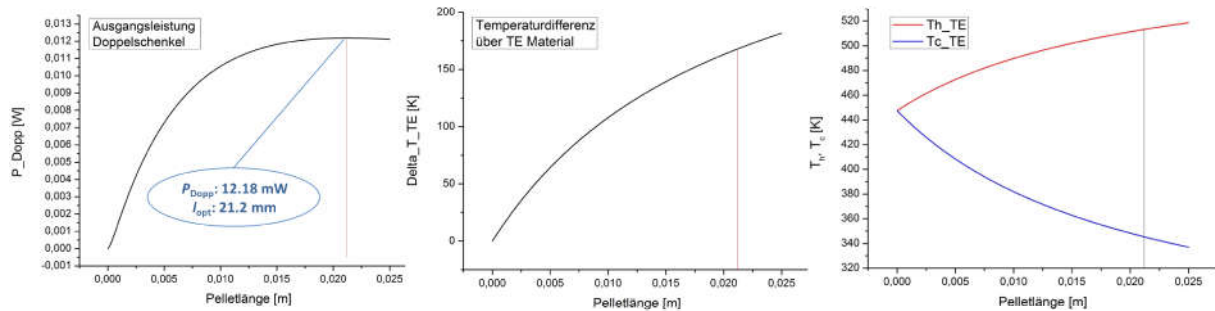


Abbildung 33: Ausgangsleistung des Doppelschenkels (links), Temperaturdifferenz (Mitte) und Heiß- und Kaltseitentemperatur in Abhängigkeit der Schenkellänge unter Berücksichtigung von thermischen Grenzschichtwiderständen beider Strömungen.

Gegenüber dem idealen Fall (ohne Grenzschichtwiderstände) reduziert sich die Ausgangsleistung des Doppelschenkels damit um ca. 81% von 64.08 mW auf 12.18 mW. Der Wirkungsgrad reduziert sich bei einer ermittelten Wärmestromdichte von 1.85 Wcm^{-2} auf ca. 8.2%.

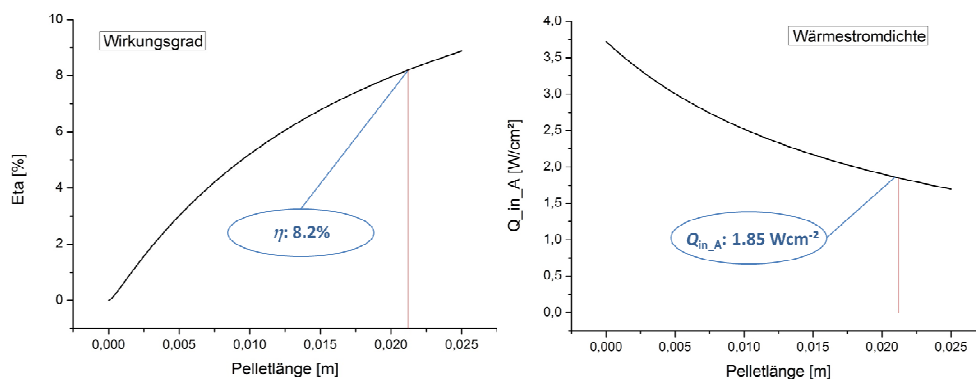
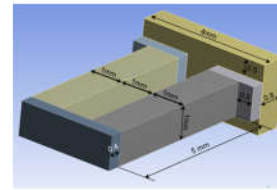


Abbildung 34: Wirkungsgrad des Doppelschenkels (links) und Wärmestromdichte (Heißseite) in Abhängigkeit der Schenkellänge unter Berücksichtigung von thermischen Grenzschichtwiderständen beider Strömungen.

Skaliert man die Leistungseigenschaften des Doppelschenkels auf das Modul und den Generator an der Schubdüse ergibt sich unter Berücksichtigung der Dichten und Volumina der einzelnen Bestandteile eine gewichtsspezifische Leistungsdichte von 65 Wkg^{-1} . Unter Berücksichtigung der Kombination positiver Effekte durch die Energetisierung der Bypassströmung und die Abnahme der mechanischen Generatorleistung sowie –masse zeigen Berechnungen des Projektpartners BHL, dass die Leistungsdichte für einen positiven Effekt auf den Treibstoffverbrauch (SFC) zwischen 142 Wkg^{-1} und 173 Wkg^{-1} liegen muss, je nachdem ob nur *Cruise*-Bedingungen (Breguet-Auswertung) oder das gesamte Missionsprofil von 2850 nm berücksichtigt wird. Weiterhin steigt die gewichtsspezifische Leistungsdichteanforderung an das TEG-System bei kürzeren Reichweiten unterhalb von 1000 nm auf 185 Wkg^{-1} an. Dies ist in Bezug auf die statistische Verteilung der weltweit registrierten Flugbewegungen vergleichbarer Muster (Mittelwert: 721 nm, siehe BHL Meilensteinbericht M03) von hoher Relevanz ist.

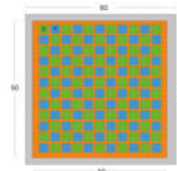
Doppelschenkel Parameter für Mg₂Si-basiertes HPVM / TiAl-Schubdüse

Teil	Material	Geometrie [mm]	Volumen [mm ³]	ρ [gcm ⁻³]	m [mg]
Isolation	AlN	2 x 4 x 0.325	2 x 2.6 = 5.2	3.2	16.6
TE	Mg ₂ Si	1 x 1 x 21.2	2 x 21.2 = 42.4	2.3	97.52
Brücke	Cu	1 x 3 x 0.2	2 x 0.6 = 1.2	8.92	10.7
Case	TiAl	2 x 4 x 2	16	3.9	62.4



Parameter des TEM (60 x 60 mm²)

Parameter	TEM (aktive Fläche)
Geometrie	60 x 60 x 24.25 mm ³ (6.24 cm ³)
# Doppelschenkel	312
Masse	58.4 g
Maximalleistung	3.8 W
Leistungsdichte	0.1 Wcm ⁻² (0.61 Wcm ⁻²)
Leistungsgewicht	65.06 Wkg ⁻¹



Parameter TEG-System an der Schubdüse

Parameter	TEG Gesamtsystem Schubdüse
# TEM	13 Ringe x 34 = 442
Fläche / Gewicht	1.1 m ² / 25.8 kg
Maximalleistung	1680 W @ 14 kV

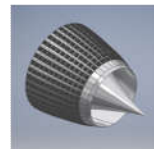


Abbildung 35: Gewichtsbezogene Leistung des TEG-Systems an der Schubdüse für die Flugphase „Cruise“ unter Berücksichtigung der thermischen Grenzschichtwiderstände; (oben: Doppelschenkel, Mitte: einzelner TEG, unten: TEG-System der Schubdüse).

Die Auslegungsrechnungen des behandelten TEG-Designs in AP3.2 ergeben, dass Werte oberhalb von 140 Wkg⁻¹ weder mit einer realistisch anzunehmenden Verbesserung des thermischen Transportsystems (Erhöhung der Wärmeübergangskoeffizienten an der Heißseite) noch mit einer erwartbaren Verbesserung der Leistungsfaktoren der thermoelektrischen Halbleiter zu erzielen ist, siehe folgende Abbildung.

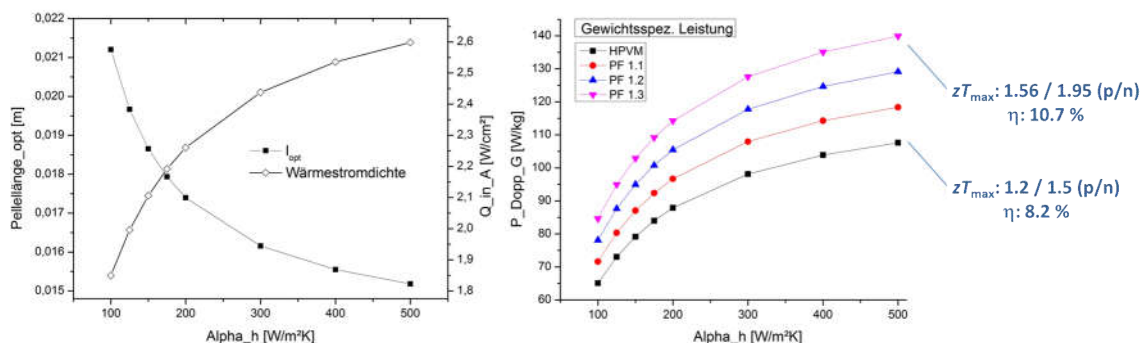


Abbildung 36: Optimale Schenkellänge und Wärmestromdichte (links). Gewichtsspezifische Leistungsdichte des TEG für verschiedene Leistungsfaktoren der thermoelektrischen Halbleiter (rechts). Die Daten zeigen Ergebnisse im Parameterfeld des Wärmeübergangskoeffizienten der Kernströmung.

Eine Verringerung der thermischen Leitfähigkeit des HPVM um 30 % erhöht die gewichtsspezifische Ausgangsleistung bei Wärmeübergangskoeffizienten im Kernstrahl unterhalb von 200 Wcm^{-2} ebenfalls nicht über den geforderten Mindestwert von 142 Wkg^{-1} bzw. 173 Wkg^{-1} . Nur durch die weitere Erhöhung des Leistungsfaktors bzw. eine weitere Steigerung der konvektiven Wärmeübergangskoeffizienten kann dem TEG-System genug Wärmestrom bei höheren Temperaturdifferenzen zugeführt werden, so dass diese Schwellenwerte sicher überschritten werden (siehe Abbildung 37). Inwieweit derartige Verbesserungen realisierbar sind, ist fraglich, so dass zur Erfüllung der Anforderungen weitere Untersuchungen zur Optimierung des TEG-Designs durchgeführt wurden.

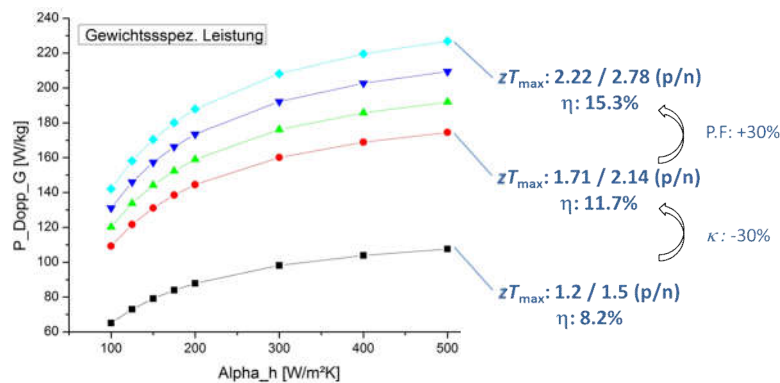


Abbildung 37: Gewichtsspezifische Leistungsdichte des TEG bei einer angenommenen Reduktion der thermischen Leitfähigkeit beider Thermoelektrika von 30% und Erhöhung des Leistungsfaktors um bis zu 30%. Die Daten zeigen Ergebnisse im Parameterfeld des Wärmeübergangskoeffizienten der Kernströmung.

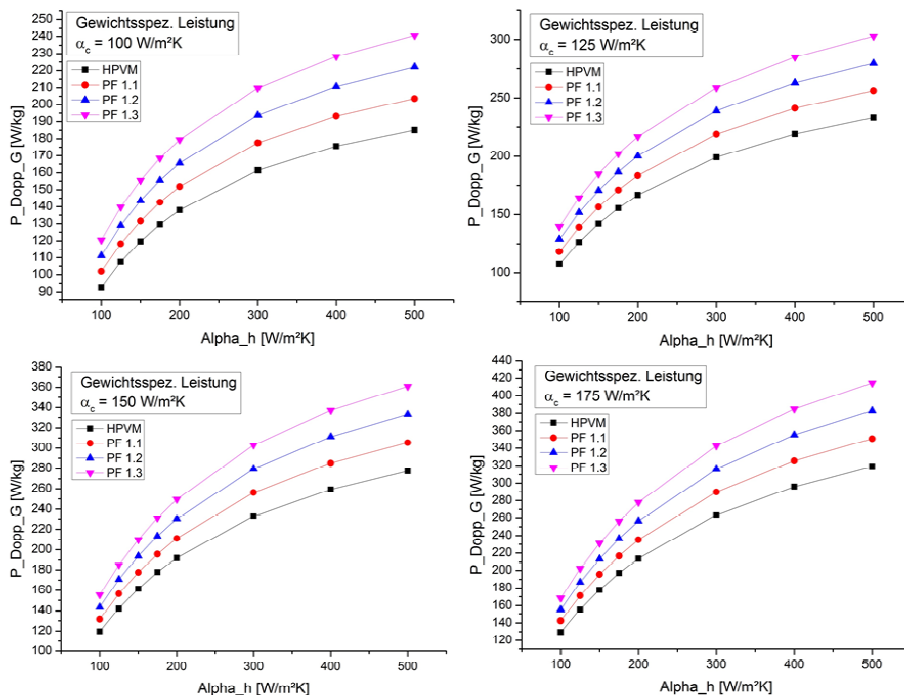


Abbildung 38: Gewichtsspezifische Leistungsdichte (analog Abbildung 36, rechts) bei Variation der Wärmeübergangskoeffizienten beider Strömungen sowie in Abhängigkeit des Leistungsfaktors.

Laut Ergebnissen des Projektpartners IFAS soll die Bypassströmung möglichst nicht durch turbulenz erzeugende Strukturen beeinflusst werden, da der Vortriebswirkungsgrad hierdurch signifikant abnimmt und positive Effekte des Wärmetransports vom Kernstrahl zum Bypass verloren gehen. Die Auswirkung einer Erhöhung des Wärmeübergangskoeffizienten der kalten Bypass-Strömung auf die Leistungsabgabe wurde berechnet und sei vollständigshalber an dieser Stelle gezeigt, siehe obige Abbildung.

Zur Anforderung der Leistungsdichte muss das TEG-Design zusätzlich hinsichtlich des Füllgrades angepasst werden. Die mit thermoelektrischem Material belegte Fläche des Doppelschenkels wird hierbei reduziert, wodurch der konvektive Grenzflächenwiderstand aufgrund des höheren Flächenverhältnisses zwischen der Gesamtfläche und der aktiven Fläche abnimmt. Nachfolgend seien die für die Auslegungsrechnungen berücksichtigten Fälle gezeigt.

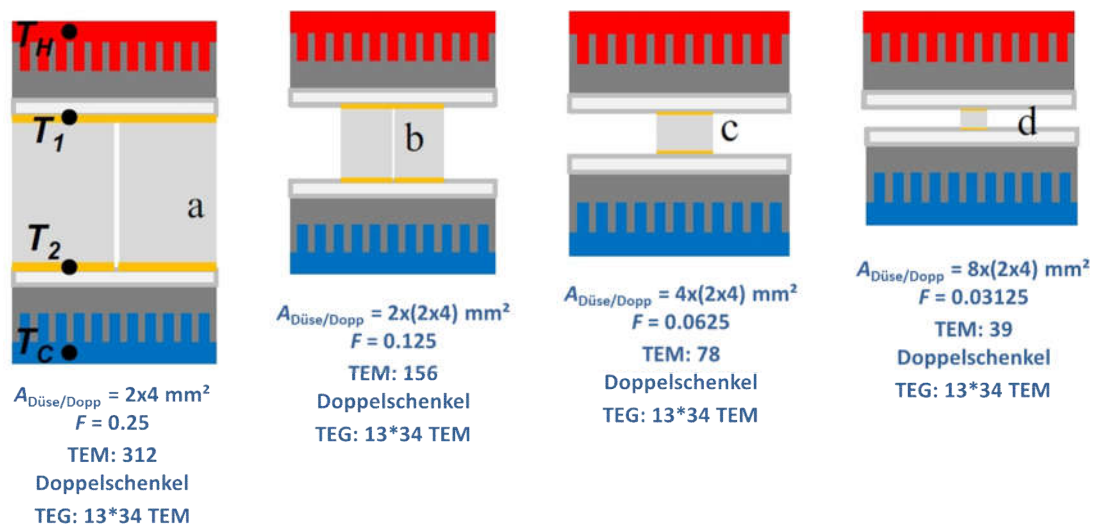


Abbildung 39: Schema verschiedener Füllgrade der Doppelschenkel mit Angabe der Doppelschenkelfläche, des Füllgrades F , sowie der Anzahl von Doppelschenkeln innerhalb eines TEM¹.

