Energieforschungsprogramm

Publizierbarer Endbericht

Programmsteuerung:
Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung:
Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

Endbericht
erstellt am
30.06.2016

TEplus

Effizienzsteigerung von Thermoelektrizität durch Vermeidung von phononischem Wärmeübertrag

Projektnummer: 848868

Ausschreibung	1. Ausschreibung Energieforschungsprogramm
Projektstart	01/03/2015
Projektende	30/04/2016
Gesamtprojektdauer (in Monaten)	14 Monate
ProjektnehmerIn (Institution)	Energieinstitut an der Johannes Kepler Universität Linz
AnsprechpartnerIn	Johannes Lindorfer
Postadresse	Altenberger Strasse 69
Telefon	+43 732 2468 5653
Fax	+43 732 2468 5651
E-mail	lindorfer@energieinstitut-linz.at
Website	www.energieinstitut-linz.at

TEplus

Effizienzsteigerung von Thermoelektrizität durch Vermeidung von phononischem Wärmeübertrag

AutorInnen:
Energieinstitut an der Johannes Kepler Universität Linz
Johannes Lindorfer
Markus Schwarz
te+ e.U.
Michael Schneiderbauer
Institut für Experimentalphysik, Johannes Kepler Universität
Michael Hohage

1 Inhaltsverzeichnis

1 Inhaltsverzeichnis 4
2 Einleitung 5
3 Inhaltliche Darstellung 7
3.1 Stand der Technik bzw. Stand des Wissens 7
3.2 Problemstellung 13
3.3 Projektziele 15
3.4 Methode 15
4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen 17
4.1 Modellierung des Prozesses zur Erzeugung von Thermoelektrizität im Vakuum 17
4.2 Experimente, Laboranalyse und Validierung 28
4.2.1 experimenteller Setup 28
4.2.2 Auswahl der Versuchsreihenfolge 33
4.2.3 Temperaturwahl der beiden Elektroden 33
4.2.4 Untersuchungen zur Abstandsabhängigkeit 37
4.2.5 Beeinflussung durch Licht (Photonen) 38
4.2.6 Homogenes und inhomogenes Magnetfeld 40
4.2.7 Begasung des Spaltes 43
4.2.8 Simulation mittels Charged Particle Optics (CPO) Software 45
4.2.9 Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden 48
4.3 Technoökonomische Bewertung und Benchmarking 50
4.3.1 Untersuchungsrahmen & Systemgrenzen 50
4.3.2 Technoökonomische Bewertung der Referenztechnologien 53
4.3.3 Technoökonomische Bewertung der Thermoelektrizität im Vakuum 53
4.3.4 Ergebnisse der technoökonomischen Bewertung 57
4.4 Lernrate 66
4.5 Innovationspotential 68
4.6 Marktpotential Thermionik 71
5 Ausblick und Empfehlungen 74
6 Literaturverzeichnis 76
7 Abbildungsverzeichnis 80
8 Tabellenverzeichnis 82
9 Anhang 83
9.1 Technoökonomische Bewertung und Benchmarking 83
9.1.1 Referenzsysteme 83
10 Kontaktdaten 87

2 Einleitung

Aufgabenstellung: Bei der Energieumwandlung von Wärme zu Strom wird im Normalfall der Umweg über die mechanische Bewegung genommen (Verbrennungskraftmaschinen, Dampfturbine, Stirlingmotor, etc.). Es existiert aber auch die Möglichkeit, Wärme mittels Thermoelektrizität direkt in elektrische Energie umzuwandeln. Das Prinzip dazu ist seit ca. 200 Jahren bekannt, mit Metallen sind die erzielten Wirkungsgrade allerdings minimal. Mit der Entwicklung der Halbleiter wurde ab ca. 1950 eine deutliche Verbesserung erzielt, die Wirkungsgrade liegen je nach Material und Temperaturbereich aber nur bei ca. 6-8 %. Bei Festkörpern ist grundsätzlich die Wärmeleitung über das Gitter sehr groß und nach dem Gesetz von Wiedemann/Franz[1] auch nicht markant veränderbar. Die Gitterwärmeleitung kann im Vakuum unterbunden werden. Bei geeigneten Temperaturen werden Elektronen in das Vakuum emittiert, die zu einer thermoelektrischen Energieumwandlung führen. Bisherige Anwendungen des Vakuumverfahrens sind rar und vorwiegend auf Satellitenanwendungen konzentriert. Für terrestrische Anwendungen der Thermoelektrizität sind noch einige Hürden zu bewältigen, die im Projekt TEplus behandelt wurden. Vorarbeiten an der JKU Linz, Institut für Experimentalphysik, zeigten mehrere Möglichkeiten, den thermoelektrischen Wirkungsgrad zu erhöhen. Durch geeignete Wahl der Materialien, Oberflächenstrukturen und Beschichtungen, Geometriefaktoren, Gasfüllungen, Magnetfelder sowie Berücksichtigung des photonischen Einflusses in Kombination mit dem richtigem Temperaturbereich werden Wirkungsgrade erwartet, die deutlich über denen liegen, die derzeit mit thermoelektrischen Festkörperelementen erreichbar sind.

Schwerpunkte des Projektes: In Sondierungsprojekt TEplus wurden die Einflüsse der einzelnen physikalischen Effekte der Thermoelektrizität im Vakuum unabhängig voneinander und in Kombination miteinander untersucht. Mittels theoretischer Berechnung und Simulation sowie Verifizierung über experimentelle Versuche wurden die relevanten Aspekte herausgearbeitet und bewertet. Gleichzeitig erfolgte eine techno-ökonomische Bewertung der Verfahrensentwicklung, um das Innovationspotential aus ökonomischer Sicht abzuschätzen. Aus diesen Untersuchungen konnten Empfehlungen zum späteren Bau von thermoelektrischen Energiewandlern mit Vakuum abgeleitet werden.

Einordnung in das Programm: Im Themenfeld 2 der Ausschreibung zum Energieforschungsprogramm 2014 wurde im Besonderen auf die Optimierung des Energieeinsatzes Bezug genommen.

Speziell unter dem Punkt 2.2 / Energieeffiziente Produkte und Systemlösungen wurde auf die Entwicklung von hochenergieeffizienten Produkten und Querschnitttechnologien wie z.B. Thermoelektrik verwiesen. Gefordert waren u.a. ein breiter Einsatzbereich, energieeffiziente Energiewandler, und dezentrale Umwandlungsstrategien. Aber auch Geräte, die keine Energie aus dem Netz benötigen, sollten realisiert werden können. Das gegenständliche Projekt zur Thermoelektrischen Energiewandlung im oberen Temperaturbereich / auch Thermionik genannt, zielte speziell auf diesen Ausschreibungsschwerpunkt ab.

---

[1] **Wiedemann-Franz-Gesetz**, Regel über die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Wärmeleitfähigkeit λ zur elektrischen Leitfähigkeit σ bei Metallen. Diese ist nach Wiedemann und Franz für Metalle bei konstanter Temperatur annähernd konstant, nach Lorenz ist sie proportional zu T: $\lambda / \sigma = LT$; die Proportionalitätskonstante L heißt *Lorenz-Konstante*. L ist bei reinen Metallen (fast) unabhängig von Material und Temperatur und beträgt etwa $2 \cdot 10^{-8}\ V^2 / K^2$. Bei tiefen Temperaturen verliert das Gesetz seine Gültigkeit, L nimmt dann mit sinkender Temperatur ab, da dann die Gitteratome einen nicht mehr zu vernachlässigenden Beitrag zur Wärmeleitung liefern.

Aber auch unter dem Punkt 2.4 / Hybridsysteme für Heizung, Kühlung und Lüftung wurden Hybridsysteme gesucht, die mindestens zwei Energieumwandlungstechnologien in einem Kompaktsystem vereinen. Im hier genutzten Verfahren wird bei der Verstromung von Wärme im oberen Temperaturbereich einerseits aus der verfügbaren hohen Temperatur elektrische Energie gewonnen, die verbleibende Energie in Form von Wärme kann aber weiterhin für den gewünschten Zweck verwendet werden. Die elektrische Energie entsteht als komplementärer Effekt und kann zusätzlich genutzt werden. Das gegenständliche Projekt zielte damit auf zwei Subschwerpunkte im Themenfeld 2 Energieeffizienz und Energieeinsparungen ab.

Verwendete Methoden: Die Erarbeitung der Aufgabenstellungen führte nach einer Evaluierung zum Stand des Wissens zu einem Abgleich der Projektinhalte. Zur Optimierung der für die Entwicklung der Thermionik relevanten Aspekte wie Materialwahl, Oberflächenstrukturen und Beschichtungen, Feldern, Füllungen bzw. Geometrien erfolgte die Schaffung eines geeigneten Modells zur Berechnung der Vorgänge als erster Schritt. Die relevanten Zusammenhänge wurden über eine Charged Particle Optics (CPO) Software simuliert. Damit konnten der Einfluss des elektrostatischen Potentials, der Raumladung und sowie eines inhomogenen magnetischen Feldes auf die Trajektorien thermisch emittierter Elektronen berechnet werden Zur Bestätigung und Parametrierung der Simulationen wurden Versuchsanordnungen in einer Vakuumkammer aufgebaut. Mittels eines intensiven Versuchsprogramms wurden die einzelnen vermuteten Einflussgrößen Abstand, elektrische und magnetische Felder, Füllung des Volumens mit Gas bzw. Ionen, Temperatur- und Materialabhängigkeiten sowie Geometrien möglichst getrennt voneinander untersucht. Die experimentellen Ergebnisse wurden iterativ in die Entwicklung des theoretischen Modells eingebaut, schrittweise wurde so ein besseres Verständnis für die Zusammenhänge der Technologie erzeugt. Neben theoretischen Berechnungen und Simulationen sowie Verifizierung über Experimente erfolgte eine techno-ökonomische Bewertung sowie Benchmarking der Verfahrensentwicklung, um das Innovationspotential aus ökonomischer Sicht sowie die industrielle Verwertbarkeit abzuschätzen.

Aufbau der Arbeit: Der Aufbau der Arbeiten bzw. dieses Endberichtes orientiert sich stark am Projektantrag. Im Kapitel 3 wird neben dem Stand der Technik bzw. des Wissens die Problemstellung, Projektziele und angewendeten Methoden beschrieben. Die in Kapitel 4 intensiv diskutierten Ergebnisse und Schlussfolgerungen behandeln die inhaltlichen Schwerpunkte des Projektes – die Modellierung des Prozesses zur Erzeugung von Thermoelektrizität im Vakuum bzw. die darauf abgestimmten Experimente, Laboranalysen und deren Validierung. Im letzten Teil des Berichtes bzw. den abschließenden Projektarbeiten werden in Kapitel 5 Empfehlungen für die Weiterentwicklung der Thermionik diskutiert.

3 Inhaltliche Darstellung

3.1 Stand der Technik bzw. Stand des Wissens

Thermoelektrische Konverter sind Multitalente: Sie kühlen oder nutzen Wärme zur Erzeugung von Strom und funktionieren dabei geräuschlos und wartungsfrei – und das über lange Zeiträume hinweg. Die Thermoelektrik benötigt ausschließlich Wärme bzw. ein Temperaturgefälle zwischen den beiden Seiten eines thermoelektrischen Bauelementes. Durch den auftretenden Wärmetransport zum Ausgleich der Temperaturdifferenz werden Ladungsträger transportiert, dies bedeutet einen gerichteten elektrischen Strom.

Die Thermoelektrik kann prinzipiell jede Form der Wärme (Abwärme von Fahrzeugen oder Müllverbrennungsanlagen, solare oder geothermische Wärme, aber auch Abwärme mit kleinen Temperaturdifferenzen wie Körperwärme) als Energiequelle nutzen und wird bereits seit ca. 100 Jahren eingesetzt, damals z.B. in Kerosinlampen (siehe Abbildung 3-1).

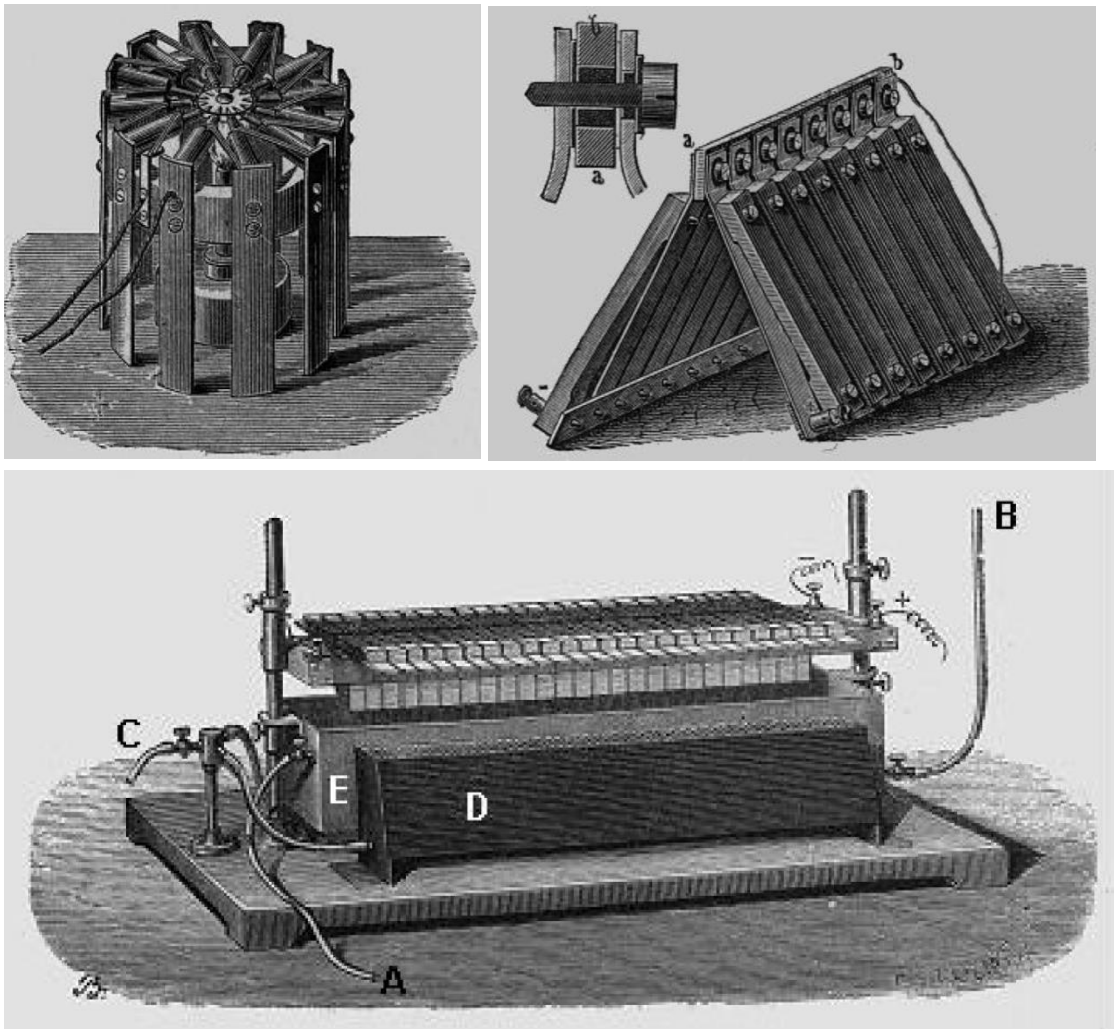


Abbildung 3-1. Darstellungen früher thermoelektrischer Generatoren

Quelle: [1]

Entdeckt wurde der thermoelektrische Effekt bereits 1821 durch Thomas Johann Seebeck, 1833 wurde die Umkehrung davon beobachtet: der Peltiereffekt. Bei Stromfluss durch das Element tritt ein Wärmetransport auf, der damit zur Kühlung verwendet werden kann.
Die physikalische Erklärung: herrscht ein Temperaturgradient entlang eines Festkörpers, kommt es neben der (phononischen) Wärmeleitung zu Thermodiffusionsströmen. Am heißen Ende des Leiters gibt es mehr Elektronen mit höherer Energie und weniger Elektronen mit geringer Energie (unterhalb des chemischen Potenzials) als am kalten Ende. Durch Diffusion bewegen sich entsprechend energiereiche Elektronen zum kalten Ende und Elektronen mit wenig Energie in die entgegengesetzte Richtung. Das heißt, es bewegen sich mehr Leitungselektronen eines Metalls wegen ihrer höheren kinetischen Energie vom heißen Ende zum kalten als umgekehrt. Dies beschreibt die Wärmeleitung durch Elektronen.
Ein eventuelles Ungleichgewicht der Ströme wird durch ein elektrisches Feld ausgeglichen, da im offenen Stromkreis kein Strom fließen kann. Die entstehende Spannung (Integral des elektrischen Feldes) ist die Seebeck-Spannung. Als Folge entsteht eine Spannungsdifferenz zwischen heißem und kaltem Ende. Zur Messung bzw. zum Nachweis müssen zwei unterschiedliche Materialien verwendet werden.

Bereits 1909 wurde von [2] ein Gütefaktor eingeführt. Der jetzt unter ZT-Faktor bekannte „Figure of merit“ berechnet sich als

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T$$

mit der elektrische Leitfähigkeit σ und der Wärmeleitfähigkeit κ.

Der sich daraus ergebende maximale Wirkungsgrad ist in der nachfolgenden Gleichung abgeleitet.

$$\eta = \left(1 - \frac{T_{out}}{T_{in}}\right) \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_{out}}{T_{in}}}$$

Daraus ist sofort ersichtlich, dass der Wirkungsgrad des System durch den Carnotschen Wirkungsgrad $\eta_c = (1- T_{out}/T_{in})$ begrenzt ist. Alle materialabhängigen Eigenschaften des thermoelektrischen Materials sind in der Größe Z enthalten. Die Größe ZT hat sich zur Charakterisierung der thermoelektrischen Materialien als dimensionslose technisch sinnvolle Größe etabliert. Je größer der ZT Wert desto näher kommt das Material dem Carnot-Wirkungsgrad.
Vor der Verfügbarkeit der Halbleitertechnologie wurden Metalle bzw. Legierungen verwendet, die Wirkungsgrade waren sehr niedrig (<<1%), denn die Seebeckkoeffizienten liegen lediglich bei einigen 10µV/K, die phononische Wärmeleitung ist sehr eng an die elektrische Wärmeleitung über das Gesetz von Wiedemann/Franz gekoppelt.
In einem Metall ist zwar eine sehr große Anzahl an freien Ladungsträgern verfügbar. Damit ist eine wichtige Voraussetzung für einen hohen Wirkungsgrad gegeben, die hohe elektrische Leitfähigkeit.

Der Leitungsmechanismus in Metallen besteht jedoch sowohl aus Elektronenleitung als aus Löcherleitung, damit kompensieren sich die Thermospannungen bereits im Metall je nach überwiegendem Leitungsmechanismus zu einer positiven bzw. negativen Seebeckspannung, die im worst case sogar Null wird. Eine effektive Direktumwandlung Wärme in Elektrizität ist damit nicht möglich.

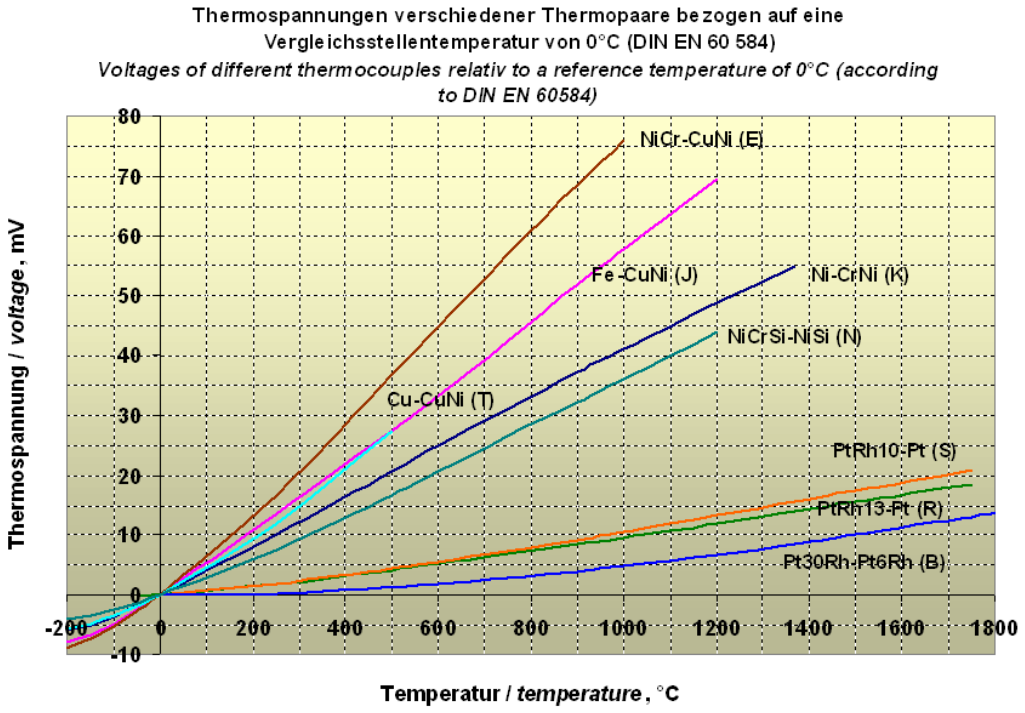


Abbildung 3-2. Typische Spannungswerte von metallischen Thermoelementen

Quelle: [3]

Der typische Einsatzbereich für metallische Thermoelemente liegt daher nicht im Energiewandlungsbereich, sondern im Bereich der Sensorik: Die Thermospannung ist bei bestimmten Materialkombinationen über den gesamten Temperaturbereich klein, aber definiert und liefert daher genaue Temperaturmesswerte.