Limitierungen für die Reduktion des Füllgrades ergeben sich zum einen aus parasitären Wärmestromverlusten innerhalb der thermoelektrischen Module über die zunehmend unbelegten Flächen und offene Modulform mit größeren Hohlräumen, die einen Wärmetransport über Strahlung oder Konvektion befördern. Zum anderen nimmt in einer Konfiguration mit niedrigem Füllgrad der laterale Wärmetransport in Deckschichten und Brückenmaterialien, die als Wärmetauscher zu den Grenzflächen fungieren, zu. Damit in Verbindung stehende Temperaturabfälle können durch höhere thermische Leitfähigkeiten der verwendeten Materialien teilweise kompensiert werden. Nichtsdestotrotz limitiert dieser Temperaturabfall den Auslegungsraum. Die folgende Abbildung zeigt den möglichen Auslegungsraum für das Moduldesign,

¹ Die Grafiken wurden adaptiert aus C. Dames, Scripta Materialia 111 (2016) 16–22

welcher für ähnliche Randbedingungen ($T_h / T_c = 700 \text{ K} / 300 \text{ K}$; $\alpha = 100 \text{ W/m}^2\text{K}$; $zT = 1$; $\kappa_{TE} = 2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), wie sie an der Schubdüse vorzufinden sind, in einer Publikation¹ veröffentlicht wurde.

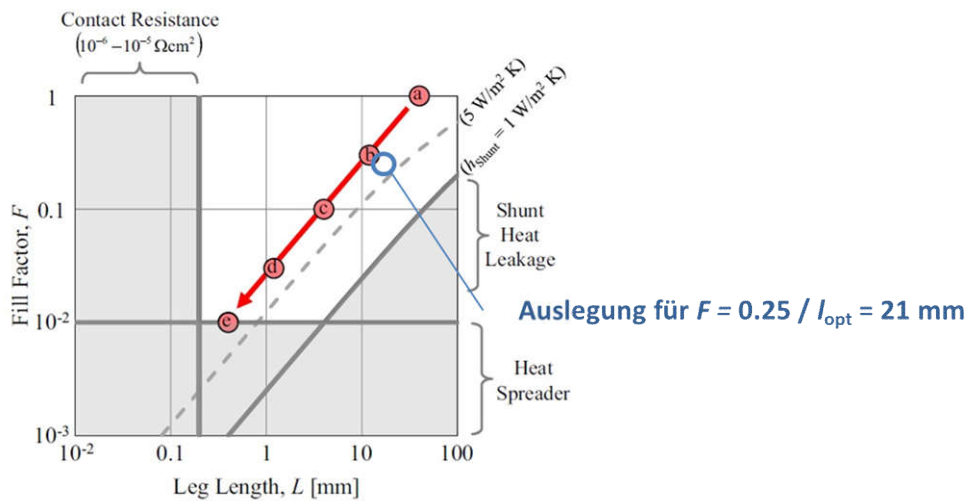


Abbildung 40: Der Auslegungsraum des Füllfaktors und der Schenkellängen wird durch parasitäre Wärmestromverluste, die endliche Wärmeleitfähigkeit der Wärmetauschermaterialien sowie durch elektrische Kontaktwiderstände begrenzt².

Aus obiger Abbildung wird ersichtlich, dass der Füllfaktor gegenüber dem bislang behandelten Moduldesign mit $F = 25\%$ noch in einem weiten Bereich optimiert werden kann, ohne eine massive Abnahme der Modulleistung durch einschränkende Effekte einzuschleppen. Mit abnehmendem Füllgrad reduziert sich der thermische Widerstand der konvektiven Grenzschichten. Die erforderliche thermische Anpassung des thermoelektrischen Moduls an die externen Wärmewiderstände führt zur Forderung signifikant kleiner Schenkellängen.

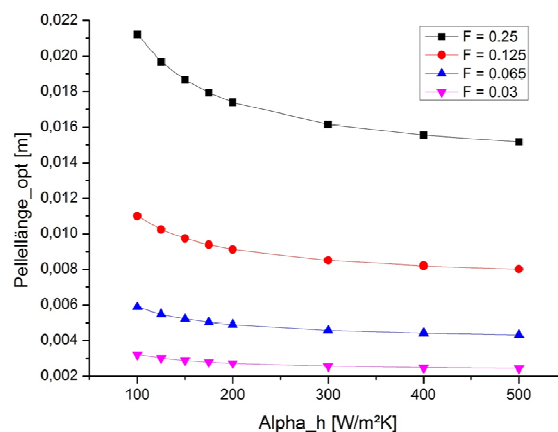


Abbildung 41: Optimale Schenkellänge für verschiedene Füllgrade. Die Daten zeigen Berechnungsergebnisse in Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten der heißen Kernströmung.

² Die Grafiken wurden adaptiert aus C. Dames, Scripta Materialia 111 (2016) 16–22

Für das HPVM ergibt sich bei Reduktion des Füllgrades damit die Möglichkeit der Einstellung der erforderlichen gewichtsspezifischen Leistungsdichte. Die Anforderung von mindestens 142 Wkg^{-1} (Cruise) bzw. 173 Wkg^{-1} (volle Missionscharakteristik) kann für das auf dem HPVM basierende TEG-System mit den gegebenen, nicht optimierten Wärmeübergangskoeffizienten der Schubdüse ($\alpha_h/\alpha_c = 100/64 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ - gem. Abbildung 32) demnach bereits für Füllgrade $< 12.5\%$ erfüllt werden.

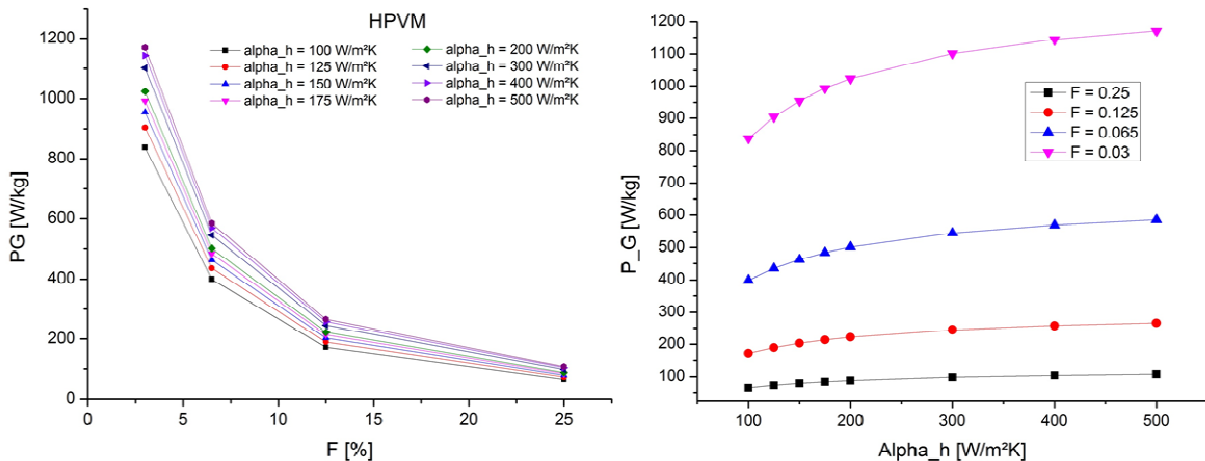


Abbildung 42: Gewichtsspezifische Leistungsdichte des auf dem HPVM basierenden TEG-Systems der Schubdüse in Abhängigkeit des Füllgrades (links) für verschiedene Wärmeübergangskoeffizienten der Kernströmung. Darstellung derselben Daten über dem Wärmeübergangskoeffizienten (rechts).

Die erzielbare Leistungsdichte wurde auch für verbesserte Materialeigenschaften bestimmt und soll vollständigshalber an dieser Stelle dargestellt werden.

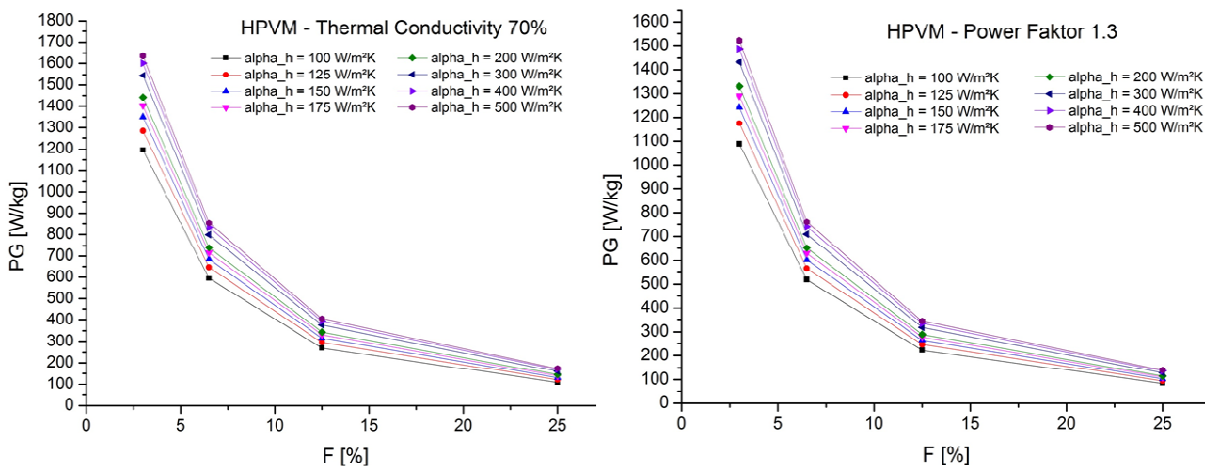


Abbildung 43: Gewichtsspezifische Leistungsdichte des TEG an der Schubdüse bei verbesserten Materialeigenschaften gegenüber dem HPVM in Abhängigkeit des Füllgrades und des Wärmeübergangskoeffizienten im Kernstrahl: Reduktion der Wärmeleitfähigkeit um 30% (links), Erhöhung des Leistungsfaktors um 30% (rechts).

Durch die Reduktion des Füllgrades steigt die gewichtsspezifische Leistungsdichte an. Die reduzierte Flächendichte thermoelektrischer Elemente, als auch die mit abnehmendem Füllgrad zunehmenden lateralen Temperaturverluste in Brücken und

Isolationsschichten führen in den betrachteten Fällen zur Abnahme der Leistung bzw. flächenspezifischen Leistungsdichte zwischen 10% und 13% (siehe folgende Abbildung). Die Wahl des optimalen Füllgrads richtet sich primär an die systemseitig vorgegebenen Schwellenwerte, die je nach Missionsprofil vom System zur Erzielung eines positiven Effekts auf die Triebwerkseffizienz vorgegeben sind. Diese sollten mit Blick auf die Limitierung der zur Verfügung stehenden Installationsfläche an der Schubdüse zur Darstellung einer möglichst hohen Gesamtleistung jedoch nicht ohne Grund unterschritten werden. Einen Grund für eine derartige Unterschreitung geben wirtschaftliche Erwägungen, da sich Kosten für das TEG-System mit sinkendem Füllgrad reduzieren lassen (siehe Kapitel 1.3 zum AP3.3: Technologieanalyse).

Das auf dem HPVM basierende TEG-System an der Schubdüse liefert bei Wärmeübergangskoeffizienten von $\alpha_h/\alpha_c = 100/64 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ je nach Füllgrad Leistungen zwischen 1500 W/m^2 und 1680 W/m^2 . Bei einer angenommenen Gesamtfläche der Schubdüse von $3\text{-}4 \text{ m}^2$ würden zwischen 4.5 kW und 6.7 kW Ausgangsleistung pro Triebwerk durch TEG während der Flugphase *Cruise* generiert. Dies entspricht zwischen 10% und 14% der durchschnittlichen benötigten Generatorleistung jedes Triebwerks.

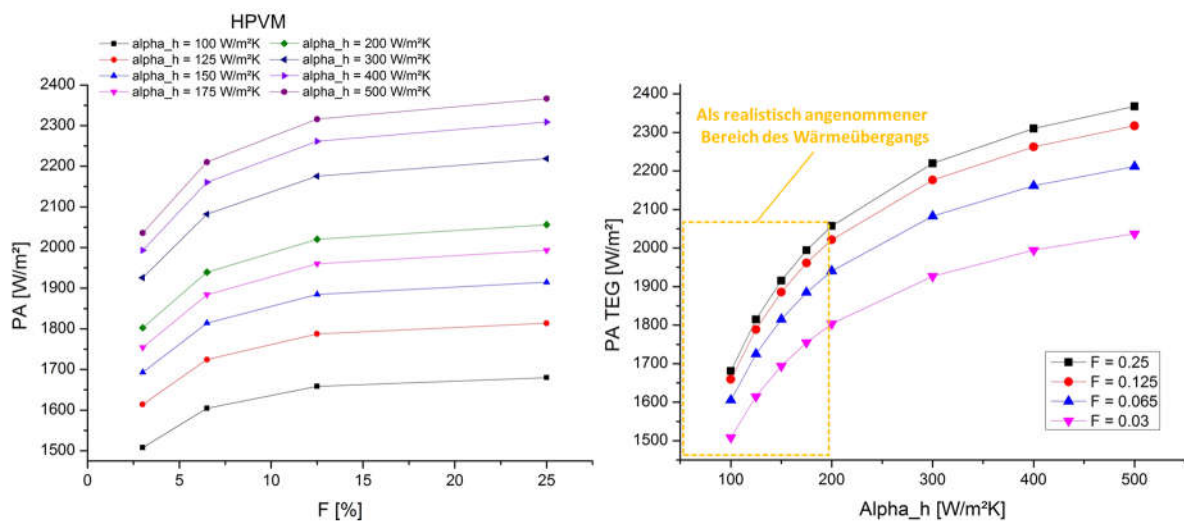


Abbildung 44: Flächenbezogene Leistungsdichte des TEG-Systems an der Schubdüse in Abhängigkeit des Füllgrads für verschiedene Wärmeübergangskoeffizienten des Kernstrahls (links). Die Darstellung derselben Daten über dem Wärmeübergangskoeffizienten (rechts) enthält die Kennzeichnung des gegenwärtig als möglich eingeschätzten Optimierungsfensters für den konvektiven Wärmeübergang im Kernstrahl.

Eine Verbesserung des Wärmetransports zwischen heißer Kernströmung und den Brückenelementen der thermoelektrischen Module wird innerhalb des Konsortiums durch Anwendung turbulenzzeugender Strukturen positiv bewertet. Hierbei könnten die im Kernstrahl frei stehenden Brückenelemente bereits eine ausreichende Verbesserung erbringen. Eine strömungsmechanische Validierung über durchzuführende

Simulationen steht jedoch noch aus. Es wird gegenwärtig geschätzt, dass der Wärmeübergangskoeffizient der Kernströmung auf bis zu $200 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ gesteigert werden kann. Unter diesen Bedingungen könnte ein HPVM-basiertes TEG-System zwischen 1800 Wm^{-2} – 2060 Wm^{-2} auf der Schubdüse generieren.

Die Ausreizung und exakte Bestimmung des maximal möglichen Temperaturintervalls und insbesondere der damit einhergehenden Maximaltemperaturen erfordert nachfolgend eine modell-basierte Evaluierung und experimentelle Validierung der resultierenden Wärmeübergangskoeffizienten bei Modifikation der Kernstrahlseitig zur Verfügung stehenden Oberflächen der Schubdüse über Turbulenz-erzeugende Strukturen.

6.3 Thermoelektrik Technologieanalyse

In diesem Arbeitspaket wurden Literaturrecherchen im Bereich der thermoelektrischen Halbleitermaterialien, ihrer Herstellungsverfahren sowie zu Kontaktierungslösungen für den Aufbau thermoelektrischer Generatoren durchgeführt. Die Recherche erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Vielmehr dient sie der exemplarischen Darstellung des Standes der Technik zur Leistung und Stabilität einiger aus heutiger Sicht der Anwendung und Industrialisierung am nächsten stehenden thermoelektrischen Materialklassen mit hoher Leistungsfähigkeit für den Hochtemperatureinsatz. Des Weiteren wurde eine Recherche zu kommerziell erhältlichen Thermogeneratormodulen durchgeführt, die oberhalb des Temperaturbereichs von Bi_2Te_3 eingesetzt werden können und damit für Anwendungen im Triebwerk prinzipiell in Frage kommen. Diese Recherche dient nicht nur der Darstellung des aktuellen Standes der Technik bei Hochtemperatur-TEG, sondern soll im Hinblick auf die Anschlussfähigkeit dieses Projekts als Übersicht experimentelle Arbeiten zur Validierung der im TERA-Projekt ermittelten Simulationsergebnisse vorbereiten.

6.3.1 Thermoelektrische Materialien

Die thermoelektrische Materialforschung hat in den vergangenen Jahren eine signifikante Verbesserung der Leistungsfähigkeit von Thermoelektrika demonstriert, wodurch die lange bestehende Entwicklungshürde bei der thermoelektrischen Gütezahl $zT = 1$ ($zT = S^2 \sigma / \kappa$) für eine Vielzahl verschiedener Materialklassen überwunden werden konnte [26-29]. Durch die gegebenen Zusammenhänge zwischen den Effektivitäts-bestimmenden Transporteigenschaften konnten Steigerungen des Wirkungsgrades entweder über die Optimierung der elektronischen Eigenschaften durch Dotierung oder Bandstrukturmodifikation [30-32], oder über die Senkung der Gitterwärmeleitfähigkeit [33-36] erzielt werden.

Die im Projekt durchgeführte Recherche zur Material- und Kontaktierungsentwicklung verschiedener TE-Materialklassen wurde mit dem Schwerpunkt der erzielten Funktionsstabilität und Leistungsfähigkeit durchgeführt. In Anbetracht des Temperatur-

bereiches für die Anwendung an der Schubdüse (zwischen $T_h = 601\text{ K}$ und $T_c = 226\text{ K}$) zeigt sich für die Flugphase „Cruise“, dass Leistungsmaxima klassischer Hochtemperaturmaterialien bei höheren Temperaturen auftreten (zwischen 600 K und 1000 K). Die Anwendungsmöglichkeit etablierter Bi_2Te_3 -basierter Module scheint damit prinzipiell auf den ersten Blick gegeben, kommt jedoch aufgrund höherer Maximaltemperaturen von ca. 700 K in anderen Flugphasen („Take off“) praktisch nicht infrage. Die Berücksichtigung des konvektiven Wärmewiderstandes entschärft diese Problematik tendenziell, da zusätzliche Temperaturverluste zu einer Verschiebung des Temperaturfenster mit abnehmender Maximaltemperatur führen. Jedoch erscheint aufgrund der sensiblen Abhängigkeit des Triebwerkswirkungsgrades von den Verhältnissen der Bypassströmung perspektivisch gesehen eine Verbesserung des Wärmetransportsystems ausschließlich für die heiße Kernströmung erfolgversprechend. Bei gleichbleibenden Verhältnissen des Wärmeübergangs zum Bypass, der zum Erhalt des positiven Effekts auf Vortriebswirkungsgrad absehbar nicht optimiert werden kann, resultiert daraus eine Erhöhung der Mitteltemperatur unter Zunahme der Heißeitentemperaturen für die thermoelektrischen Elemente.

Vor diesem Hintergrund aber auch im Hinblick auf die Prüfung einer experimentellen Weiterentwicklungsperspektive für Folgeprojekte fokussiert sich diese Technologieanalyse im Kontext der Literaturrecherche auf Skutterudite, Mg-basierte Silizide, sowie auf halb-Heusler Legierungen, die aus gegenwärtiger Sicht die höchste technologische Reife aufweisen.

Skutterudite besitzen Leerstellen im Kristallgitter, die durch das Einbringen von so genannten Gastatomen gefüllt werden können, wodurch die Ladungsträgerkonzentration optimiert und die thermische Leitfähigkeit gesenkt werden kann. Für Skutterudite wurden für mittlere Temperaturen bis 870 K hervorragende thermoelektrische Eigenschaften entwickelt. Das Verständnis zu Skutteruditen hat in den letzten Jahren deutlich gewonnen [37,38]. Für n-Skutterudite wie $(\text{Ba},\text{Yb})_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ bzw. $(\text{Ca},\text{Ba})(\text{Co},\text{Ni})_4\text{Sb}_{12}$ wurden zwischen 770 K und 870 K zT -Werte um 1.2 berichtet [37,39,40]. P-leitende Skutterudite wie $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ weisen zwischen 770 K und 870 K noch etwas niedrigere Werte zwischen 0.8 bis 1 auf [37-41]. 2013 wurden in einer Studie an mehrfach gefüllten Skutteruditen $(\text{Ba},\text{Sr},\text{DD},\text{Yb})_y(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Sb}_{12}$ zT -Werte > 1 für beide Polaritäten demonstriert und dies bei gleichzeitiger Anpassung der mechanischen wie thermomechanischen Eigenschaften [42]. Durch Anwendung eines Hochdrucktorsionsverfahrens bei heißgepressten, mehrfach gefüllten Skutteruditen ließ sich eine Senkung der thermischen Leitfähigkeit um ca. 30% realisieren, wodurch zT -Werte von bis zu 1.9 demonstriert werden konnten [43]. Die Strukturdefekte und Mikrorisse, welche zu einer Reduktion der thermischen Leitfähigkeit in diesem Verfahren führen, heilen nur teilweise über Kornwachstum aus und stabilisieren sich nach den ersten Temperaturzyklus unter geringen Einbußen der elektrischen Leitfähigkeit.

Wie in den Studien zur Alterung innerhalb dieses Projekts und durch Arbeiten Dritter gezeigt werden konnte, existieren zahlreiche Faktoren, die auf die Degradation von Skutteruditen einwirken können. Der Ladungsträgerverlust durch Abdampfung von Sb, die Bildung/Anreicherung von metallischen Sekundärphasen sowie Kornwachstum sind hier wesentliche Faktoren, die eine Stabilisierung der Materialeigenschaften bei hohen Temperaturen für Skutterudite erschweren. Jüngere Arbeiten zeigen jedoch im Rahmen statischer und zyklischer Temperaturlagerungen, dass einigen dieser Effekte über eine angepasste Materialpräparation begegnet werden kann und damit Anwendungstemperaturen zwischen 770 K [44] und 873 K [45] bei attraktiven zT -Werten um 1 bereits heute realisierbar sind. Ein Betrieb von Skutteruditen bei hohen Temperaturen bedingt jedoch zwingend den Ausschluss von Sauerstoff.

Halb-Heusler (HH) Legierungen setzen sich aus ökologisch unbedenklichen Bestandteilen zusammen und liegen in einer Vielzahl von möglichen Verbindungen vor. Sie besitzen eine hohe chemische Stabilität und geringe Sublimationsraten bis 1000°C [30]. Durch ihre hohe effektive Masse weisen HH-Verbindungen hohe Seebeck-Koeffizienten auf ($\sim 100 \mu\text{VK}^{-1}$ bei Raumtemperatur), besitzen aufgrund ihrer relativ geringen Bandlücke ($< 0.3 \text{ eV}$) jedoch gleichzeitig auch eine hohe elektrische Leitfähigkeit ($1000 - 10.000 \text{ Scm}^{-1}$) [46,47,48,49]. Eine hohe Güte ($zT = 1.5$) konnte für $(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{0.998}\text{Sb}_{0.002}$ im Temperaturbereich zwischen 500 K – 900 K demonstriert werden [50]. Durch Kontrolle der Nanostruktur konnten diese Werte reproduziert werden [51,52,53]. Fehlorderungen und Nanostrukturierung sind bei halb-Heusler Verbindungen notwendig, um eine geringe thermische Leitfähigkeit ($< 10 \text{ W/mK}$) zu erhalten. Ausscheidungen aus Entmischungsreaktionen [54] oder eine intrinsische Phasenseparation ermöglichen die effektive Streuung von Phononen [55,56]. Die Stabilität dendritischer halb-Heusler-Strukturen konnte in Studien [57,58] über 500 Temperaturzyklen hinweg konserviert werden (1700 h zwischen 373 K und 873 K). Halb-Heusler wurden in großskaligen Schmelzprozessen bereits in kg-Mengen hergestellt werden [59] und stehen neben Skutteruditen und Siliziden einer technologischen Umsetzung am nächsten.

Mg_2Si und höheres Mangansilizid $\text{MnSi}_{1.75-x}$ ($x = 0 - 0.04$) sind vielversprechende Kandidaten für eine breite Anwendung, da sie kostengünstig sind und ökologisch unkritische Bestandteile enthalten. Silizide ermöglichen hohe Anwendungstemperaturen von ca. 800 K und zeichnen sich durch die extrem niedrige Dichte aus (2 gcm^{-3} bis 3 gcm^{-3}).

Durch isoelektronische Substitution des Si mit Sn oder Ge können hohe Leistungsdichten bei Mg_2Si erreicht werden. Die Substitution ermöglicht eine Senkung der thermischen Leitfähigkeit über Phononenstreuung, wobei die Erhöhung des Leistungsfaktors aus der stark entarteten Bandstruktur resultiert [60,61]. Bei einem Sn-Gehalt von ca. 60% konnte die Gütezahl zT auf bis zu 1.4 erhöht werden. Damit erzielt Mg_2Si im Vergleich zu Skutteruditen eine dreifach höhere gewichtsbezogene Performance.

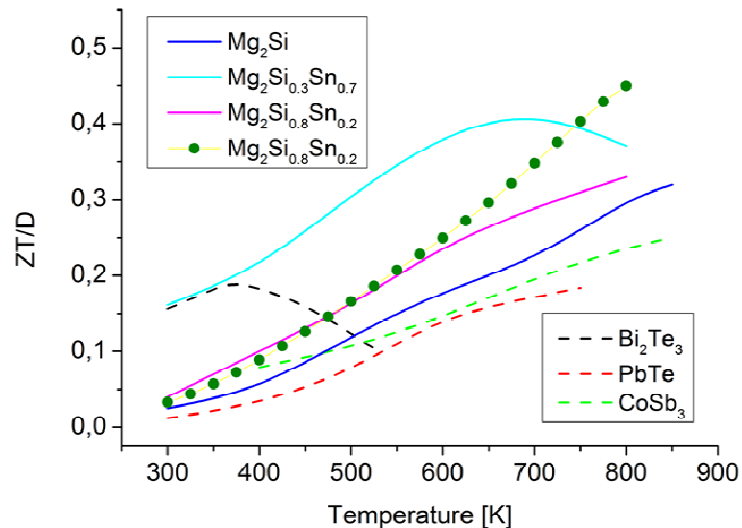


Abbildung 45: Darstellung der auf die Dichte der jeweiligen Materialklasse normierten thermoelektrischen Gütezahl zT .

Im Mischkristall $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.55-y}\text{Sn}_{0.4}\text{Ge}_{0.05}(\text{Bi},\text{Sb})_y$ konnte bei Dotierungen mit Bi ($y=0.02$) und Sb ($y=0.0125$) die homogene Ausbildung von Sekundärphasen auf Nano- und Mikroskalen nachgewiesen werden [62]. Die stimulierte Phasenseparation erhöht die Phononenstreuung und wird in Kombination mit Bandstruktureffekten als Grund für hohe Güteziffern zwischen 1.2 und 1.4 diskutiert. Das als n-Typ Material untersuchte Mg_2Si ist technologisch bereits weit fortgeschritten. Als passender p-Typ galt über viele Jahre Mangansilizid (HMS), welches zT -Werte von bis zu 0.7 aufweist [63,64]. Sn substituiertes Mg_2Si erschwert jedoch den Aufbau von thermoelektrischen Modulen zusammen mit HMS, da aus der Substitution eine zunehmende Diskrepanz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten resultiert, die zu thermomechanisch induziertem Stress an den Kontaktstellen der thermoelektrischen Halbleiter innerhalb der Module führt. Eine Alternative zeigen Ergebnisse der letzten Jahre, wonach das Mg_2Si durch Zugabe von Li, Ge, Ag oder Ga selbst als p-Typ hergestellt werden kann [65,66]. Insbesondere für Li ergibt sich eine bessere Anpassung der thermomechanischen Ausdehnungskoeffizienten. Aktuelle Arbeiten weisen für p-leitendes Mg_2Si maximale Güteziffern im Bereich zwischen 0.5 und 0.7 aus [67-69].

Hinsichtlich der Stabilität Mg-basierter Silizide konnte in einer Langzeitstudie [70] (1000 h bei $\Delta T = 500$ K) für Sb-dotiertes Mg_2Si gezeigt werden, dass die Kontaktierung mit Ni einen vielversprechender Ansatz darstellt. Die ermittelten Leistungsabnahmen lagen bei 3.5%, sind jedoch angesichts nicht spezifizierter Messunsicherheiten relativiert zu betrachten. Durch Direkt-Versinterung von Mg_2Si -Proben mit Ni-Folien konnte in einer unabhängigen Studie ein elektrischer Kontaktwiderstand $< 10 \mu\Omega\text{cm}^2$ ermittelt werden [71]. Die Stabilität des Kontakts konnte nach 170 h bei 823 K anhand von Kontaktwiderstandsmessungen nachgewiesen und durch SEM/SIMS-Analysen bestätigt werden, anhand derer keine fort-

schreitende Diffusion bei Vergleich von Referenz- und temperaturbehandelten Proben ermittelt werden konnte.

Neben den besprochenen Materialklassen existieren weitere Systeme für den höheren Temperaturbereich oberhalb von 500 K, wie bspw. TAGS (Tellurium-Antimoy-Germanium-Silver), LAST (Lead-Antimony-Silver-Telluride) oder Zn_4Sb_3 . Auch für diese Materialien konnten hohe zT -Werte demonstriert werden. Jedoch liegt die technologische Einsatzreife im Vergleich zu den vorgestellten Materialien weitaus niedriger. Dies ist auf Stabilitätsprobleme oder im Kontext einer Massenanwendung auf hohe Elementkosten zurückzuführen.

Neben der andauernden Suche nach neuen Verbindungen und der Optimierung bekannter Thermoelektrika widmen sich Arbeiten der Industrie und forschender Institutionen vermehrt der Aufskalierung von Produktionsprozessen [72,73] sowie der substitutiven Verwendung technologischer Ausgangsmaterialien als Ersatz teureren hoch-reinen Ausgangsstoffen [74-77]. Entscheidend für den Erfolg einer zukünftig anwendungsorientierten Thermoelektrik-Forschung ist die Verfügbarkeit leistungsfähiger Thermoelektrika. In diesem Kontext treten immer mehr industrielle Akteure in Erscheinung, die sich bspw. mit Skutteruditen, halb-Heuslern und silizidischen Materialien sichtbar einer Markterschließung entgegen bewegen und ihr Geschäftsmodell über die Materialtechnologie hinaus auch im Bereich thermoelektrischer Module bzw. in der Entwicklung kompletter Baugruppen und Systeme sehen. Neben der Treibacher AG (Österreich), Corning Inc. (USA), Isabellenhütte (Deutschland), RGS Development (NL) sind hier weitere Vertreter wie Hitachi (Japan), Romny Scientific (USA), Sigma-Aldrich (USA) oder Alphabet Energy (USA) zu nennen.

Eine Anfang 2017 durchgeführte Recherche kam zu dem Ergebnis, dass, so dass sich die Thermoelektrik heute nachweislich an der Schwelle zu einer industriellen Umsetzung befindet.

6.3.2 Thermoelektrische Module

Des Weiteren wurden Informationen zu kommerziell erhältlichen Hochtemperatur-TEG recherchiert. Weltweit konnten ca. 10 industrielle Hersteller festgestellt werden, die hochtemperaturtaugliche TEG für Anwendungen oberhalb des Einsatzbereichs von Bi_2Te_3 produzieren. Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick zum Stand der Recherchen. Preisanfragen wurden nicht von allen Unternehmen beantwortet, oder mit Verweis auf laufende Entwicklungen/Prüfungen für spätere Zeitpunkte in Aussicht gestellt. In einigen Fällen mussten Geheimhaltungserklärungen zwischen dem DLR und den Anbietern geschlossen werden, die einer Veröffentlichung der Modulkosten oder der mitgeteilten Spezifikationen entgegenstehen.

Manufacturer	TE-Materials
HotBlock (FR)	Silicide
TEC TEG MFR (CA)	Calcium/Manganese & PbTe & PbTe/TAGS
Novus Energy (US)	HH
Alphabet Energy (US)	Silicide / Tetrahedrite
Romny Scientific (US)	Silicide
Evident (US)	HH
Thermo-GEN (SE)	PbTe
Furukawa (JP)	CoSb ₃
Kryotherm (RU)	PbTe
Thermonamic (CN)	PbSnTe

Abbildung 46: Übersicht kommerzieller TEG-Hersteller für Hochtemperatur-Module.