Für einen hohen Wirkungsgrad und eine hohe Seebeckspannung ist also ein bevorzugter Leitungsmechanismus (Elektronen oder Löcher) von Vorteil.
Dies wird in dotierten Halbleitern erreicht. Durch die Dotierung des Halbleiters kann entweder ein n-Leiter (Elektronenleitung) oder ein p-Leiter (Löcherleitung) erreicht werden. Während die Seebeckkoeffizienten von Metallen nur bei einigen 10 µV/K liegen, können sie bei einigen Halbleitern bis zu 2 mV/K betragen ($Pb_{15}Ge_{27}Se_{58}$: -1999 µV/K; $Pb0_3Ge_{39}Se_{58}$: 1670 µV/K).
Es ist also recht einfach, bei Halbleitern Materialien zu finden, die bei einer Temperaturdifferenz von einigen 100 K nennenswerte Leerlaufspannungen erzeugen. Allerdings hängt der Wirkungsgrad der Umwandlung thermischer Energie in elektrische Energie ganz wesentlich von einer guten elektrischen und schlechten thermischen Leitfähigkeit des Materials ab. Es ist daher einerseits eine möglichst große Ladungsträgeranzahl eines bestimmten Leitungsmechanismus zu erzielen und gleichzeitig die thermische Leitfähigkeit des Materials zu reduzieren, denn im Halbleiter ist wie bei jedem Festkörper eine starke phononische Wärmeleitung über die Gitterstruktur des Kristalles vorhanden. Diese

Wärmeleitung über die Gitteratome trägt nichts zum thermoelektrischen Effekt bei und ist kontraproduktiv. Die phononische Wärmeleitung über die Gitterstruktur lässt sich jedoch nur schwer ausschalten bzw. umgehen und hat einen großen Beitrag am noch niedrigen Wirkungsgrad der Halbleiter.

Die besten Ergebnisse werden mit dotierten Halbleitern mit einer Ladungsträgerkonzentration von etwa 10^{19} /cm^3 erzielt, ZT Werte von etwa 1 gelten als hoch. Einen Überblick der Forschungsaktivitäten in diesem Bereich bis 2008 gibt [4].
Mit den höheren Wirkungsgraden der Halbleiter wurden ab Mitte des 20. Jahrhunderts thermoelektrische Generatoren für die Raumfahrt vor allem für sonnenferne Missionen entwickelt und gebaut.Daraus ergab sich ein deutlicher Entwicklungsschub für die Thermoelektrizität.
Der mittlerweile technisch relativ einfach realisierbare ZT-Wert von 1 bedeutet nach Altenkirch etwa 17 % des Carnotschen Wirkungsgrades. Bei einem Temperaturabfall von 500 K bis 350 K entlang des thermoelektrischen Materials kann umgerechnet ein Wirkungsgrad von 5,1 % erreicht werden.
In aktuellen Untersuchungen wurden ZT Werte von 1,4 bis 1,8 für PbTe bei Temperaturen von 750 K bis 850 K erreicht [5] [6] [7].
Die höchsten bislang im Labor erreichen Werte sind für SnSe mit einem ZT Wert von 2,6 bei einer Temperatur von 923 K erreicht worden [8] [9]. Für noch höhere Temperaturen im Bereich von 1.150 K bis 1.250 K sind SiGe [10] [11] und $Yb_{14}MnSb_{11}$ [12] mit maximalen ZT Werten von etwa 1 am besten geeignet. Ein aussichtsreiches Material für zukünftige Entwicklungen bei Festkörpern scheint Graphen zu sein. Theoretischen Betrachtungen zufolge könnte mit diesem Material ein ZT von 20 erreicht werden [13]. Die meisten Untersuchungen konzentrieren sich derzeit allerdings auf relativ niedrige Temperaturen unter Ausnutzung von Nanostrukturierungen und sind daher zumeist für Anwendungen zum Kühlen interessant (Peltier-Effekt).
Ein grundsätzliches Problem ist, dass der ZT-Wert prinzipiell eine starke Temperaturabhängigkeit aufweist und daher bei großen Temperaturdifferenzen die erzielten Wirkungsgrade zum Teil deutlich niedriger liegen, als es der maximale ZT-Wert erwarten ließe. Zur besseren Ausnutzung eines großen Temperaturbereiches werden oft kaskadierte Systeme verwendet (Serienschaltung von Materialien, die in den eingesetzten Temperaturbereichen den maximalen ZT-Wert vorweisen).

Ein alternativer Ansatz, der im vorliegenden Projekt verfolgt wurde, nutzt den thermischen Elektronenemissionsstrom von einem heißen Emitter über einen Vakuumspalt hin zu einem kalten Kollektor. Der Effekt der sogenannten Elektronenemission wurde 1873 erstmals von Frederick Guthrie beschrieben und 1880 von Thomas Edison bei Experimenten mit Glühlampen wiederentdeckt. 1901 wurde von Owen Richardson die Sättigungsstromdichte rechnerisch in der Richardson-Gleichung erfasst, wofür er 1928 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurde.
Diese Glühemission wurde vorwiegend zur Erzeugung von freien Elektronen in Elektronenröhren verwendet. In einem hochevakuiertem Gefäß kann zwischen dem heißen Glühemitter und dem kalten Kollektor ein Strom nur in eine Richtung fließen, es existiert eine Diode.
Das gleiche Prinzip wird auch in der Thermionik verwendet. Dabei müssen die Elektronen die Austrittsarbeit Φ_E des heißen Emitters überwinden und fliegen dann zum (kälteren) Kollektor, der eine Austrittsarbeit Φ_K hat. Für thermionische Anwendungen wird ein Kollektor gewählt der eine deutlich

kleinere Austrittsarbeit hat als der Emitter. Im Leerlauf (also ohne elektrische Verbindung zwischen Emitter und Kollektor) fließen so lange Elektronen vom Emitter zum Kollektor bis dieser so weit aufgeladen ist, dass netto keine weiteren Elektronen vom Emitter zum Kollektor fließen.
Dieses Prinzip der Energieumwandlung von Wärme zu Strom benötigt ebenso ausschließlich Wärme bzw. ein Temperaturgefälle zwischen den beiden Seiten des thermionischen Bauelementes. Der thermionische Wandler ist ebenso eine thermodynamische Maschine und damit an die limitierenden Wirkungsgrade nach Carnot gebunden. Die Vorteile der Thermoelektrik sind voll übertragbar auf die Thermionik. Bedingt durch die hohen Austrittstemperaturen von größer 900 °C sind die Anwendungen allerdings in diesem Temperaturbereich zu finden.
Während eine solche Energiewandlung bereits 1915 von W. Schlichter als thermoelektrischer Konverter angeregt wurde, wurde das Thema erst ab ca. 1950 beforscht. So beschrieb [14] 1956 in seiner Doktorarbeit am MIT die näheren Zusammenhänge und den Wirkungsgrad der Energieumwandlung. Prinzipiell wird Wärme nicht über den phononischen Weg von heiß nach kalt transportiert, sondern über die Energie, die beim Austritt der Elektronen ins Vakuum aufgenommen wird und bei der kalten Seite wieder abgegeben wird. Dies entspricht einer Verdampfung von Elektronen auf der heißen Seite und der Kondensation auf der kalten Seite. Zusätzlich wird Wärme über elektromagnetische Strahlung von heiß nach kalt transportiert. Dieser Wärmetransport wird jedoch nicht für die elektrische Energiegewinnung bei der Thermionik genutzt. Im Wesentlichen stellt sich damit der Wirkungsgrad nach [15] an der ETH Zürich wie folgt dar:

$$\eta = \frac{I\left(\frac{\phi_E - \phi_K}{e}\right) - IV_p - I^2\rho_z a}{I\left(\frac{\phi_E - 2k_B T_E}{e}\right) + A\varepsilon k_B T^4 + \frac{\kappa_z}{a}(T_E - T_K) - I^2\rho_z a}$$

Bei Vernachlässigung der Auswirkung der Zuleitung und Annahme eines feldfreien Vakuums kann diese Formel auf den Elektronentransport durch das Vakuum und die Strahlungsverluste vereinfacht werden:

$$\eta = \frac{I\left(\frac{\phi_E - \phi_K}{e}\right)}{I\left(\frac{\phi_E - 2k_B T_E}{e}\right) + A\varepsilon k_B T^4}$$

Würde man auch die Strahlung vernachlässigen, ergibt sich:

$$\eta = \frac{\phi_E - \phi_K}{\phi_E - 2k_B T_E}$$

Es zeigt sich, dass der Wirkungsgrad bei einer ballistischen Betrachtung primär von den Austrittsarbeiten von Emitter (E) und Kollektor (K) dominiert wird. Aus diesem Grund haben bisherige Entwicklungen stets dafür Sorge getragen, dass die Austrittsarbeit am Emitter (heiß) groß ist und am Kollektor (kalt) klein gehalten wird.
Nach Betrachtungen von [16] ergeben sich in der Realität gute Wirkungsgrade bei sehr kleinen Abständen. Die gemessenen Werte wurden z.B. bei 0,01mm dokumentiert. Dieser Abstand wird aber bei

industriellen Anwendungen als kritisch gesehen, deswegen schlagen die Autoren die Verwendung eines ionisierbaren Gases vor, um die Raumladungswolke vor dem Emitter zu kompensieren. In den meisten Anwendungen wurde hierfür Cäsium verwendet, weil es eine sehr kleine Ionisierungsenergie aufweist. Cäsium bewirkt durch Adsorption aber auch eine Änderung der Austrittsarbeit an den beiden Elektroden. Dieser komplexe Zusammenhang war damit lange das zentrale Thema der Entwicklung von thermionischen Elementen. Cäsium bildet gleichzeitig im Vakuumspalt ein thermisches Plasma. Die erreichten Wirkungsgrade bei thermonuklearen Generatoren mit Cäsiumdampf lagen bei ca. 20 % (Weltraumanwendungen). In diesem Zusammenhang existieren viele ältere Patente, beispielweise das Patent 1564070 der Fa. Erno Raumfahrttechnik für eine Radionuklidbatterie mit thermionischer Energiewandlung von 1966.