Innerhalb des Projekts wurden drei TEG-Module von zwei Herstellern charakterisiert. Nachfolgend werden die Ergebnisse dieser Messungen dargestellt

Hochtemperatur-TEG des kanadischen Herstellers TEC

TEC bietet ein TEG-Modul an, welches aus Cn/Mn-Oxid aufgebaut ist. Das Hochtemperaturmodul besitzt eine Fläche von $64.5 \times 64.5 \text{ mm}^2$ und enthält 256 Pellets (128 Doppelschenkel). Das Modul wird mit einer ungedeckten Kaltseite ausgeliefert. Die Heißeite ist mit einer keramischen Deckplatte versehen. Es wird zu einem Preis von 350 \$ angeboten. Folgende Informationen konnten über dieses Modul aus Herstellerangaben ermittelt werden.

Tabelle 10: Eigenschaften des oxidbasierten TEG-Moduls des Herstellers TEC. Die Angaben basieren auf einer Temperaturdifferenz $\Delta T = 750 \text{ K}$.

Modul	$T_{nmax} \text{ [K]}$	$T_{cmax} \text{ [K]}$	$V_0 / V_{opt} \text{ [V]}$	$I_{opt} \text{ [A]}$	$R_i \text{ [\Omega]}$	$P_{max} \text{ [W]}$	$P_{max_A} \text{ [Wcm}^{-2}\text{]}$
CMO-32-62S Oxide	1123	473	12.8 / 6.4	1.92	3.38	12.3	0.29

Das Modul arbeitet in einem Temperaturbereich bis 1123 K, womit es für die Anwendung an der Schubdüse nicht infrage kommt. Mit Blick auf Anwendungen in heißeren Sektionen des Triebwerks wurde das Modul dennoch charakterisiert. Die folgende Abbildung zeigt ein Bild des Moduls sowie eine Aufnahme während der

Installation innerhalb der Charakterisierungsanlage „TEGMA“ (Thermogenerator-Messapparatur) des DLR.

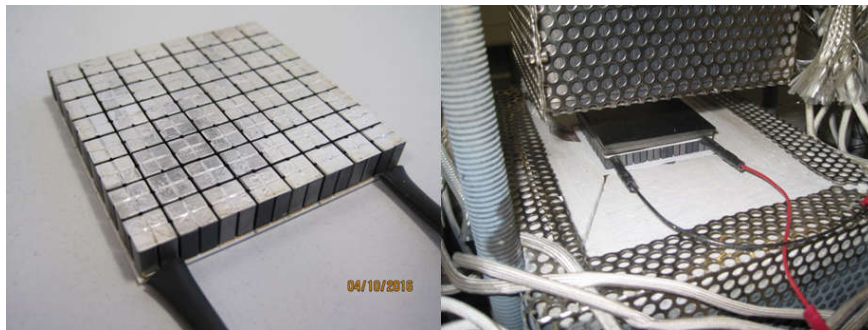


Abbildung 47: „CMO-32-62S“-Modul des Herstellers TEC-TEG (links) und bei Einbau in die Charakterisierungsanlage des DLR.

Das Modul wurde bis zu einer Heiseitentemperatur von 600°C bei einer Kaltseitentemperatur von 20°C vermessen. Das Modul zeigte bis 500°C Heiseitentemperatur eine gute Übereinstimmung mit den Herstellerspezifikationen. Bei 600°C versagte das Modul aufgrund eines elektrischen Kurzschlusses, wie dem Verlauf des elektrischen Innenwiderstands, siehe folgende Abbildung. Nach Ausbau des Moduls konnte der Defekt auf eine Verschiebung der thermoelektrischen Schenkel an der Kaltseite zurückgeführt werden. Aufgrund der speziellen Bauweise des Moduls (jeweils 2 elektrisch parallel angeordnete Schenkel unterhalb eines Brckenelements) und der mangelnden Stabilisierung der Schenkelanordnung durch die fehlende Deckplatte auf der Kaltseite wird die geringe mechanische Stabilität des Moduls als Grund für das Versagen angeführt.

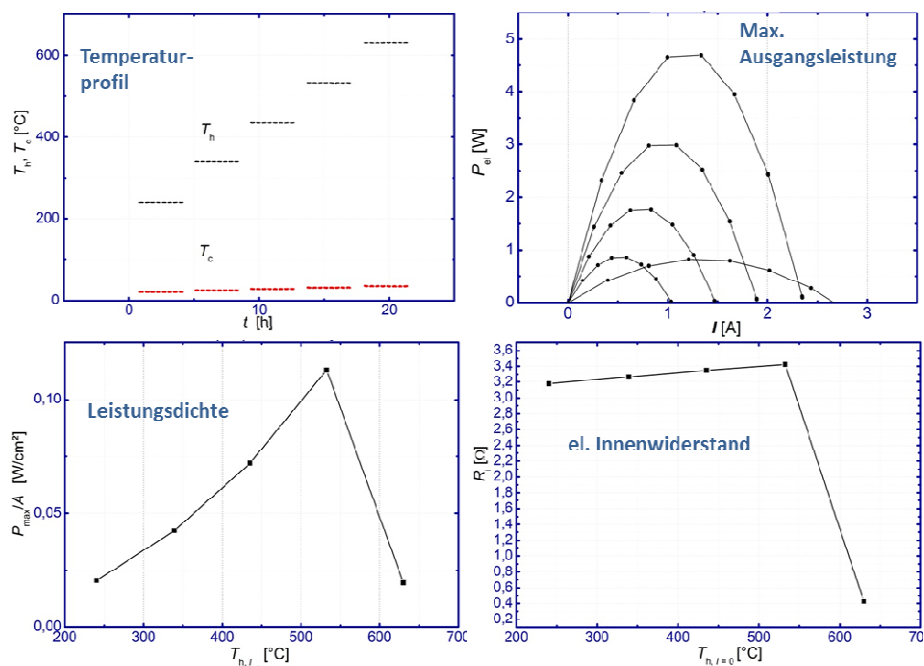


Abbildung 48: Messergebnisse des Moduls „CMO-32-62S“-Modul des Herstellers TEC-TEG. Temperaturprofil (oben links), Maximale Ausgangsleistung (oben rechts), Leistungsdichte (unten links), elektrischer Innenwiderstand (unten rechts).

Ein weiterer TEG von TEC basiert auf dem Material PbTe. Dieser TEG besitzt eine Fläche von 56 x 56 mm² und wird für einen Stückpreis von 94 \$ angeboten. Folgende Informationen konnten über dieses Modul ermittelt werden.

Tabelle 11: Eigenschaften des TEG-Moduls mit PbTe des Herstellers TEC. Die Angaben basieren auf einer Temperaturdifferenz $\Delta T = 300$ K.

Modul	T_{hmax} [K]	V_0 / V_{opt} [V]	I_{opt} [A]	R_i [Ω]	P_{max} [W]	P_{max_A} [Wcm ⁻²]
TEG1-PB-12611-6.0	633	9.2 / 4.6	4.7	0.97	21.7	0.69

Das PbTe-Modul arbeitet mit 633 K maximaler Heiseitentemperatur in einem Temperaturbereich, der die Bedingungen an der Schubdüse während der Flugphase Cruise abdeckt.

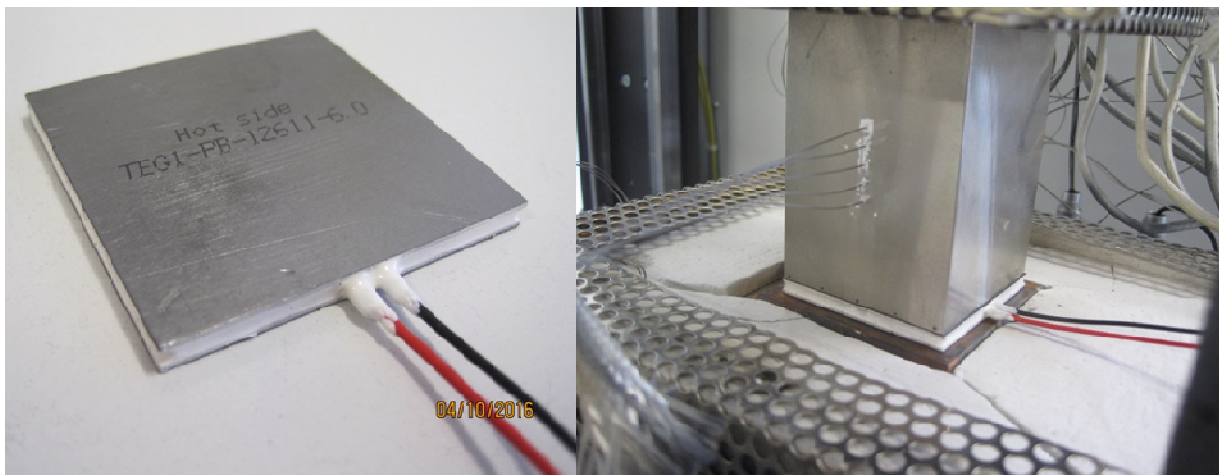


Abbildung 49: PbTe TEG „TEG1-PB-12611-6.0“ von TEC (links). TEG in Einbausituation innerhalb der Messanlage des DLR (rechts).

Das Modul ist bis 350°C Heiseitentemperatur und damit nur 10 K unterhalb der maximal spezifizierten Betriebstemperatur charakterisiert worden. Die Kaltseitentemperatur wurde bei 30°C festgehalten. Das Modul liefert bei $\Delta T = 320$ K eine Ausgangsleistung > 23 W, womit es bezogen auf seine Fläche eine Leistungsdichte > 0.75 W/cm² aufweist und die Herstellerangaben damit wahrscheinlich leicht übertrifft. Die Temperaturdifferenz während des Tests lag 20 K oberhalb der Herstellerangaben, so dass sich hierbei lediglich um eine Einschätzung handelt. Innerhalb der ersten Messung zeigte das Modul keine Degradationserscheinungen. Des Weiteren wird laut Herstellerangaben nur ein relativ geringer Anpressdruck von 1.3 MPa spezifiziert, was einer tendenziell leichter zu realisierenden thermischen Ankopplung des Moduls entgegenkommt.

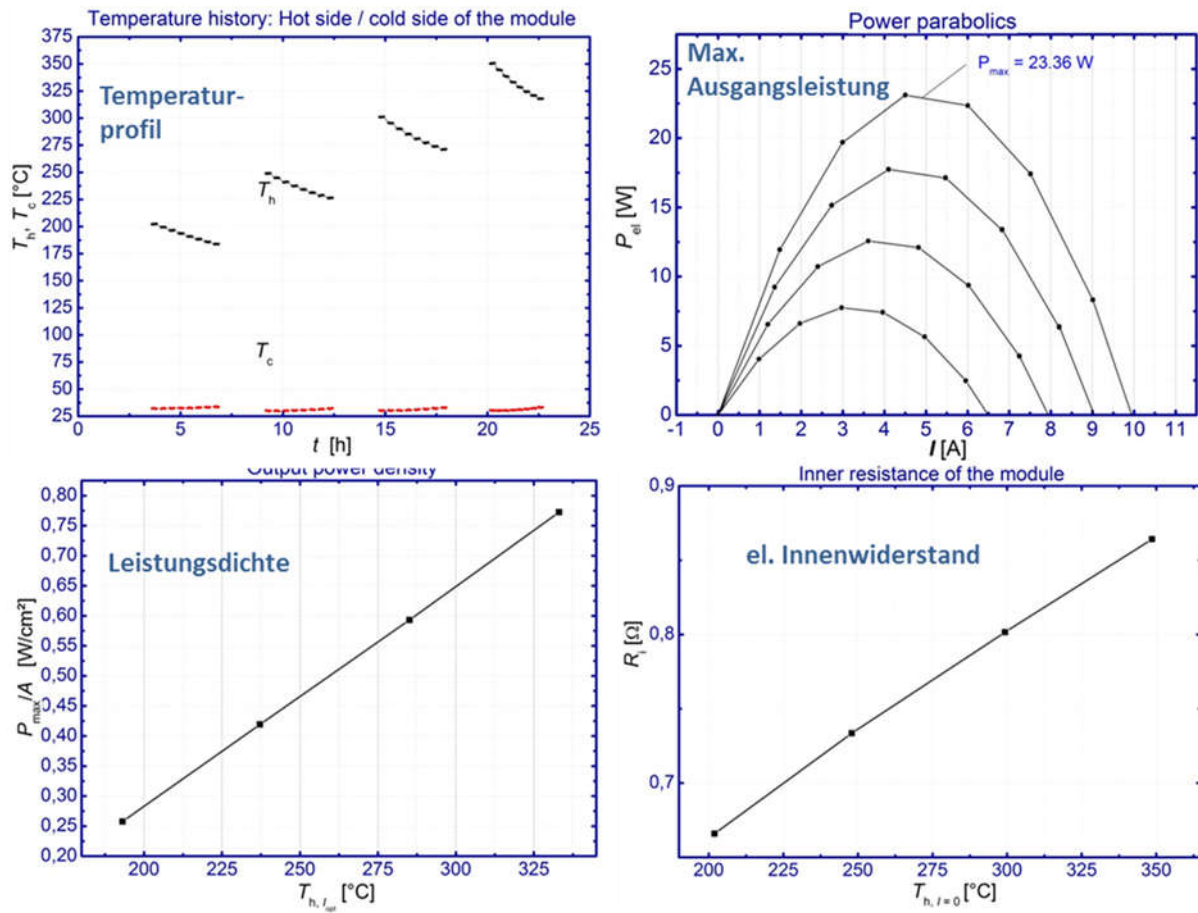


Abbildung 50: Messergebnisse des Moduls „TEG1-PB-12611-6.0“-Modul des Herstellers TEC-TEG. Temperaturprofil (oben links), Maximale Ausgangsleistung (oben rechts), Leistungsdichte (unten links), elektrischer Innenwiderstand (unten rechts).

Hochtemperatur-TEG des französischen Herstellers HotBlock

Der französische Hersteller Hotblock bietet einen Silizid-basierten TEG an, welcher aus 24 Pellets aufgebaut ist und Abmessungen von $17 \times 21 \times 7.1$ mm³ aufweist. Das Modul wird zu einem Stückpreis von 300 € angeboten (Stand Oktober 2016). Folgende Informationen gehen aus Herstellerangaben zu diesem Modul hervor.

Tabelle 12: Eigenschaften des Silizid-basierten TEG-Moduls des Herstellers Hot-Block. Die Angaben basieren auf einer Temperaturdifferenz $\Delta T = 500$ K bzw. 400 K.

Modul	T_h [K]	T_c [K]	V_{opt} [V]	I_{cc} [A]	R_i [Ω]	P_{max} [W]	P_{max_A} [Wcm^{-2}]
Nemo	853	353	2.6	5.53	0.48	3.6	1.0
Nemo	753	353	2.0	4.45	0.45	2.2	0.61

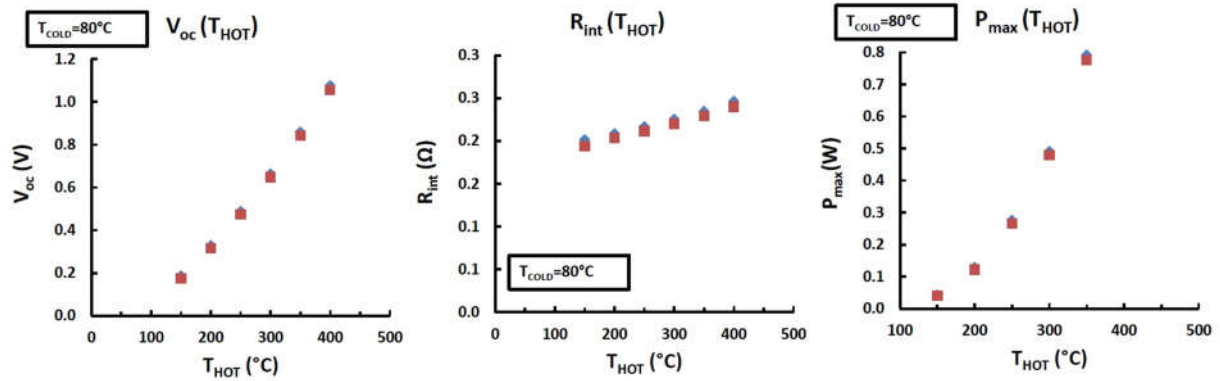


Abbildung 51: Zusätzliche temperaturabhängige Herstellerangaben von HotBlock zum Silizid TEG „Nemo: G-24-20-7-A-030516-01“. Leerlaufspannung (links), elektrischer Innenwiderstand (Mitte), maximale Ausgangsleistung (rechts) – alle dargestellten Eigenschaften in Abhängigkeit der Heißseite-temperatur bei einer Kaltseitentemperatur von 80°C (353 K).

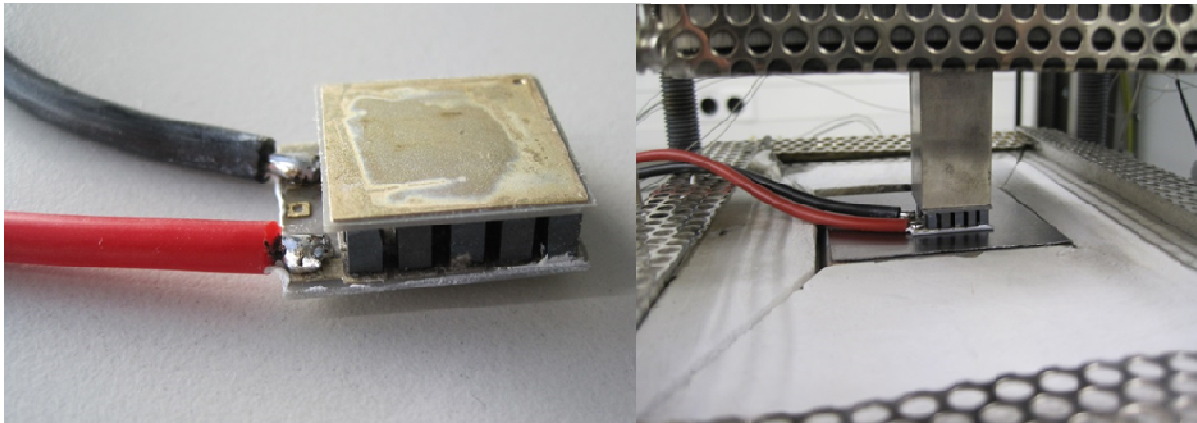


Abbildung 52: Silizid TEG „Nemo: G-24-20-7-A-030516-01“ von HotBlock (links). TEG in Einbausituation innerhalb der Messanlage des DLR.

Die ersten Messungen wurden bei einem mechanischen Anpressdruck von 1 MPa durchgeführt (typ. Druck lt. Herstellerangaben). Die Messung konnte aufgrund des eingesetzten Wärmeübertragers an der Heißseite nur bis zu einer maximalen Heiseitentemperatur von 823 K durchgeführt werden. Die Kaltseitentemperatur betrug für alle Lastzustände 248 K.

Die nachfolgenden Grafiken zeigen die ermittelten Messergebnisse. Das TEG-Modul wurde mehreren Temperaturzyklen unterzogen. Die folgende Abbildung zeigt das aufgeprägte Temperaturprofil.

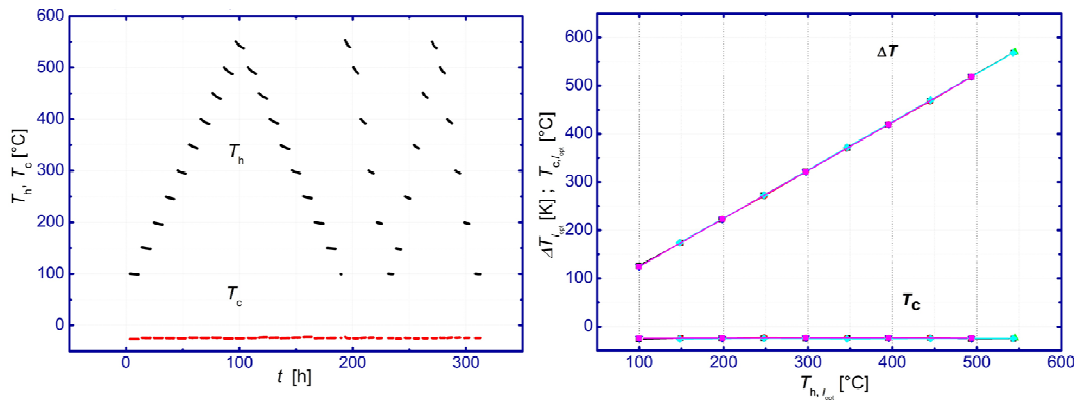


Abbildung 53: Temperaturprofil der Heiseiten- und Kaltseitentemperatur T_h / T_c (links). Resultierende Temperaturdifferenz ΔT am TEG (rechts).

Innerhalb dieser Zyklen konnte bereits eine erhebliche Zunahme des elektrischen Innenwiderstands des getesteten Moduls beobachtet werden.

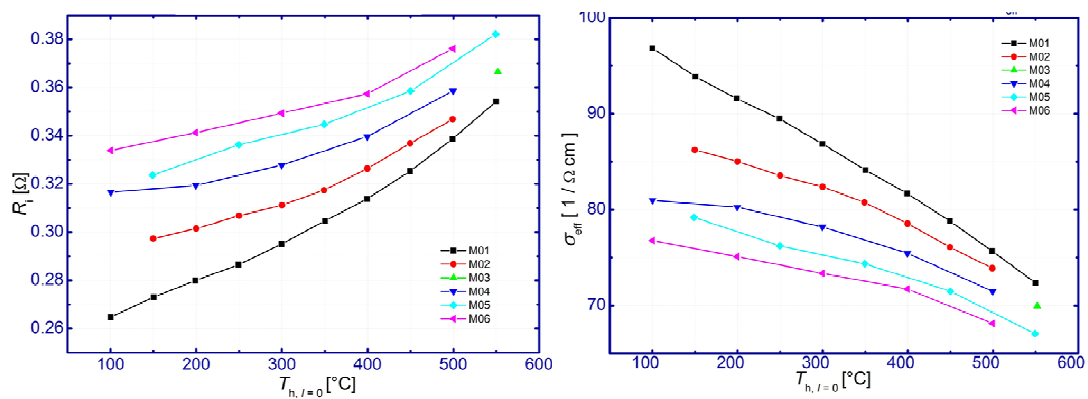


Abbildung 54: Verlauf des elektrischen Innenwiderstands während der thermischen Zyklierung (links). Berechnete effektive Leitfähigkeit des TEG-Moduls (rechts).

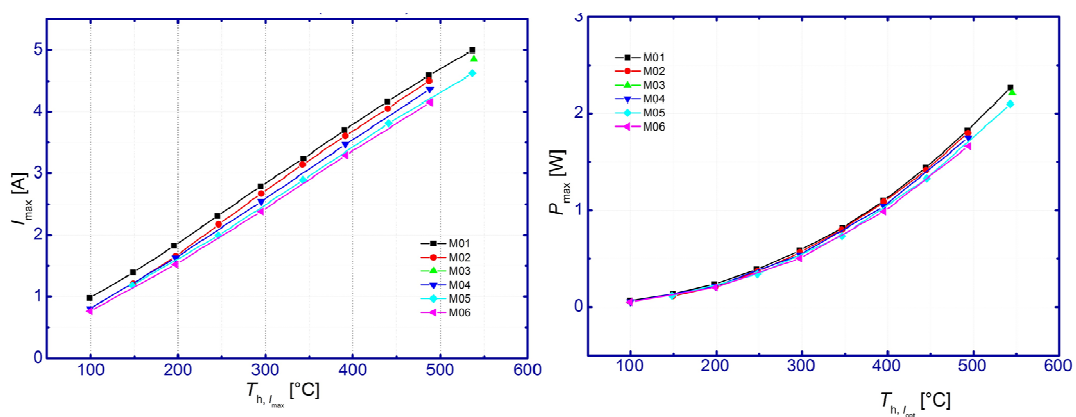


Abbildung 55: Verlauf des Kurzschlussstromes während der thermischen Zyklierung (links). Veränderung der maximalen Ausgangsleistung im Verlauf der Zyklierung (rechts).

Mit Zunahme des elektrischen Innenwiderstands sinkt sowohl der Kurzschlussstrom als auch die maximale Leistungsabgabe des Moduls ab. In Folge dessen verringert sich bei gleichgebliebenen thermischen Verhältnissen der Modulwirkungsgrad ebenfalls.

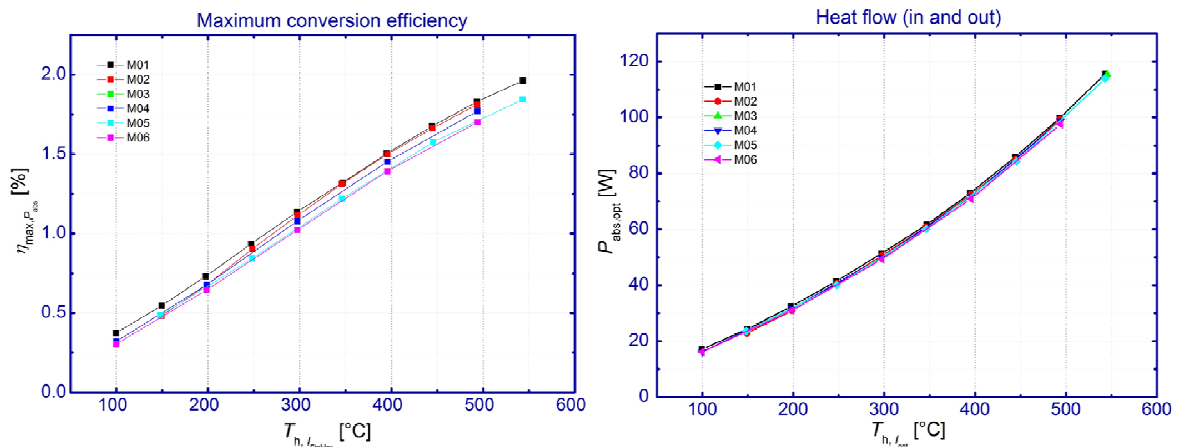


Abbildung 56: Verlauf des maximalen Modulwirkungsgrades während der thermischen Zyklierung (links). Gleichbleibender Wärmefluss in das TEG-Modul (rechts).

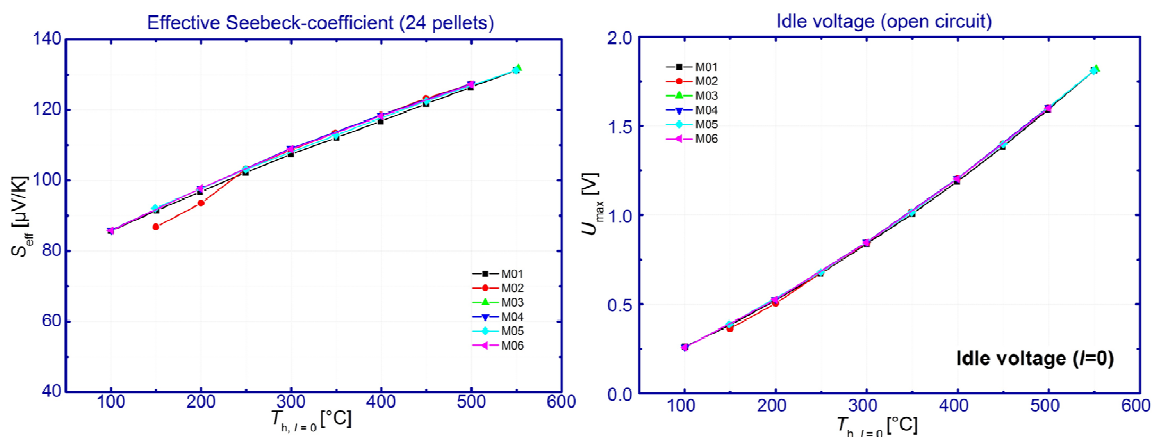


Abbildung 57: Annähernd stabiler Verlauf des integralen Seebeck-Koeffizienten (links) und der Leerlaufspannung (rechts) des Moduls während der Zyklierung.

Eine Bestätigung der gleichbleibenden thermischen Verhältnisse lässt sich aus den Messdaten der Leerlaufspannung und des integralen Seebeck-Koeffizienten ableiten (siehe oben). Die Abweichungen innerhalb der Abkühlmessung M02 sind auf eine temporäre Verringerung des mechanischen Anpressdrucks zurückzuführen. Dieser wurde nach Abkühlung (M02) auf 1 MPa nachgestellt. Nachfolgende Zyklen waren hiervon nicht betroffen.

Die Messungen fanden nicht unter Temperaturbedingungen statt, die nicht exakt mit den Spezifikationen des Datenblatts übereinstimmen (Datenblatt: $T_h = 480^\circ\text{C}$ bzw. $T_h = 580^\circ\text{C}$, $T_c = 80^\circ\text{C}$ / Experiment: $T_h < 550^\circ\text{C}$, $T_c = -25^\circ\text{C}$). Der Hersteller spezifiziert für das Modul bei einer Temperaturdifferenz von 500 K eine

Ausgangsleistung von 3.6 W. Da das Experiment bei bis 525 K Temperaturdifferenz und bei wesentlich geringerer Kaltseitentemperatur durchgeführt wurde ist angesichts der gemessenen maximalen Ausgangsleistung von 2.26 W davon auszugehen, dass die Leistungsangaben des Herstellers nicht erreicht werden. Für die Anwendbarkeit dieses Modultyps ist jedoch die relativ schlechte Stabilität für den untersuchten Temperaturbereich ein weitaus stärkeres Ausschlusskriterium.

Ein zweites Exemplar des Silizid-basierten TEG von HotBlock wurde bei niedriger Temperatur aber ansonsten identischen Messbedingungen charakterisiert. Die nachfolgenden Grafiken zeigen die ermittelten Messergebnisse im Vergleich beider TEG-Messungen. Die TEG-Module wurde mehreren Temperaturzyklen unterzogen, wobei das zweite Modul lediglich bis 673 K zyklisiert wurde. Die folgende Abbildung zeigt die ermittelten Ergebnisse im Vergleich.

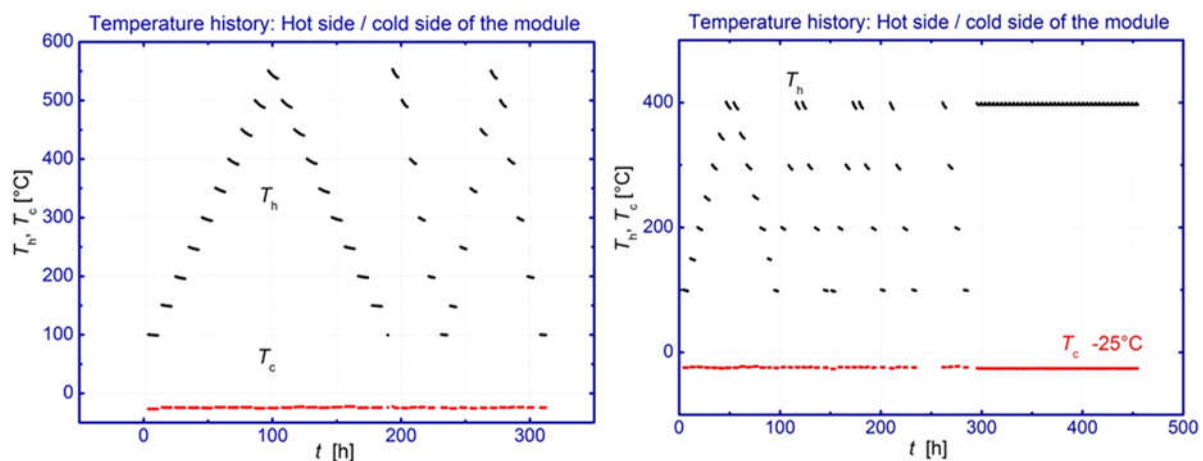


Abbildung 58: Temperaturprofil der Heißseiten- und Kaltseitentemperatur T_h / T_c (links: Messung an erstem TEG / rechts: Messung an zweitem TEG unter reduzierter Heißseitentemperatur).