Zur Erreichung von besonders niedrigen Austrittsarbeiten am Kollektor (kalte Seite) können aber auch andere Materialien eingesetzt werden. So wurde bei Elektronenröhren ab 1950 der Weg gegangen, eine Bariumoxidschicht (Oxidkathode) zu verwenden, dort allerdings aus Anwendungsgründen beim Emitter (heiße Seite). Die Austrittsarbeit dazu liegt bei ca. 1 eV.
Neuere Arbeiten zu CVD[2] generierten n-dotierten Diamanten zeigen ebenfalls sehr niedrige Austrittsarbeiten von ca. 0,9 eV [17]. Weitere Studien zu niedrigen Austrittsarbeiten werden beispielsweise von der Stanford University in USA betrieben.

Untersuchungen von [18] aus 2013 zeigen, dass das Thema der Vermeidung einer Ladungswolke vor dem Emitter auch anders gelöst werden kann. Er bezeichnet die ionenfreie Umwandlung von Wärme in Elektrizität daher als thermoelektronische Wandlung. Er arbeitet hier mit einem homogenen Magnetfeld in Längsrichtung sowie einem zusätzlichen elektrischen Feld nahe des Emitters. Dadurch ist es nicht mehr nötig, Abstände < 0,01 mm zu verwenden.

Eine Erhöhung der thermischen Emission wird auch in einem Patent von [19] von 2010 behandelt. [19] beschreibt hier die kombinierte Nutzung von Photonenenergie und Wärme (z.B. in einem Solarkonzentrator) zur verstärkten Emission von Elektronen ins Vakuum unter Zuhilfenahme einer Halbleiterschicht mit geringer Bandlücke. Diese Technologie ist mittlerweile in Österreich frei verfügbar.
Damit kann eine erhöhte Stromdichte auch bei niedrigeren Temperaturen erreicht werden. Im Patent werden Bereiche bis 350 °C angesprochen.

Den anderen Weg, die Abstände zwischen Emitter und Kollektor zu verringern bestritt das Unternehmen Borealis Exploration in Gibraltar. Es entwickelte patentierte Technologien, die so geringe Abstände ermöglichen, dass Elektronen von einem Material direkt in das zweite Material tunneln können. Der noch bestehende Vakuumspalt soll die phononische Wärmeleitung unterbinden. Bei einer Spaltgröße, welche ein quantenmechanisches Tunneln ermöglicht, sind die elektromagnetischen Kräfte jedoch derart groß, dass eine nahezu ungehinderte Weiterleitung der Gitterschwingungen aufgrund von elektromagnetischer Kopplung stattfindet.

[2] CVD bezeichnet das Herstellungsverfahren: Chemical-Vapor-Deposition
(deutsch: chemische Gasphasenabscheidung)

3.2 Problemstellung

Der theoretische Wirkungsgrad eines thermionischen oder thermoelektronischen Energiewandlers liegt wie in 3.1 angeführt sehr hoch, da keine phononische Wärmeleitung stattfindet – ein wesentlicher Unterschied zu Metall- und Halbleiter-Thermoelementen. Im idealen System verhindert lediglich die Strahlungswärme, dass der theoretisch maximale Wirkungsgrad nach Carnot erreicht wird. Die erreichbaren Wirkungsgrade können damit nach [20] in den Bereichen liegen, die bei Festkörpern einem ZT-Wert von 20 entsprechen. In der Praxis zeigt sich jedoch, dass durch die Ladungswolke vor dem Emitter viele Elektronen nicht zum kalten Kollektor gelangen können. Dies beschränkt den Wirkungsgrad deutlich. Die bisherigen Ansätze zur Vermeidung der Ladungswolke durch eine Cäsiumdampfbefüllung wie im Falle der Radionuklidbatterien sollten allerdings vermieden werden.

Im gegenständlichen Projekt wurden stattdessen alternative Möglichkeiten geprüft:

<u>Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden:</u>
Durch Beschichtung oder Strukturierung von Oberflächen können die Austrittsarbeiten signifikant verändert werden. Es sollten daher Beschichtungen und Oberflächen ausgewählt werden, die vor allem auf thermische Emission optimiert wurden. Durch geeignete Geometrie kann die Ladungsverteilung an der Oberfläche verändert werden und dadurch die Ausbildung einer Ladungswolke vor dem Emitter beeinflusst und der Wirkungsgrad verbessert werden.

<u>Beeinflussung durch Licht (Photonen):</u>
Wie im Patent von Jared Schwede gezeigt, kann durch Wahl einer geeigneten Oberfläche auch eine photonische Beeinflussung des thermischen Elektronenaustrittes bewirkt werden. Eine Berücksichtigung dieses Aspektes in den Simulationen und Experimenten sollte daher dazu führen, dass Anwendungen für Solarkonzentratorsysteme beurteilt werden können.

<u>Homogenes und Inhomogenes Magnetfeld:</u>
In den bisherigen Ansätzen wird häufig ein zusätzliches elektrisches Feld angesetzt. Dadurch wird jedoch die Effizienz des Energiewandlers zunächst verschlechtert. Aus Sicht des Projektteams sollen durch die in diesem Projekt gewählten Mechanismen zur Reduktion der Ladungswolke keine zusätzliche Energie eingebracht werden. Während ein externes elektrisches Feld den Elektronen zusätzlich Energie geben würde, wäre ein konstantes magnetisches Feld hingegen eine energetisch neutrale Beeinflussungsmöglichkeit. Dieses Feld kann z.B. so gestaltet werden, dass die austretenden Elektronen durch ein inhomogenes Feld in Richtung Kollektor getrieben werden.

<u>Begasung des Spaltes:</u>
Während die bisherigen Begasungsmedien mit dem kritischen Alkalimetall Cäsium angereichert wurden, soll im Projekt TEplus versucht werden, mit verschiedenen unkritischen Gasen eine Beeinflussung der Ladungswolke oder ein Plasma zu erreichen.

Temperaturwahl der beiden Elektroden:
Während bisher die Emission des Kollektors als schädlich für den Wirkungsgrad des thermionischen Energiewandlers angesehen wurde, haben Vorversuche gezeigt, dass durch geeignete Temperaturwahl des Kollektors rund um die Austrittstemperatur eine Verbesserung des Wirkungsgrades erzielt werden kann.

Abstände bzw. Geometrie:
Abhängig von den vorher genannten Aspekten gibt es zu jedem Verbesserungsverfahren auch Grenzen für den maximalen Abstand der Elektroden bzw. deren Anordnung. Aus fertigungstechnischer Sicht sind beliebig kleine Abstände nicht realisierbar. Um das Optimum für den Energiewandler zu finden, sollte bei jedem der oben angeführten Ansätze auch die jeweilige Abhängigkeit vom Abstand untersucht werden.

Geplante Versuchsaufbauten zu den o.a. Optimierungsvorschlägen sind in folgenden Skizzen dargestellt:

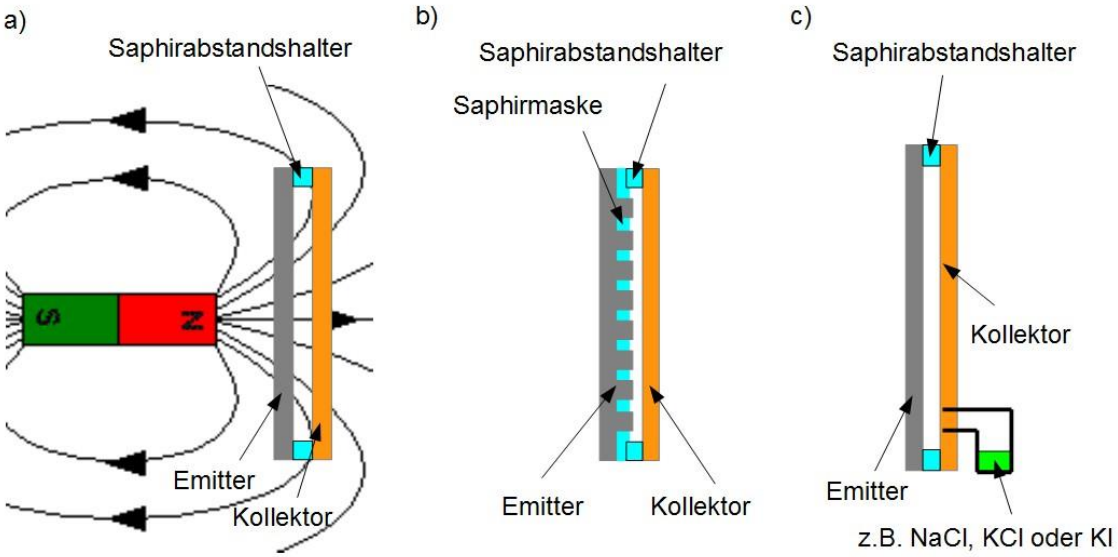


Abbildung 3-3. Schematische Darstellung der Aufbauten

Jeder dieser Ansätze sollte zunächst einzeln analysiert werden, im weiteren Verlauf sollte auch die gegenseitige Einflussnahme untersucht werden, um ein Optimum für einen späteren Prototypenbau zu erzielen. Gleichzeitig sollte auch die Strahlungswärme in die Betrachtungen mit einfließen. So verändert z.B. ein hoher oder niedriger Emissionsgrad den Gesamtwirkungsgrad beträchtlich.
Zur Vergleichbarkeit der Daten mit herkömmlichen Energiewandlungsprinzipien sollte weiters ein Benchmarking der verschiedenen Verfahren durchgeführt werden. Hierbei sollten nicht nur Aspekte des Wirkungsgrades betrachtet werden, sondern darüber hinaus Einsatzmöglichkeiten, Kombinierbarkeit mit bestehenden Wärmeanwendungen, Benutzerfreundlichkeit, Wartung und Lebensdauer, Rahmenauswirkungen des Umwandlungsprinzips wie Vibrationsfreiheit etc. in einer SWOT beurteilt werden. Auf diese Weise sollten Empfehlungen für den späteren Bau eines Prototypens abgeleitet werden.

3.3 Projektziele

Als Ziele für das Projekt TEplus wurden folgende konkreten Punkte gewählt:

- Schaffung eines theoretischen Modells bzw. einer Simulation zur thermionischen Energiewandlung im Vakuum
- Experimentelle Verifizierung der gewählten Ansätze
- Verwendung von state-of-the-art - Materialien
- Gestaltung und Ausscheidung von Varianten zur Wirkungsgradsteigerung
- Empfehlungen für eine spätere industrielle Verwertung
- Techno-ökonomische Betrachtung mit Benchmarking

Klare Nichtziele des Projektes waren:

- Rein theoretische Betrachtung der thermionischen Energiewandlung
- Vertiefte Grundlagenforschung zu Materialien niedriger Austrittsarbeit
- Kopien bereits realisierter bzw. geprüfter Ansätze

3.4 Methode

Thermoelektrische Festkörper werden von vielen Forschungsgruppen weltweit untersucht. Das Prinzip der Spannungsentstehung bzw. der Optimierung der Materialeigenschaften im Hinblick auf einen hohen ZT – Wert wird relativ gut verstanden, wenn auch oft in der Literatur falsch erklärt. Mit der Beschreibung der Thermodiffusion wurde ein gutes Bild gefunden, das thermodynamische und elektrodynamische Effekte gleichsam beschreibt.
Die Literatur zur Thermionik unterscheidet sich von thermoelektrischen Erklärungen insofern, dass in der Literatur zur Thermionik hauptsächlich auf unterschiedliche Austrittsarbeiten der Materialien Wert gelegt wird. Die Thermodiffusion wird u.a. deswegen nicht betrachtet, weil davon ausgegangen wird, dass nur ein Material Elektronen emittiert und diese an das Material mit niedrigerem Temperaturniveau abgibt. Die prognostizierten thermionischen Kennlinien unterscheiden sich deutlich von den typischen thermoelektrischen Kennlinien, obwohl offensichtlich beide Effekte auf einem physikalischen Direktumwandlungsprinzip basieren. Vorversuche hatten gezeigt, dass das thermionische Erklärungsmodell nicht alles klären konnte.
Es war also zur Optimierung und zum besseren Verständnis nötig, ein übergreifendes und gemeinsames thermoelektrisches theoretisches Modell zu finden, das die Unterschiede von Metallen, Halbleitern und Thermionik deutlich macht und auch die Gemeinsamkeiten herausarbeitet.
Zur Entwicklung dieses Erklärungsmodells wurde ein experimenteller Aufbau gewählt, der erste Messungen von Materialien verschiedener Austrittsarbeit in verschiedenen Kombinationen ermöglichte. In der Vakuumkammer des Instituts für Experimentalphysik der Johannes Kepler Universität Linz wurde durch eine indirekte elektrische Heizung einer Keramikplatte eine Hitzequelle erzeugt, die gut regelbar war. Die kalte Seite konnte durch einen Manipulator unterschiedlich weit an die Hitzequelle angenähert werden, die elektrische Kontaktierung ermöglichte die Messung aller Kenngrößen.

Mit Hilfe dieser Messungen konnte im Abgleich mit der thermionischen Literatur ein übergreifendes Erklärungsmodell ausgearbeitet werden, das die Zusammenhänge und die Unterschiede von Metall, Halbleiter und Vakuumelement im Hinblick auf den Wirkungsgrad beeinhaltet.
Auf Basis dieses Modells wurde mit Hilfe einer Charged Particle Optics (CPO) Software ein Simulationsmodell erstellt. Damit konnten der Einfluss des elektrostatischen Potentials, der Raumladung und sowie eines inhomogenen magnetischen Feldes auf die Trajektorien thermisch emittierter Elektronen berechnet werden. Die Berechnungen wurden ausgewertet und insbesondere der Emissionsstrom in Abhängigkeit der relevanten Parameter dargestellt.
Mithilfe des entwickelten Simulationsmodells konnten die weiteren Versuchsaufbauten besser geplant und prognostiziert werden.
Mittels eines intensiven Versuchsprogramms wurden die einzelnen vermuteten Einflussgrößen Abstand, elektrische und magnetische Felder, Füllung des Volumens mit Gas bzw. Ionen, Temperatur- und Materialabhängigkeiten sowie Geometrien möglichst getrennt voneinander untersucht.
Die experimentellen Ergebnisse wurden iterativ in die Entwicklung des theoretischen Modells eingebaut, schrittweise wurde so ein besseres Verständnis für die Zusammenhänge der Technologie erzeugt.
Mit Hilfe des Erklärungsmodells, der Berechnungen und der Simulationsmöglichkeiten am PC konnten dann Maßnahmen und Vorschläge erarbeitet werden, die eine Gestaltung eines zukünftigen thermionischen Energiewandlers ermöglichen.

Neben theoretischen Berechnungen und Simulationen sowie Verifizierung über Experimente erfolgte eine techno-ökonomische Bewertung sowie Benchmarking der Verfahrensentwicklung, um das Innovationspotential aus ökonomischer Sicht sowie die industrielle Verwertbarkeit abzuschätzen.
Um den Prozess bzw. das Verfahren nach techno-ökonomischen Kriterien zu bewerten, wurde ein geeignetes Bewertungsmodell entwickelt, wobei die Kalkulationen und Simulationen der betriebswirtschaftlichen Rentabilität für verschiedene Betriebsführungen und Adaptierungen durchgeführt wurden. Für die Kalkulation spezifischer Wärme- und Stromgestehungskosten wurde auf die Annuitätenmethode entsprechend ÖNORM M 7140 [21] bzw. VDI 6025 [22] zurückgegriffen. Zudem erfolgte eine umfassende Analyse der Sensitivitäten, um daraus die techno-ökonomisch optimale Einbettung der thermionischen Energiwandlung in z.B. bestehende Heiztechnik zu erhalten.

4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Das Direktumwandlungsprinzip „Thermoelektrizität“ wandelt die thermische Bewegung von Ladungsträgern direkt in elektrische Energie um. Dabei wird die thermisch bedingte Diffusion der Ladungsträger von heiß nach kalt gegen ein elektrisches Feld genutzt. Je nach Art der Ladungsträger ist die Spannung positiv oder negativ. Um die relativ kleinen Thermospannungen technisch nutzen zu können, werden die thermoelektrischen Elemente entsprechend in Serie geschaltet.
Die Grenze der Effizienz ist einerseits durch den Wirkungsgrad nach Carnot begrenzt. Während aus technischer Sicht bei der Energiewandlung die untere Temperatur mit ca. 40-100 °C vorgegeben ist, sollte die obere Temperatur möglichst hoch sein. Die Verbrennungstemperaturen von Biomassekesseln sind dazu gut geeignet. Für derartig hohe Temperaturen sind Halbleiterbauelemente allerdings nur bedingt einsetzbar. Beim Festkörper ist wiederum die Wandlungseffizienz durch parallele Wärmetransporte eingeschränkt, welche keine thermoelektrische Energiewandlung ermöglichen. In einem Festkörper ist dies die phononische Wärmeleitung. Im Vakuum entfällt diese, dafür tritt an ihre Stelle die Wärmestrahlung. Da die phononische Wärmeleitung nur eingeschränkt, die Wärmestrahlung jedoch deutlich besser modifiziert werden kann, wurde in diesem Projekt der Vakuumansatz über ein neu geschaffenes theoretisches Modell detailliert beschrieben und in einer Vakuumkammer experimentell verifiziert.

4.1 Modellierung des Prozesses zur Erzeugung von Thermoelektrizität im Vakuum

Ausgehend von den thermoelektrischen und thermionischen Erklärungsmodellen des Direktumwandlungsprinzips „Wärme in elektrische Energie“ wurde ein übergreifendes theoretisches Modell auf Basis der Fermi-Dirac Verteilung gewählt. Wie bereits bei der Thermodiffusion im Festkörper gezeigt wird, handelt es sich bei der Thermospannung um eine Ladungsverschiebung aufgrund eines Temperaturgradienten im Festkörper. Die unterschiedlichen Austrittsarbeiten, die zu Kontaktspannungen der beiden Materialien führen, haben dabei keine Auswirkungen. Ursache des Elektronenstromes ist damit die kinetische Energie der Ladungsträger auf Grund der Temperatur.
Im Leerlauf (Auftrennung des Stromkreises) wird dabei eine Leerlaufspannung gemessen, die so hoch ist, dass das entstehende elektrische Feld einen entgegengesetzten Strom erzeugt, der den Thermodiffusionsstrom gerade aufhebt. Diese Seebeckspannung U lässt sich bei einem Festkörper aus den Seebeckkoeffizienten α_A, α_B der beiden Materialien und der Temperaturdifferenz berechnen:

$$U = \int_{T_1}^{T_2} \left(\alpha_A(T) - \alpha_B(T)\right) dT$$

beziehungsweise kann man näherungsweise schreiben als:

$$U = (\alpha_A - \alpha_B)(T_2 - T_1)$$

Wird das Thermopaar mit einem ohmschen Widerstand belastet, fließt ein Strom über diesen Stromkreis und elektrische Leistung P=U·I wird über den Widerstand abgegeben. Dabei wird die kinetische (thermische) Energie der Elektronen in eine potentielle Energie (elektrisches Feld = Spannung am Belastungswiderstand) umgewandelt. Diese potentielle Energie kann dann vom Verbraucher genutzt werden. Je nach Auswahl des Verbraucherwiderstandes ergeben sich das Potential und der resultierende Strom.