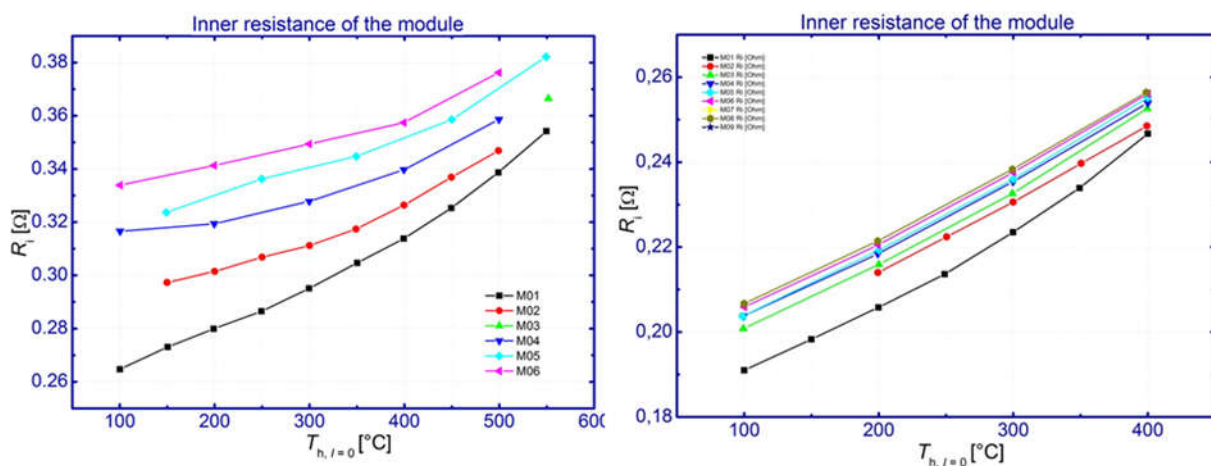


Abbildung 59: Verlauf des elektrischen Innenwiderstands während der thermischen Zyklierung (links bis 550°C / rechts bis 400°C).

Innerhalb dieser Zyklen konnte in beiden Fällen eine messbare Zunahme des elektrischen Innenwiderstands festgestellt werden, die bei Zyklisierung bis 550°C keine Stationarität erreicht. Bei Zyklisierung bis 400°C steigt der Innenwiderstand ebenfalls an, sättigt jedoch zusehends nach dem dritten Zyklus. Weiterhin nimmt der Widerstand mit ca. 200 mΩ signifikant weniger zu als bei Zyklisierung bis 550°C ($\Delta R_i > 700 \text{ m}\Omega$). Die Ergebnisse zeigen bei Vergleich der Startwerte jedoch auch signifikante Unterschiede vor Beginn der Temperaturzyklen, was auf eine erhöhte Exemplarstreuung hinweist.

Mit Zunahme des elektrischen Innenwiderstands sinken sowohl der Kurzschlussstrom als auch die maximale Leistungsabgabe der Module ab. Die Messung des zweiten TEG liefert jedoch prinzipiell eine höhere Leistung und einen besseren Wirkungsgrad im überlappenden Temperaturbereich, was aus dem geringeren Innenwiderstand resultiert.

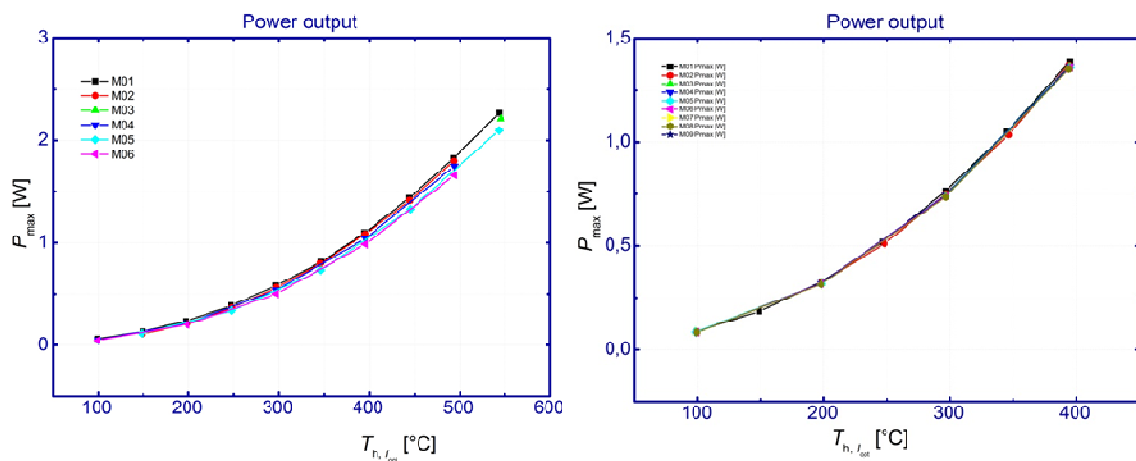


Abbildung 60: Verlauf der maximalen Ausgangsleistung während der thermischen Zyklisierung (links ersten Modul bis 550°C / rechts zweites Modul bis 400°C).

Die Innenwiderstandszunahme (~10%) des zweiten TEG zeigt eine unterproportionale Abnahme der maximalen Ausgangsleistung von ca. 5%. Dies kann auf die im Laufe der Zyklisierung beobachtbare Verbesserung der thermischen Ankopplung zurückzuführen sein, welche anhand des steigenden Seebeck-Koeffizienten bzw. der Leerlaufspannung nachzuvollziehen ist. Dadurch kann der Effekt des steigenden elektrischen Innenwiderstands auf die Ausgangsleistung teilweise kompensiert werden.

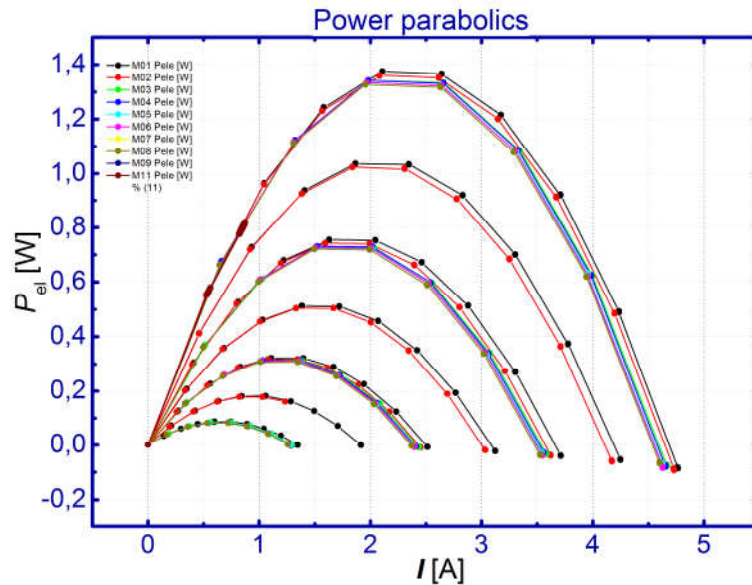


Abbildung 61: Entwicklung der Leistungsparabeln im Verlauf der thermischen Zyklisierung des zweiten Moduls bis 400°C zeigt die Abnahme der Ausgangsleistung und des Kurzschlussstromes.

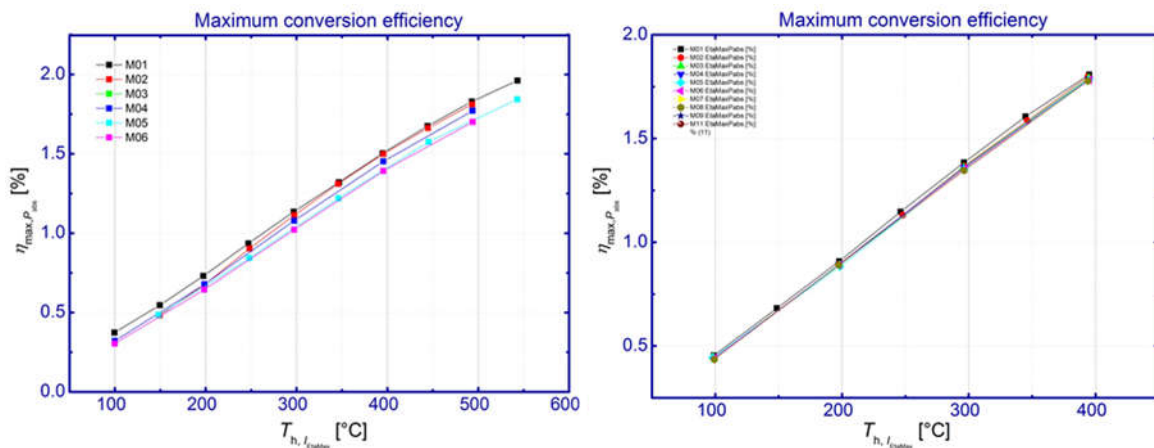


Abbildung 62: Verlauf des maximalen Modulwirkungsgrades während der thermischen Zyklisierung (links erstes Modul bis 550°C / rechts zweites Modul bis 400°C).

Konsistent mit den Ergebnissen der Leistungsmessung weist das zweite Modul einen besseren Wirkungsgrad auf, der bei 400°C Heißeitentemperatur bei 1.75% liegt und damit gegenüber dem ersten Modul bei gleicher Temperaturdifferenz einen annähernd um 17% höheren Wert erreicht.

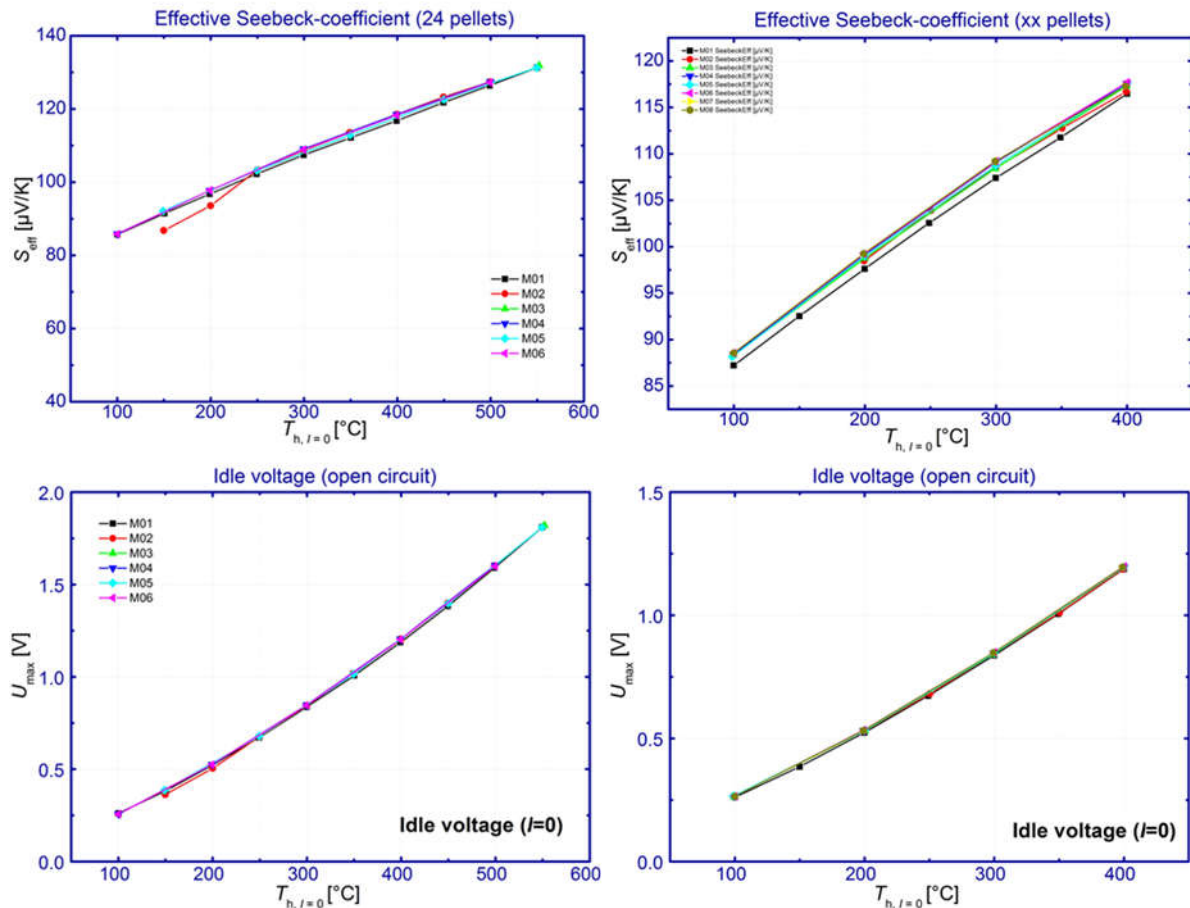


Abbildung 63: Annähernd stabiler und vergleichbarer Verlauf des integralen Seebeck-Koeffizienten (oben) und der Leerlaufspannung (unten) des ersten Moduls während der Zyklisierung (links bis 550°C). Ergebnisse der Zyklisierungsmessung bis 400°C am zweiten Modul weisen einen steigenden Seebeck-Koeffizienten auf, was für eine Verbesserung der thermischen Ankopplung des TEG spricht.

Eine Bestätigung der gleichbleibenden thermischen Verhältnisse lässt sich aus den Messdaten der Leerlaufspannungen und der integralen Seebeck-Koeffizienten ableiten (siehe oben), welche im überlappenden Temperaturbereich gut übereinstimmen. Die beobachteten Unterschiede bei der Ausgangsleistung und dem Wirkungsgrad sind daher primär auf Unterschiede der elektrischen Kontaktwiderstände zurückzuführen.

Die durchgeführten Messungen an den Hochtemperatur-TEG zeigen ein durchmischtes Bild über die derzeit am Markt erhältlichen Module. Die vom Temperaturbereich an nächsten liegenden und damit für die Schubdüsenanwendung infrage kommenden Modelle sind das PbTe-Modul von TEC TEG und das Silizid-basierte Modul von HotBlock. Beide Module weisen eine relativ hohe Leistungsdichte $> 0.6 \text{ W/cm}^2$ auf. Aufgrund der beobachteten Instabilität, welche zwar bei Heißeitens-temperaturen bis 400°C zumindest teilweise innerhalb der ersten Temperaturzyklen zu sättigen scheint, der Exemplarstreuung und des höheren Anschaffungspreises,

besitzt das Silizid-Modul gegenwärtig eine Reihe von Nachteilen gegenüber dem PbTe-Modul von TEC TEG. Obgleich die gravimetrische Leistungsdichte eines PbTe-TEG für die Anwendung an der Schubdüse höchstwahrscheinlich nicht infrage kommen wird, bildet das Modell von TEC TEG eine gute Ausgangsbasis für weitergehende experimentelle Untersuchungen. Durch die Stabilität und den relativ geringen Preis kann das PbTe-Modul in folgenden Projekten zur Validierung der aerodynamischen Ergebnisse des TERA-Projekts eingesetzt werden. Auch könnten bereits Lösungen zur thermischen Anbindung des Moduls an die Schubdüse auf Basis dieses Moduls erarbeitet werden. Für den Anwendungsfall am Triebwerk könnte das PbTe-Modul als Platzhalter in zukünftigen Entwicklungsarbeiten dienen und bei Erscheinen neuer Modultypen mit höherer Leistungsdichte substituiert werden.

7 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit vorgegebenen Zielen

In der folgenden Tabelle sind die Projektziele den Ergebnissen gegenübergestellt.

Tabelle 13: Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den vorgegebenen Zielen.