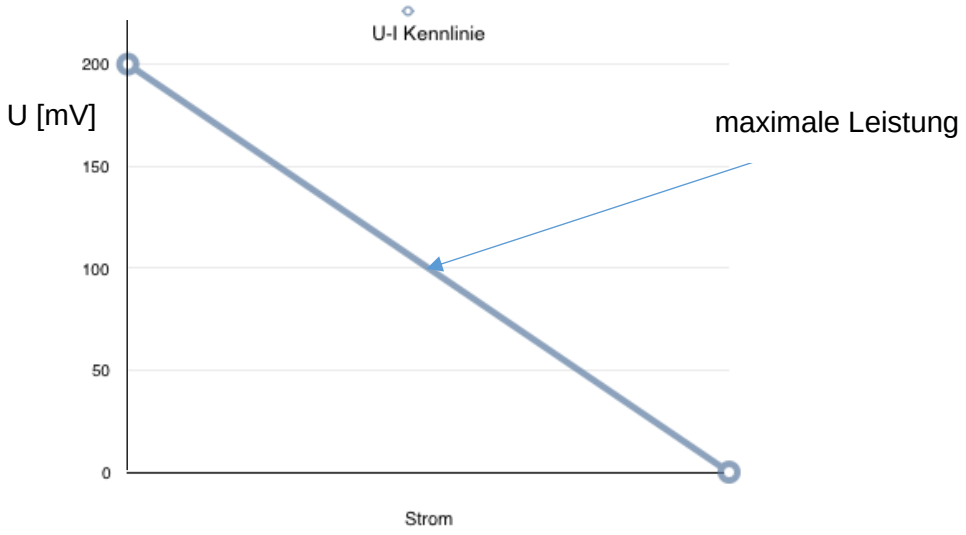


Abbildung 4-1. Spannungskennlinie bei Belastung des Festkörper – Thermoelementes

Die höchste abgreifbare elektrische Leistung ist bei dieser Kennlinie in dem Punkt zu finden, wo der Belastungswiderstand genau dem Innenwiderstand des Thermoelementes entspricht. Die Höhe der Leerlaufspannung oder Thermodiffusionsspannung ergibt sich aus der unterschiedlichen Elektronenverteilung, die an den beiden Enden mit jeweils unterschiedlicher Temperatur existieren. Die Anzahl der besetzten Zustände der Ladungsträger in Abhängigkeit der Temperatur ergibt sich an Hand der Fermi-Dirac Verteilung.

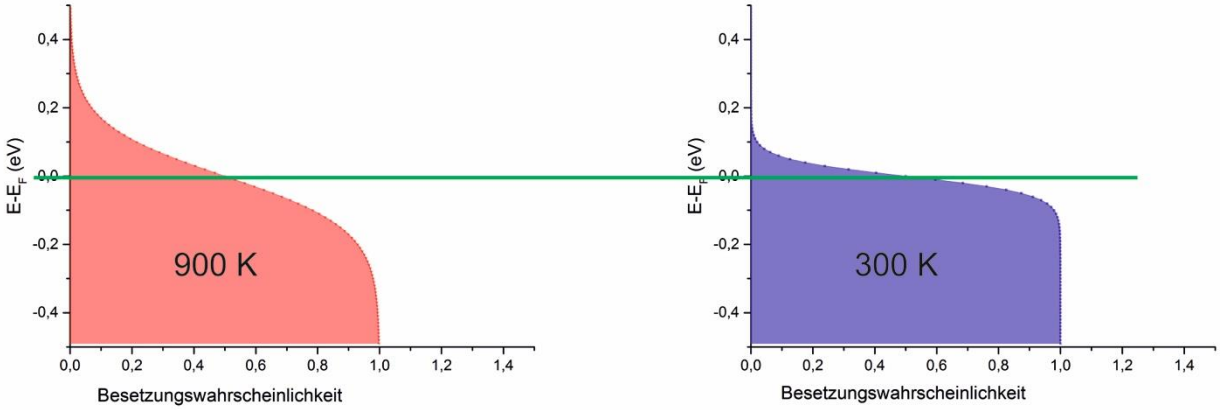


Abbildung 4-2. Vergleich der der Besetzungswahrscheinlichkeiten von Elektronen abhängig von der Energie relativ zum Fermi-Niveau für 900 K (rot) und 300 K (blau)

Bei höheren Temperaturen sind damit sowohl die Anzahl als auch die Energie der Ladungsträger höher als bei niedrigeren Temperaturen. Es werden sich in einem leitenden Material also genau so viele Ladungsträger von der Seite mit höherer Temperatur zur Seite mit der niedrigeren Temperatur bewegen, damit dieses Verhältnis ausgeglichen wird. Damit steigt an der Seite mit niedrigerem Temperaturniveau die Ladung. Hat die „kältere Seite“ ein höheres Potential, so müssen die Ladungsträger zusätzlich ihre kinetische Energie für die potentielle Energie aufbringen, und die Anzahl der fließenden Ladungsträger reduziert sich. Es können daher gerade so lange Ladungsträger von der „heißen Seite zur kalten Seite“ fließen, bis sich eine Spannung einstellt, welche die Energie der heißen Ladungsträger so weit reduziert, dass die kältere und die heißere Seite ein Ladungsträgergleichgewicht besitzen. Rechnerisch kann dieses Gleichgewicht ausgedrückt werden durch eine Gegenüberstellung der Ladungsträgerströme von Heiß nach Kalt I_{HK} und von Kalt nach Heiß I_{KH} bei der Leerlaufspannung U_L ausgedrückt werden:

$$I_{HK}(U_L) = I_{KH}(U_L)$$

Für ein Metall stellt sich dies nun wie folgt dar: Bedingt durch die Verfügbarkeit von positiven Ladungsträgern (Leerstellen unterhalb des Fermi-Niveaus) wie auch negativen Ladungsträgern (Elektronen oberhalb des Fermi-Niveaus) im Metall, kommt es zur teilweisen Kompensation der entgegen gerichteten Ströme und es bildet sich nur eine geringe Thermospannung aus die deutlich unterhalb von $\frac{kT}{e^-}$ liegt. Im Metall liegen damit zwar sehr hohe Mengen an verfügbaren Ladungsträgern vor, aber die Thermospannung ist vergleichsweise niedrig.

Beim Halbleiter wird je nach Wahl des Donators einerseits die überwiegende Ladungsträgerart festgelegt, andererseits auch die Anzahl der verfügbaren Ladungsträger im Leitungsband. Denn bei größeren Abständen von Donator-Niveau und Leitungsbandunterkante können nur noch wenige Ladungsträger in das Leitungsband wechseln und danach ihre kinetische Energie in potentielle Energie umwandeln. Das Design des dotierten Halbleiters bestimmt damit wesentlich die thermoelektrischen Eigenschaften des Materials. Üblicherweise werden für thermoelektrische Halbleiter Materialien mit sehr

kleinem Abstand zwischen Donator und Leitungsband verwendet. Damit können viele Ladungsträger ins Leitungsband wechseln, es werden Ladungsträgerkonzentrationen von 10^{19} /cm^3 erzielt. Die Thermospannungen ergeben sich zu Werten, die im Bereich von $\frac{kT}{e^-}$ liegen. Damit sind beim Halbleiter zwar deutlich weniger Ladungsträger an der thermoelektrischen Umwandlung beteiligt, aber diese sind von der gleichen Art und können ein deutlich höheres Potential erzielen. Der Wirkungsgrad ist daher wesentlich höher als bei Metallen.
Leider ist sowohl bei den Metallen als auch den Halbleitern mit einer guten elektrischen Leitfähigkeit auch eine gute phononische Wärmeleitfähigkeit gegeben. Diese verhindert einen Wirkungsgrad, der an den maximalen Wirkungsgrad nach Carnot herankommen kann. Bei hohen Temperaturen von ca. 900 bis 1.000 °C stoßen Halbleiter an ihre Grenzen da zum einen die Donator-Atome diffundieren können oder der Abstand vom Valenzband zum Donator-Niveau thermisch überwunden werden kann.

Bei der Verwendung eines Vakuumspaltes sind zunächst sowohl die thermische als auch die elektrische Leitfähigkeit unterbunden. Allerdings können Elektronen bei ausreichend hohen Temperaturen den Kristall des Festkörpers verlassen und in den Vakuumspalt eindringen. Die Richardson Gleichung beschreibt die Stromdichte J der aus einem Metall bei hohen Temperaturen austretenden Elektronen:

$$\mathrm{J} = \mathrm{A_0 T^2 e^{-\frac{\Phi_E}{k_B T}}}$$

Hierbei ist T die absolute Temperatur, Φ_E die Austrittsarbeit der Elektronen, k_B die Boltzmann-Konstante und A_0 die Richardson-Konstante.
Die Austrittsarbeit ist materialabhängig und liegt beim Metall etwa zwischen 1 und 6 eV. Die Richardson-Konstante hängt ebenfalls vom verwendeten Metall und dessen Oberflächenbeschaffenheit ab, für Metalloxide ist sie zum Teil weitaus niedriger. Nach [23] kann die Richardson-Konstante wie folgt abgeschätzt werden:

$$A_0 = \frac{4\pi m k_B^2 e}{h^3} = 1{,}20173 \cdot 10^6 \frac{A}{m^2 K^2}$$

Diese Elektronen bewegen sich dann bis zu kalten Seite und treten dort wieder ein. Dieses Verhalten ist ähnlich zu sehen wie das Verhalten der Ladungsträger in einer Bandlücke im Halbleiter. Der Abstand des Donatorniveaus zum Leitungsband beim Halbleiter entspricht dann hier der Austrittsarbeit in das Vakuum.

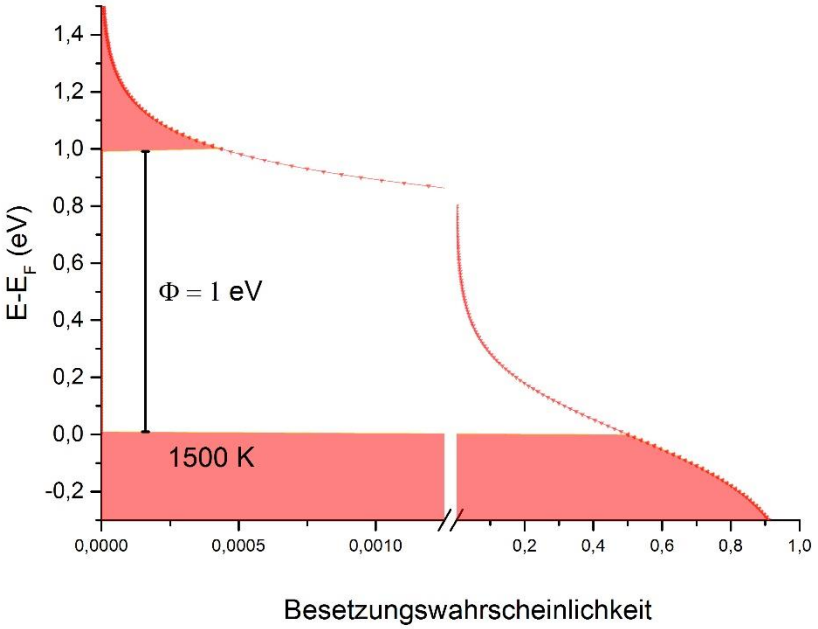


Abbildung 4-3. Darstellung der Elektronenmenge, die bei gegebenen T und einer Austrittsarbeit von 1eV austreten können.