Vorgegebene Ziele	Erreichte Ziele
<ul style="list-style-type: none"> Bewertung des Stabilitätsverhaltens thermoelektrischer Halbleitermaterialien 	<ul style="list-style-type: none"> Alterung von Mg₂Sn unter Vakuum- und Argon-Atmosphäre: <ul style="list-style-type: none"> - Auswirkungen auf thermoelektrische Transportgrößen ermittelt - Keine Phasenseparation der Mg₂SiSn-Matrix feststellbar bis 450°C - Änderung der Transporteigenschaften begleitet durch Sb-Verlust Wirksamkeit der Beschichtung von Mg₂Sn mit BN für Erhalt thermoelektrischen Transportgrößen nachgewiesen Alterung von Skutteruditen unter Sauerstoff-haltiger Atmosphäre: <ul style="list-style-type: none"> - Evolution des chemischen Zusammensetzung dargestellt - Nachweis der entstehenden Fremdphasen - Quantitative Auswirkungen auf thermoelektrische Transportgrößen ermittelt Keine Alterung von Skutteruditproben unter Sauerstoffausschluss bis 500°C nachweisbar (im Rahmen der Messgenauigkeit) Quantitativer Nachweis des Kornwachstums im Laufe der Alterung von Skutteruditen. Kein nennenswertes Kornwachstum bei Mg₂Sn feststellbar
<ul style="list-style-type: none"> Ermittlung von Einflüssen des TEG-Designs auf Leistungsparameter Anpassung und Optimierung des TEG-Designs auf Betriebsbedingungen im Triebwerk 	<ul style="list-style-type: none"> Quantifizierung der Leistungsänderungen des TEG für variierende Schenkellängen, Füllgrad, Kapselung, Füllmaterial, elektrische Kontaktwiderstände. Bestimmung der Leistungsdichte für variierende Füllgrade, Wärmeübertragungskoeffizienten beider Strömungen Variation der Materialeigenschaften (Variation des zT-Wertes) und Ermittlung der resultierenden Leistungsdichte
<ul style="list-style-type: none"> Thermoelektrik Detailanalyse 	<ul style="list-style-type: none"> Recherche zum Stand der Leistungsfähigkeit (zT-Werte) von hochtemperaturtauglichen TE-Materialien: Skutterudite, HH-Legierungen und Mg-basierte Silizide Recherche zum Stabilitätsverhalten von hochtemperaturtauglicher TE-Materialien Recherche zum Stand kommerziell erhältlicher hochtemperaturtauglicher TEG-Module Messungen der Leistungsdichte und des Stabilitätsverhaltens an erhältlichen Hochtemperatur-TEG-Modulen

8 Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Mit Zuwendungsbescheid des BMWi vom 06.08.2014 hat das Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. eine nicht rückzahlbare Zuwendung in Höhe von 264.600,00 € bewilligt bekommen. Dieser Betrag entspricht 90% der förderfähigen Gesamtausgaben von 294.000,00 €. Die anderen 10% (29.400,00 €) wurden durch den Industriepartner des Konsortiums, die MTU, zugesagt. Dadurch ergeben sich bewilligte Ausgaben in Höhe von 291.060,00 €.

Während der Laufzeit von 31 Monaten sind dem DLR Gesamtkosten in Höhe von 283.531,9 € entstanden. Die stärkste und wichtigste Position sind die Personalkosten für Beschäftigte E12-E15 (274.059,95 €). Die für Dienstreisen entstandenen Ausgaben

in Höhe von 1.531,29 € ergeben sich aus diversen Projekttreffen sowie der Teilnahme am DLRK in Braunschweig.

Da die nachkalkulatorischen Ist-Sätze des DLR für das letzte Projektjahr 2017 erst im Jahresabschluss des Folgejahres (Februar/März) zur Verfügung stehen werden, ist der Verwendungsnachweis als vorläufig zu betrachten.

9 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Wie unter 4.1 dargelegt, existierte vor dem Projekt noch keine umfassende Bewertung des Potenzials der thermoelektrischen Abwärmenutzung im Triebwerk. In diesem Zusammenhang waren die für die Energierückgewinnung zur Verfügung stehenden Wärmeströme und damit mögliche Leistungsausbeuten durch TEG nicht bekannt. Die zur Bewertung des Potenzials notwendige Bestimmung der systemseitigen Anforderungen an die Leistungsdichte der TEG erforderte in einem ersten Schritt den Entwurf einer geeigneten Bewertungsmethodik und die Identifikation aller relevanten Sensitivitäten des Systemverhaltens von leistungsbestimmenden Einflussfaktoren der implementierten Sub-Systeme. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Simulationstools erstmals für die TEG-Anwendung im Triebwerk innerhalb eines multidisziplinären Gesamtansatzes gebündelt, um wirkende Abhängigkeiten zwischen dem Referenzflugzeug, der Triebwerksfunktion sowie der Auslegung des TEG-Systems offenzulegen. Im Ergebnis ermöglichte dieser Ansatz erstmals die Bestimmung der effektiven Betriebsbedingungen für TEG im Triebwerk, wodurch die Optimierung der Komponentenauslegung und in deren Folge die Potenzialanalyse ermöglicht wurde. Die geleisteten Arbeiten waren für eine fundierte Quantifizierung der möglichen Einsparungen des Treibstoffverbrauchs zwingend notwendig. Nach Abschluss des Projekts können erstmals genaue Anforderungen an thermoelektrische Materialien, Generatormodule sowie an das Wärmeübertragungssystem nachvollziehbar für den Einsatzfall im Triebwerk formuliert werden, wodurch klare Entwicklungsziele vorgegeben werden können. Die Projektergebnisse wurden innerhalb eines Forschungsplans gebündelt, so dass aufgrund des positiven Befunds zum Einsparpotenzial für den Treibstoffverbrauch eine ideale Basis für Weiterentwicklungen und damit eine hohe Anschlussfähigkeit geschaffen wurde.

10 Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit & Verwertungsplan

Im Rahmen des TERA-Projekts wurde gezeigt, dass ein prinzipieller Effizienzgewinn durch den Einsatz der thermoelektrischen Rekuperation (TER) möglich ist und welche Anforderungen der thermoelektrische Generator sowie das Wärmeübertragungssystem erfüllen müssen. Eine detaillierte ökonomische Betrachtung wurde nicht durchgeführt. Eine erste Schätzung der aus heutiger Sicht bekannten Kosten für die Integration der zu erwartenden thermoelektrischen Generatorleistung zeigt

jedoch, dass sich der untersuchte Anwendungsfall auch aus wirtschaftlicher Sicht lohnen könnte. Eine direkte wirtschaftliche Verwertbarkeit der Projektergebnisse ist aufgrund der noch notwendigen Entwicklungsschritte zur Erhöhung der Einsatzreife und der in diesem Projekt nicht beinhalteten experimentellen Arbeiten nicht gegeben.

Der Nutzen des Projekts ist durch den positiven Befund zum Effizienzgewinn durch den Einsatz der thermoelektrischen Rekuperation sowie der präzisen Quantifizierung von Anforderungen der benötigten Teilsysteme gegeben. Hierdurch ermöglichen sich entlang der gesamten Wertschöpfungskette Anknüpfungsmöglichkeiten für Folgeprojekte, die sich bspw. der experimentellen Validierung der Projektergebnisse und damit der Optimierung der Teilsysteme auf fundierter Grundlage widmen können. Die wissenschaftliche Verwertung findet im Rahmen der Veröffentlichungen statt (siehe Abschnitt 12).

11 Während des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens

Es gibt eine Anzahl von Patenten, die die thermoelektrische Abwärmenutzung in Flugzeugen beschreiben. Dort geht es jedoch häufig um die Nutzung von thermischen Gradienten, z.B. zwischen Flugzeuginnerem und der Atmosphäre, zum Betreiben von Sensornetzwerken. Weiterhin gibt es Patente, die die Anwendung von thermoelektrischen Elementen in Wärmetauschern beschreiben.

Folgende Patente, die die Abwärmenutzung am Triebwerk beschreiben, um den Generator zu entlasten oder ersetzen, sind während der Laufzeit bekannt geworden:

- US2011283712 (A1) — 2011-11-24 TURBOMECA [FR]
Anwendung im Triebwerk in Ringgeometrie mit Kühlfluid
- GB2496839 (A) — 2013-05-29 GE AVIAT SYSTEMS LTD [GB]
Generelle Nutzung von TEG in Flugzeugen
- WO2014135171 (A4) — 2014-12-04 ATTA MOUSTAFA MAHMOUD ABD EL-DAYM [EG]
Integration von TEG in Kühlsystem der Brennkammerwände
- RU2548833 (C1) — 2015-04-20 ROSSIJSKAJA FEDERATSIIJA OT IM KOTOROJ VYSTUPAET MIN OBORONY RF [RU]; FEDERAL NOE G KAZENNOE VOENNOE OBRAZOVATEL NOE UCHREZHDENIE VYSSHEGO PROFESSIONAL NOGO OBRAZOVANIJA [RU]
TEG zwischen heißen Bereichen (Brennkammer, Nachbrenner ...) und Außenhaut zur Speisung von Akkumulatoren. Ziel ist Stromversorgung, wenn Generatoren nicht verfügbar
- US2016075438 (A1) — 2016-03-17 UNITED TECHNOLOGIES CORP [US]

TEG im Triebwerk, um Triebwerkselektronik zu versorgen

- WO2016062928 (A1) — 2016-04-28 HUTCHINSON [FR]
Mechanisch robuste TEG-Integration in Triebwerk

12 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Das DLR war an der Erstellung der folgenden Veröffentlichungen beteiligt oder federführend beteiligt:

1. 2015 DLRK-Konferenzbeitrag:

C. Bode, J. Friedrichs, R. Somdalen, J. Köhler, K.-D. Büchter, C. Falter, U. Kling, P. Ziolkowski, K. Zabrocki, E. Müller, and D. Kozulovic, "TERA - Energy Recuperation for Aviation Project Overview and Potentials," Deutscher Luft- und Raumfahrtkongress, Potsdam 2015 [32]

2. 2016 ASME IMECE-Konferenzbeitrag:

Thermoelectric Energy Recuperation for Aviation – Project Overview and Potentials (anschließende Journal-Veröffentlichung, s. 5.)

3. 2016 DLRK-Konferenzbeiträge:

P. Ziolkowski, E. Müller, K.-D. Büchter, U. Kling, C. Bode, J. Friedrichs, F. Ahrendts, J. Köhler, D. Kozulovic, "Thermoelectric generators for Energy Recuperation in aviation jet engines – highly Accurate performance assessment of thermoelectric modules"

F. Ahrendts, P. Ziolkowski, R. Somadalen, J. Köhler, "Electrical Integration of a Thermoelectric Generator for Recuperation in Aircraft Engine"

4. 2016 ECT-Konferenzbeitrag:

F. Ahrendts, P. Ziolkowski, R. Somadalen, J. Köhler, "Thermoelectric energy recuperation for aviation jet engines"

5. 2017 ASME Journalpublikation:

C. Bode, J. Friedrichs, R. Somdalen, J. Köhler, K.-D. Büchter, C. Falter, U. Kling, P. Ziolkowski, K. Zabrocki, E. Müller, and D. Kozulovic, "Potential of Future Thermoelectric Energy Recuperation in Aviation," Journal of Engineering for Gas Turbines and Power 139(10), 101201 (May 09, 2017) [78]

6. 2017 CEAS-Konferenzbeitrag:

Büchter, K.-D., Kling, U., Bode, C., Friedrichs, J., "Estimation of Mission Fuel Savings Potential using Thermoelectric Recuperation in Aero-engines," Aerospace Europe 6th CEAS Conference, Bukarest 2017 (accepted).

7. 2017 ECT-Konferenzbeitrag:

P. Ziolkowski, F. Ahrends, C. Bode, K.-D. Büchter, E. Müller, "Thermoelectric Energy Recuperation for Aviation: Adaption of TEG Design to System Requirements and Simulations of Resulting Performance"

13 Literaturverzeichnis

- [1] Advisory Council for Aeronautics Research in Europe (ACARE), <http://www.acare4europe.com/documents/latest-acare-documents/acare-flightpath-2050>
- [2] A. Patyk, "Thermoelectric generators for efficiency improvement of power generation by motor generators – Environmental and economic perspectives," *Applied Energy*, vol. 102, pp. 1448-1457, 2013.
- [3] D.M. Rowe, "Weight Penalty Incurred in Thermoelectric Recovery of Automobile Exhaust Heat", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 40, No. 5, 2011, p. 784.
- [4] S. Kumar, "Thermoelectric Generators for Automotive Waste Heat Recovery Systems Part I: Numerical Modeling and Baseline Model Analysis", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 42, No. 4, 2013, p. 665.
- [5] Kuroki, T., et al. "Waste Heat Recovery in Steel Works Using Thermoelectric Generator". in 11th European Conference on Thermoelectrics. 2013. Noordwijk, Netherlands.
- [6] Wettbewerbsaufruf Automotive und Produktion NRW
http://old.mv.fh-duesseldorf.de/d_pers/Adam_Mario/b_forschung/bm_projekte/Praesentation_EnerTEG.pdf
- [7] U. Vetter, 4. Zwischenbericht des Projektes "TeWab", https://www.badenova.de/mediapool/media/dokumente/unternehmensbereiche_1/stab_1/innovationsfonds/zwischenberichte/2014_7/2014-07_ZB_04.pdf
- [8] <https://solarsystem.nasa.gov/rps/rtg.cfm>, Retrieved 2017-07-21.
- [9] <https://voyager.jpl.nasa.gov/image/assembly.html>, Retrieved 2017-07-21.
- [10] H. A. Gabbar et al., "Evaluation and optimization of thermoelectric generator network for waste heat utilization in nuclear power plants and non-nuclear energy applications," *Annals of Nuclear Energy*, vol. 101, pp. 454-464, March 2017.
- [11] D. Zhao and G. Tan, "A review of thermoelectric cooling: Materials, modeling and applications," *Applied Thermal Engineering*, vol. 66, no. 1-2, pp. 15-24, May 2014.
- [12] Gentherm Brochure, "*Gentherm Global Power Technologies*", Rev.01-15, http://www.genthermglobalpower.com/sites/default/files/product_files/2.%20TEG%20Brochure%20GPT%20Penguins%20Rev%201-15_v9%20web.pdf, Retrieved 2016-05-10.
- [13] Telgen: <http://www.telgen.ru/thermoelectric%20generator%20station.html>, Retrieved: 2016-05-10.
- [14] Samson, D., "Aircraft-Specific Thermoelectric Generator Module", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 39, No. 9, 2010, p. 2092.
- [15] Kluge, M., „Energy Harvesting für drahtlose Sensorik in Fluggeräten“, *Technik in Bayern*, Ausgabe 6/2010, p. 15.
- [16] Samson, D., "Flight Test Results of a Thermoelectric Energy Harvester for Aircraft", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 41, No. 6, 2012, p. 1134.
- [17] Kluge, M., „Energieautarke Systeme für Aeronautische Anwendungen“, Präsentation zum 6. GMM Workshop Energieautarke Sensorik, Hamburg, 2010.
- [18] Park, G., "Energy Harvesting for Structural Health Monitoring Sensor Networks", *Journal of Infrastructure Systems*, Vol. 14, No. 1, 2008, p. 64.
- [19] Paradiso, J.A., "Energy Scavenging for Mobile and Wireless Electronics", *IEEE Pervasive Computing*, Vol. 4, 2005, p. 18.