Ist die Temperatur der kalten Seite so niedrig, dass von dort auch bei einer sich ergebenden Potentialdifferenz keine Elektronen emittiert werden können, so handelt es sich ausschließlich um einen Elektronentransport von heiß nach kalt. Für diesen Elektronentransport gilt als Obergrenze der maximale Emissionsstrom nach Richardson. Bei der Wahl eines Materials mit einer Austrittsarbeit von 1 eV können daher bei Temperaturen von >900 °C bereits so viele Elektronen den Festkörper verlassen, dass Ströme im kA- Bereich möglich sind.

Während bei thermoelektrischen Halbleitern die Ladungsträgeranzahl von 10^{19} /cm³ erreicht wird, errechnet sich die Ladungsträgeranzahl im Vakuum bei einem Metall (berechnet für Kupfer) bei 900 °C und einer theoretischen Austrittsarbeit von 1 eV zu 5 $\cdot 10^{17}$ Ladungsträgern/cm³, d.h. eine ausreichende Anzahl an Elektronen.

So könnte nach Richardson bei Bariumoxidemittern mit einer angegebenen Austrittsarbeit von 1 eV bei 900 °C bereits ein Strom im Bereich von mehreren kA/cm² fließen. Bei einer Bariumschicht auf einem Wolframträgermaterial und einer angenommenen Austrittsarbeit von 1,8 eV wäre dies bei 1.000 °C knapp über 10 A/cm², bei 1.200 °C schon über 100 A/cm². Das Material LaB_6 benötigt für hohe Ströme auf Grund der höheren Austrittsarbeit von ca. 2,6 eV bereits Temperaturen um 1.400 °C, dann sind nach Richardson Ströme im Amperebereich erzielbar.

Die Angabe von maximalen Stromdichten bei den verschiedenen Materialien zeigt jedoch, dass es dabei reale materialbedingte Obergrenzen gibt. Diese entstehen durch die Grenzen der elektrischen Leitfähigkeit des Materials und Übergangswiderstände. So wurde als Grenze für im Experiment verwendetes BaO vom Hersteller 1 A/cm^2 angegeben, für andere Materialkombinationen wird von max. 15 A/cm^2 berichtet. Beim ebenfalls experimentell validierten Material LaB_6 wird keine Obergrenze für die

Stromdichte genannt. Vor allem bei Einkristallen in Elektronenrastermikroskopen können hier Ströme von bis zu 10^7 A/cm^2 erreicht werden.

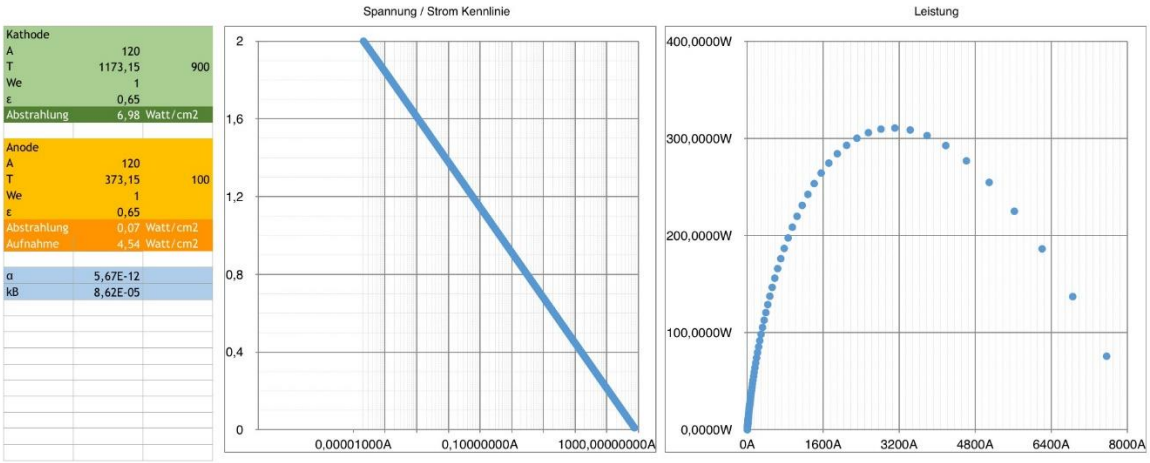
Eine weitere obere Grenze ist die maximale Einsatztemperatur des Materials. Bei Metallen ist diese durch ein Schmelzen des Materials bedingt, bei BaO wird z.B. vom Hersteller eine Maximaltemperatur von 950 °C angeführt. Für LaB_6 liegt die maximale Temperatur mit 1.500 °C jedoch sehr hoch, und damit deutlich über den avisierten technischen Einsatzbedingungen z.B. eines Biomassekessels.

Die maximale elektrische Leistung ergibt sich bei dieser vereinfachten Darstellung durch den fließenden Emissionsstrom multipliziert mit der Potentialdifferenz, gegen die der Strom fließen kann. Bei einer anliegenden Potentialdifferenz U verringert sich der maximale Strom bei gleichen Austrittsarbeiten von Emitter und Kollektor gemäß dem nachfolgenden Zusammenhang:

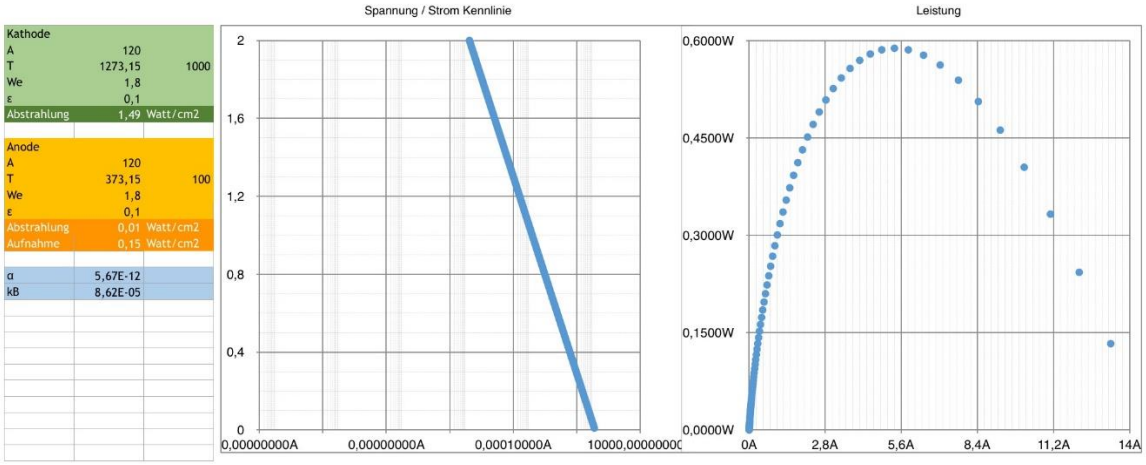
$$\mathrm{J} = \mathrm{A_0 T^2 e}^{-\frac{\phi_E + Ue}{k_B T}}$$

Damit ergeben sich folgende theoretische Charakteristika für die bereits betrachteten Materialien:

Bariumoxid – Emitter:



Barium auf einer Wolframträgerschicht:



LaB_6:

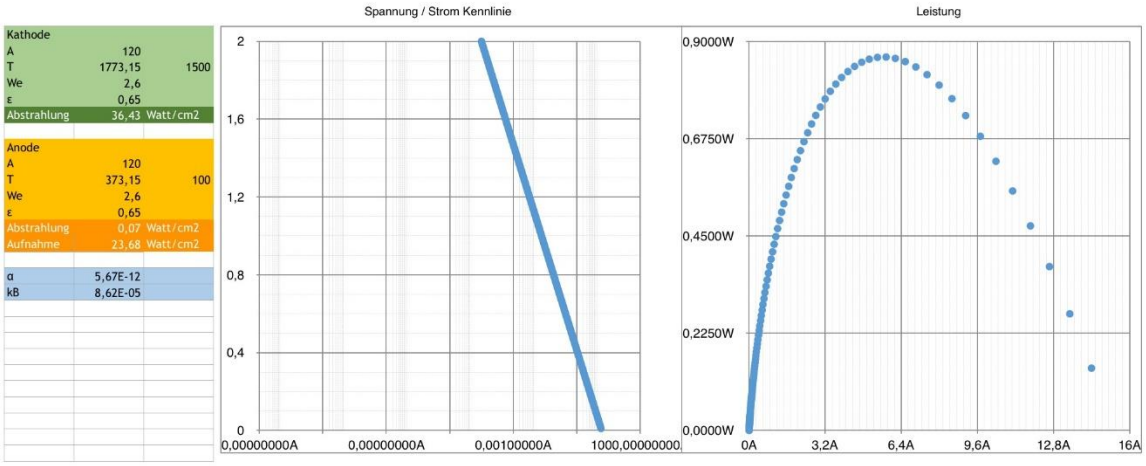


Abbildung 4-4. Berechnung von U/I – Kennlinien sowie Leistungswerte für drei ausgewählte Materialien

In der U/I Kennlinie ist auf der x- Achse der Strom logarithmisch aufgetragen, auf der y- Achse die Spannung linear.

In diesem Zusammenhang bietet sich die in den Abbildungen gewählte logarithmische Darstellung der Stromachse an, da die theoretischen Austrittsströme exponentiell fallen, wenn die zu überwindende Gegenspannung linear steigt. Der gleiche Effekt zeigt sich auch bei der Wahl des Materials: Wird z.B. bei gegebener Temperatur ein Material gewählt, dass eine höhere Austrittsarbeit besitzt, so wird dadurch der Emissionsstrom exponentiell reduziert. In der thermionischen Literatur wird meist damit spekuliert, dass durch höhere Austrittsarbeiten an der heißen Seite und damit einer Differenz der Austrittsarbeiten auch eine zusätzliche Potentialdifferenz erzielt werden kann. Wir konnten diese aber weder messen, noch halten wir diese Maßnahme für wirkungsvoll, denn diese Potentialdifferenz steigt nur linear an, während der Abfall der Elektronenmenge gleichzeitig exponentiell erfolgt. Aus unserer Sicht ist es auf der heißen Seite notwendig, einen möglichst großen Strom zu erzielen.
Die Materialwahl sollte also auf der heißen Seite so erfolgen, dass das Material die maximal anfallenden Temperaturen sicher übersteht und dabei eine möglichst niedrige Austrittsarbeit besitzt, um hohe Ströme zu ermöglichen.
Die Materialwahl der kalten Seite hingegen ist nach anderen Gesichtspunkten zu tätigen. Die Auswahl hat hier mehrere Kriterien zu berücksichtigen:

Thermalisieren: jedes Elektron, das vom Vakuum wieder in einen Festkörper eintritt, gibt Energie an den Festkörper in Form von Wärme ab. Dies ist vereinfacht mit Verdunsten und anschließendem Kondensieren näherungsweise vergleichbar. Die abgegebene Wärme entspricht der Austrittsarbeit des Materials, bei dem es „kondensiert“. Je niedriger diese ist, desto weniger Wärme wird je Ladungsträger transportiert. Ziel ist jedoch kein großer Wärmetransport, sondern eine hohe Ladungsträgermenge, welche bewegt wird.