- [20] E. Köhler et al., "Proof of Concept Thermoelectric Energy Harvester Powering Wireless Sensor on Gas Turbine," in EVI-GTI and PIWG Joint Conference on Gas Turbine Instrumentation, Berlin, Germany, 2016, p. 6.
- [21] L.V. Allmen et al., "Aircraft Strain WSN Powered by Heat Storage Harvesting," IEEE Transactions on Industrial Electronics, vol. 64, no. 9, pp. 7284-7292, January 2017.
- [22] Viennois R, Colinet C, Jund P, Tédénac J-C. Phase stability of ternary antiferrotype compounds in the quasi-binary systems Mg₂X–Mg₂Y (X, Y = Si, Ge, Sn) via ab-initio calculations. *Intermetallics*. 2012;31:145-51.
- [23] Zhao LD, Dravid VP, Kanatzidis MG. The panoramic approach to high performance thermoelectrics. *Energ Environ Sci*. 2014;7(1):251-68.
- [24] Sang Hyun Park, Yeongseon Kim, Chung-Yul Yoo, "Oxidation suppression characteristics of the YSZ coating on Mg₂Si thermoelectric legs", *CERAMICS INTERNATIONAL*, v.42, no.8, pp.10279 - 10288
- [25] A.F. Ioffe "Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling", Infosearch, 1957
- [26] Z. Liu, Y. Zhang, J. Mao, W. Gao, Y. Wang, J. Shuai, W. Cai, J. Sui, Z. Ren, "The microscopic origin of low thermal conductivity for enhanced thermoelectric performance of Yb doped MgAgSb", *Acta Materialia*, Vol. 128, No. 15, 2017, pp. 227–234, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.02.015>
- [27] G.S. Polymeris, N. Vlachos, A.U. Khan, E. Hatzikraniotis, Ch.B. Lioutas, A. Delimitis, E. Pavlidou, K.M. Paraskevopoulos, Th. Kyratsi, "Nanostructure and doping stimulated phase separation in high-ZT Mg₂Si_{0.55}Sn_{0.4}Ge_{0.05} compounds", *Acta Materialia* 83 (2015) 285–293
- [28] W. Liu, X. Yan, G. Chen, Z. Ren, "Recent advances in thermoelectric nanocomposites", *Nano Energy* 1 (1), (2012), pp. 42–56.
- [29] T.M. Tritt, "Thermoelectric phenomena, materials, and applications", *Annu Rev Mater Res* 41 (1), (2011), pp. 433–448.
- [30] J.R. Sootsman, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis, "New and old concepts in thermoelectric materials", *Angew Chem Int Ed Engl* 48 (46), (2009), pp. 8616–8639.
- [31] J. Heremans, V. Jovovic, E. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G. J. Snyder, "Enhancement of TE Efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states", *Science*, 321, pp. 554, (2008).
- [32] C. Jaworski, V. Kulbachinskii, J. Heremans, "Resonant level formed by tin in Bi₂Te₃ and the enhancement of room-temperature thermoelectric power. *Phys. Rev. B* 80, 233201, (2009).
- [33] J. König, „Thermoelektrische Grundlagen“, Wintersemester Vorlesung 2012/2013 "Thermoelektrik" der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Freiburg im Breisgau, 31.10.2012
- [34] J. König, A. Jacquot, H. Böttner, „Thermoelectric properties of n-type (Pb,Sn)Se thin films and bulk single crystals". *Proc. European Conference on thermoelectrics*, Como, Italy, (2010).
- [35] G. S. Nolas, J. Sharp, J. Goldsmid, "*Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*", Springer, Berlin, Heidelberg, (2001), p. 177.
- [36] G. J. Snyder, „Complex thermoelectric materials", *Nature Materials* 7, 2008, pp. 105 – 114, doi:10.1038/nmat2090
- [37] H. Kleinke, "*New bulk Materials for Thermoelectric Power Generation: Clathrates and Complex Antimonides*", *Chem Mater.*, Vol. 22, No. 3, (2010), p. 604.
- [38] C. Uher, "*Recent Progress in the Development of N-type Skutterudites*", Presentation: DoE-Workshop on Thermoelectrics, San Diego, (2009).
- [39] T. Caillat, "*Advanced High-Temperature Thermoelectric Devices*", Presentation: DoE-Workshop on Thermoelectrics, San Diego, (2009).
- [40] G. Rogl, "Structural and physical properties of n-type skutterudite Ca_{0.07}Ba_{0.23}Co_{3.95}Ni_{0.05}Sb₁₂", *Intermet.*, Vol. 18, No. 3, (2010), p. 394.
- [41] G. Rogl, "Thermoelectric properties of novel skutterudites with didymium: DD_y(Fe_{1-x}Co_x)₄Sb₁₂ and DD_y(Fe_{1-x}Ni_x)₄Sb₁₂", *Intermet.*, Vol. 18, No. 1, (2010), p. 57.

- [42] G. Rogl, "New p- and n-type skutterudites with $ZT > 1$ and nearly identical thermal expansion and mechanical properties", *Acta Mater.*, Vol. 61, No. 11, (2013), p. 4066.
- [43] G. Rogl, A. Grytsiv, P. Rogl, N. Peranio, E. Bauer, M. Zehetbauer, O. Eibl, "n-Type skutterudites $(R, Ba, Yb)_y Co_4 Sb_{12}$ ($R = Sr, La, Mm, DD, SrMm, SrDD$) approaching $ZT \approx 2$ " *Acta Materialia* 63 (2014) 30–43.
- [44] M.V. Daniel, M. Friedemann, J. Franke, M. Albrecht, "Thermal stability of thermoelectric $CoSb_3$ skutterudite thin films", *Thin Solid Films* 589, 2015, pp. 203–208
- [45] G. Nie, T. Ochi, S. Suzuki, M. Kikuchi, S. Ito, J. Guo, "Stability of Skutterudite Thermoelectric Materials", *Journal of Elec Materi* 43: 1752, 2014, doi:10.1007/s11664-013-2855-x
- [46] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli, G. P. Meisner, "Transport properties of pure and doped $MNiSn$ ($M = Zr, Hf$)", *Phys. Rev. B* 59, p. 8615, (1999).
- [47] H. Hohl, A. P Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wöfling, E. Bucher, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 11, (1999), p. 1697.
- [48] Y. Xia, S. Bhattacharya, V. Ponnambalam, A. L. Pope, S. J. Poon, T. M. Tritt, "Thermoelectric properties of semimetallic $(Zr, Hf)CoSb$ half-Heusler phases", *J. Appl. Phys.* 88, p. 1952, (2000).
- [49] S. Sportouch, P. Larson, M. Bastea, P. Brazis, J. Ireland, C. R. Kannewurf, S. D. Mahanti, C. Uher, M. G. Kanatzidis in *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 545 (Hrsg.: T. M. Tritt, M. G. Kanatzidis, G. D. Mahan, H. B. Lyon, Jr.), *Mater. Res. Soc.*, p. 421, (1999).
- [50] S. Sakurada, N. Shutoh, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 86, (2005), p. 082105.
- [51] M. Schwall, B. Balke, "Phase separation as a key to a thermoelectric high efficiency", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 15, (2013), pp. 1868-1872.
- [52] S. Chen, K. C. Lukas, W. Liu, C. P. Opeil, G. Chen, Z. Ren, "Effect of Hf Concentration on Thermoelectric Properties of Nanostructured N-Type Half-Heusler Materials $Hf_x Zr_{1-x} NiSn_{0.99} Sb_{0.01}$ ", *Adv. Ener. Mat.*, Vol. 3, No. 9, (2013), pp. 1210–1214.
- [53] C. Yu, T. J. Zhu, R. Z. Shi, Y. Zhang, X. B. Zhao, J. He, "High-performance half-Heusler thermoelectric materials $Hf_{1-x} Zr_x NiSn_{1-y} Sb_y$ prepared by levitation melting and spark plasma sintering", *Acta Mater*, Vol. 57, No. 9, (2009), pp. 2757–2764.
- [54] M. Gürth, G. Rogl, V.V. Romaka, A. Grytsiv, E. Bauer, P. Rogl, "Thermoelectric high ZT half-Heusler alloys $Ti_{1-x} Zr_x Hf_y NiSn$ ($0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq 1$)", *Acta Materialia* 104 (2016) 210e222
- [55] M. Koehne, T. Graf, H.-J. Elmers, C. Felser, US-Patent 0156636, 2013.
- [56] K. Bartolomé, B. Balke, D. Zuckermann, M. Köhne, M. Müller, K. Tarantik, J. König, *J. Electron. Mater.* 2013, 43, 1775.
- [57] J. Krez, B. Balke, C. Felser, W. Hermes, M. Schwind, "Long-term stability of phase-separated Half-Heusler compounds", submitted to *Phys. Chem. Chem. Phys.*, arXiv:1502.01828
- [58] E. Rausch, B. Balke, S. Ouardi, C. Felser, "Long-Term Stability of $(Ti/Zr/Hf)CoSb_{1-x} Sn_x$ Thermoelectric p-Type Half-Heusler Compounds Upon Thermal Cycling", *Energy Technology*, Vol. 3 (12), 2015, pp. 1217–1224, DOI: 10.1002/ente.201500183
- [59] K. Bartholome, B. Balke, D. Zuckermann, M. Köhne, M. Müller, K. Tarantik, J. König, "Thermoelectric Modules Based on Half-Heusler Materials Produced in Large Quantities", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 43, No. 6, (2014), pp.1775-1781.
- [60] V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov, E.A. Gurieva, I.S. Eremin, P.P. Konstantinov, A.Y. Samunin, M.V. Vedernikov, "Highly effective $Mg_2 Si_{1-x} Sn_x$ thermoelectrics", *Phys. Rev. B*, 74, 045207, (2006)
- [61] W. Liu, X.J. Tan, K. Yin, H.J. Liu, X.F. Tang, J. Shi, Q.J. Zhang, C. Uher, "Convergence of Conduction Bands as a Means of Enhancing Thermoelectric Performance of n-Type $Mg_2 Si_{1-x} Sn_x$ Solid Solutions", *Phys. Rev. Lett*, 108, 166601, (2012)
- [62] G.S. Polymeris, N. Vlachos, A.U. Khan, E. Hatzikraniotis, Ch.B. Lioutas, A. Delimitis, E. Pavlidou, K.M. Paraskevopoulos, Th. Kyratsi, "Nanostructure and doping stimulated phase separation in high-ZT $Mg_2 Si_{0.55} Sn_{0.4} Ge_{0.05}$ compounds", *Acta Materialia* 83 (2015) 285–293

- [63] M.I. Fedorov, V.K Zaitsev, In CRC Handbook of thermoelectrics: Macro to Nano, D.M. Rowe, Ed. CRC: Boca Raton, USA, p 31, (2006)
- [64] G. Bernard-Granger, M. Soulier, H. Ihou-Mouko, C. Navone, M. Boidot, J. Leforestier, J. Simon, "Microstructure investigations and thermoelectrical properties of a P-type polycrystalline higher manganese silicide material sintered from a gas-phase atomized powder", *J. Alloys Compd.*, 618, 403-412, (2015)
- [65] H. Ihou-Mouko, C. Mercier, J. Tobola, G. Pont, H. Scherrer, "Thermoelectric properties and electronic structure of p-type Mg_2Si and $Mg_2Si_{0.6}Ge_{0.4}$ compounds doped with Ga", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, Issue 23, (2011), p. 6503–6508
- [66] X. Tang, Y. Zhang, Y. Zheng, K. Peng, T. Huang, X. Lu, G. Wang, S. Wang, X. Zhou, "Improving thermoelectric performance of p-type Ag-doped $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ prepared by unique melt spinning method", *Applied Thermal Engineering*, 2016, <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.05.146>
- [67] Q. Zhang, L. Cheng, W. Liu, Y. Zheng, X. Su, H. Chi, H. Liu, Y. Yan, X. Tang, C. Uher, "Low effective mass and carrier concentration optimization for high performance p-type $Mg_{2(1-x)}Li_xSi_{0.3}Sn_{0.7}$ solid solutions" *Phys. Chem. Chem.Phys.*, 16, 23576, (2014)
- [68] P. Gao, J.D. Davis, V. V. Poltavets, T. P. Hogan, "The p-type $Mg_2Li_xSi_{0.4}Sn_{0.6}$ thermoelectric materials synthesized by a B_2O_3 encapsulation method using Li_2CO_3 as the doping agent", *J. Mater. Chem. C*, 4, 929-934, (2016)
- [69] X. Tang, G. Wang, Y. Zheng, Y. Zhang, K. Peng, L. Guo, S. Wang, M. Zeng, J. Dai, G. Wang, X. Zhou, "Ultra rapid fabrication of p-type Li-doped $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ synthesized by unique melt spinning method", *Scripta Materialia* 115, 52–56, (2016)
- [70] T. Sakamoto, T. Iida, S. Kurosaki, K. Yano, H. Taguchi, K. Nishio, Y. Takanashi, "Thermoelectric Behavior of Sb- and Al-Doped n-Type Mg_2Si Device Under Large Temperature Differences", *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, Vol. 40, No. 5, 2011
- [71] J. de Boor, D. Droste, C. Schneider, J. Janek, E. Müller, "Thermal Stability of Magnesium Silicide/Nickel Contacts", *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, Vol. 45, No. 10, 2016
- [72] K. Biswas, "Strained endotaxial nanostructures with high thermoelectric figure of merit", *Nat. Chem.*, Vol. 3, 2011, p. 160.
- [73] Q.S. Guo, "Microstructure and Thermoelectric Properties of p-Type filled Skutterudite $Ce_{0.3}Fe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ Prepared by Melt-Spinning Method", *Acta Physica Sinica*, Vol. 59, No. 9, 2010, p. 6666.
- [74] G. Rogl, "A new generation of p-type didymium skutterudites with high ZT", *Intermet.*, Vol. 19, No. 4, 2011, p. 546.
- [75] G. Rogl, "Multifilled nanocrystalline p-type didymium – Skutterudites with ZT > 1.2", *Intermet.*, Vol. 18, No. 12, 2010, p. 2435.
- [76] G. Rogl, "Thermoelectric properties of p-type didymium (DD) based skutterudites $DD_y(Fe_{1-x}Ni_x)_4Sb_{12}$ ($0.13 \leq x \leq 0.25$, $0.46 \leq y \leq 0.68$)" *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 537, 2012, p. 242.
- [77] J.R. Salvador, "Materials, Modules, and Systems: An Atoms to Autos Approach to Automotive Thermoelectric Systems Development", Präsentation zur dritten IAV-Tagung, Berlin, 2012.
- [78] C. Bode et al., "Potential of Future Thermoelectric Energy Recuperation in Aviation," *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, vol. 139, pp. 101201-1 - 101201-9, October 2017.



DLR Kurzfassung - Schlussbericht “TERA” - Thermoelectric Energy Recuperation for Aviation

Gefördert durch:



**Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie**

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

**Berichtszeitraum:
01.07.2014 – 31.03.2017**

Förderkennzeichen: 20E1303C

Fälligkeit: 30.09.2017

Empfänger: DLR Projektträger Luftfahrtforschung

Projektlaufzeit: 01.07.2014 – 31.03.2017

Zugestellt an:

Technische Informationsbibliothek

Welfengarten 1B

30167 Hannover

Partner:



Angefertigt durch:

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR)

➤ Institut für Werkstoff-Forschung, Köln

Dipl.-Ing. Pawel Ziolkowski

Verantwortlich am DLR

Prof. Dr. Eckhard Müller, DLR-WF, +49-2203-6013556, eckhard.mueller@dlr.de

Kurzfassung

Im LuFo-V-II TERA-Projekt wurde die Möglichkeit untersucht, durch Anwendung thermoelektrischer Generatoren (TEG) zur Umwandlung von Triebwerksabwärme in elektrische Energie den Missionstreibstoffbedarf und somit auch die Emissionen von Mantelstromtriebwerken zu reduzieren. Der TEG stellt eine zusätzlich verfügbare elektrische Leistungsquelle dar, die es ermöglicht, die mechanische Leistungsentnahme am Triebwerk durch den elektrischen Generator zu reduzieren, um den schubspezifischen Treibstoffverbrauch zu verringern. Gleichzeitig zeigt die Detailanalyse für die Anwendung an der Schubdüse, dass der Wärmetransport vom heißen Kernstrahl in den kalten Bypass zu einer Steigerung des Vortriebswirkungsgrades des Mantelstromtriebwerks führt. Der geringere Treibstoffverbrauch übersetzt sich in eine Gewichtseinsparung, die der Installation des TEG-Systems zur Verfügung steht.

Zur Bewertung dieser Technologie wurde eine Bewertungsmethodik entworfen. Die Identifikation der relevanten Sensitivitäten des Systemverhaltens von leistungsbestimmenden Einflussfaktoren der implementierten Sub-Systeme wurde in verschiedenen Simulationsumgebungen durchgeführt. Innerhalb eines multidisziplinären Gesamtansatzes wurden die Abhängigkeitsbeziehungen zwischen dem untersuchten Referenzflugzeug, seiner Triebwerksfunktion sowie der Auslegung des TEG-Systems offengelegt. Im Ergebnis wurden effektive Betriebsbedingungen für TEG im Triebwerk bestimmt und eine Optimierung der Komponentenauslegung durchgeführt, in deren Folge eine Potenzialanalyse für den Anwendungsfall an der Schubdüse durchgeführt wurde. Die geleisteten Arbeiten ermöglichten die Quantifizierung der möglichen Einsparungen des Treibstoffverbrauchs. Die Projektergebnisse definieren ferner Anforderungen an thermoelektrische Materialien, Generatormodule sowie an das Wärmeübertragungssystem für den Einsatzfall im Triebwerk. Die Projektergebnisse wurden innerhalb eines Forschungsplans gebündelt, so dass aufgrund des positiven Befunds zum Einsparpotenzial für den Treibstoffverbrauch eine Basis für Weiterentwicklungen geschaffen wurde.