Gegenemission: bei sehr niedriger Austrittsarbeit können schon bei niedrigen Temperaturen Elektronen von der kalten Seite herausgelöst werden. Dieser Gegenstrom ist jedoch unerwünscht. Der Gegenemissionsstrom steigt zusätzlich noch an, weil die kalte Seite auf einem höheren Potential liegen soll. Damit werden sogar zusätzlich Elektronen von kalt nach heiß gesaugt. Die Auswahl der Austrittsarbeit an der kalten Seite sollte also so erfolgen, dass sie einerseits niedrig ist, aber bei der Betriebstemperatur möglichst keine Elektronen emittiert, auch nicht bei einem anliegenden Potential.
Die Berechnungen und Versuche im Rahmen des Projekts haben gezeigt, dass bei relativ hohen Temperaturen der kälteren Seite ein Gegenstrom auftritt, der den Bereich der höheren Spannungen in der U/I – Kennlinie komplett abschneidet. Es entsteht praktisch eine maximale Leerlaufspannung, die durch den Gegenstrom limitiert ist – eine Analogie zum Festkörper, bei dem die Thermospannung auch soweit ansteigt, bis der dadurch entstehende Gegenstrom den Thermodiffusionsstrom aufhebt.

In der folgenden Darstellung ist im Vergleich zu vorher deutlich zu sehen, dass bei einem emittierenden Kollektor die Leerlaufspannung nach oben begrenzt ist. Bei höheren Spannungen am Spalt würde die Gegenemission überwiegen.

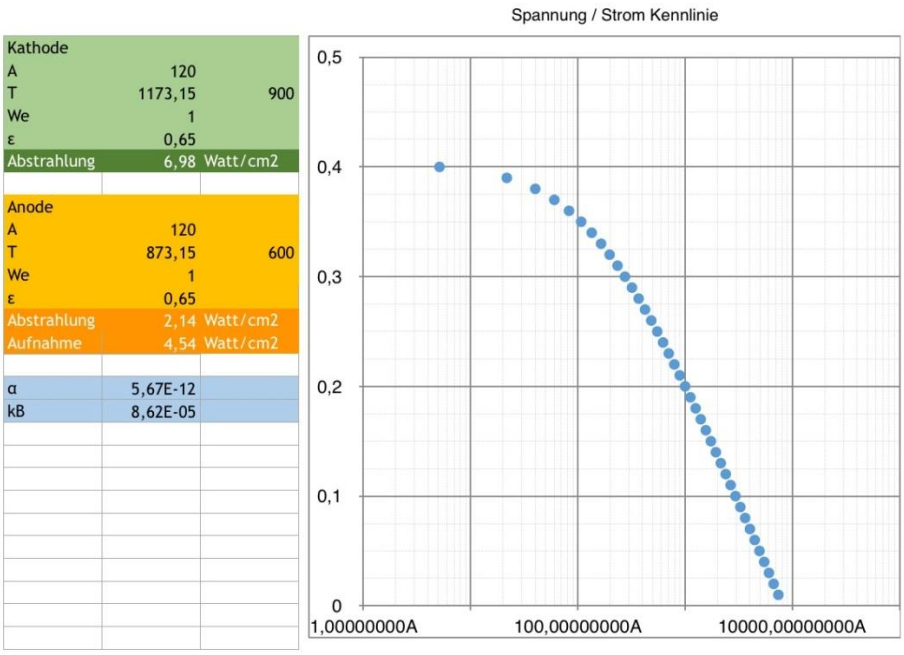


Abbildung 4-5. Darstellung der U/I – Kennlinie bei BaO – Emitter bei 900 °C und einem Kollektor auf 600 °C
In der U/I Kennlinie ist auf der x- Achse der Strom logarithmisch aufgetragen, auf der y-Achse die Spannung linear.

Der Weg des optimalen thermoelektrischen Elementes mit Vakuumspalt geht also offenbar über das erzielen von hohen Strömen, denn hohe Spannungen finden ihre Grenzen durch Gegenemission und durch das im Verhältnis exponentielle Sinken des Stromes.

Nicht berücksichtigt ist in der bisherigen Berechnung jedoch der Vakuumspalt selbst, der bisher noch als idealisierter Leiter betrachtet wurde. Tatsächlich bildet sich im Vakuumspalt je nach Stromdichte ein Elektronengas aus, welches einer negativen Ladungswolke im Spalt entspricht. Die austretenden Elektronen haben noch die Energie, die über der Austrittsarbeit liegt. Diese ist nach Boltzmann logarithmisch verteilt. Im einfachen Modell wird aber unterstellt, dass diese Elektronen in der Wolke mit gleicher Geschwindigkeit unterwegs sind und deswegen eine gleichmäßige Dichte im gesamten Spalt aufweisen.

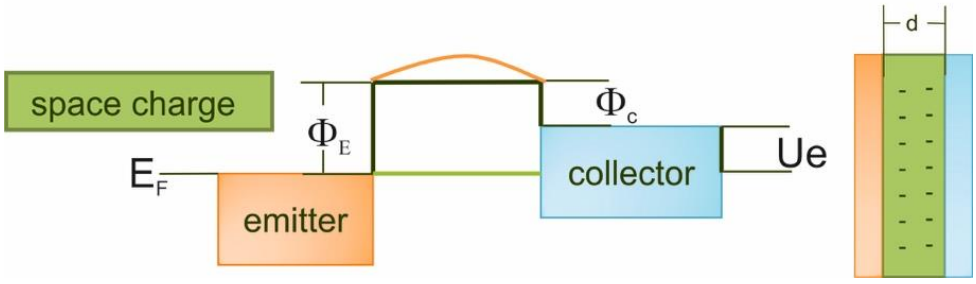


Abbildung 4-6. Vereinfachte Darstellung der Potentialbarriere

Jedes austretende Elektron sieht damit die Ladungswolke als Potential und als Barriere. Die eigene Energie wird damit an das Potential der Barriere abgegeben, der Elektronenstrom durch die höhere Barriere abgeschwächt. Die potentielle Energie der Barriere wird in der 2. Hälfte des Vakuumspaltes

wieder in kinetische Energie des Elektrons umgewandelt. Je nach Ladungsträgeranzahl/Fläche und Abstand des Spaltes ergibt sich eine Höhe der Potentialbarriere, die von den austretenden Elektronen zuerst überwunden werden muss, um zur kalten Seite zu gelangen.

$$d\varphi = \frac{\sigma_{2D}}{2\varepsilon_0 d}|x|\ dx$$
$$\Rightarrow \varphi_M - \varphi_R = -\frac{\sigma_{2D}}{8\varepsilon_0}\cdot d$$

Diese Barriere verhindert also große Ströme bzw. ermöglicht sie nur, wenn die Abstände möglichst klein sind. Aus Wirkungsgradsicht ist diese Barriere vor allem dann negativ, wenn beide Seiten des Spaltes auf gleichem Potential sind. Dann geben die Elektronen ihre kinetische Energie in der ersten Hälfte des Spaltes fast ausschließlich an das Potential der Barriere ab, um sie dann in der 2. Hälfte wieder in Form von kinetischer Energie zurückzuerhalten. Eigentlich sollten sie aber ihre kinetische Energie an das am gesamten Spalt anliegende Feld (=Spannung am Belastungswiderstand) abgeben.
Die Barriere sollte in diesem Bild vom Emitter aus gesehen also nicht höher sein als das am Belastungswiderstand liegende Potential.

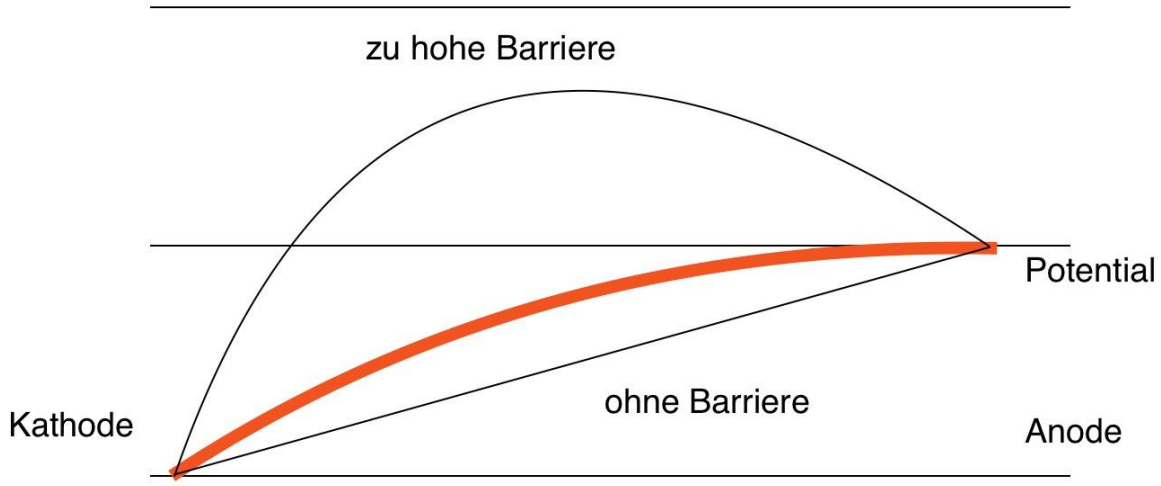


Abbildung 4-7. Optimaler Potentialverlauf trotz Barriere

Wie sich in den Experimenten gezeigt hat, ist die Höhe der Barriere gut am gemessenen U/I Diagramm ersichtlich. Die Abweichung der Kurve von der theoretischen linearen Kennlinie im logarithmischen Diagramm kann als der Teil der Barriere abgelesen werden, die über dem Potential des Vakuumspaltes liegt. Je höher der Strom wird, desto größer wird die Ladungswolke im Spalt und desto größer wird die Potentialbarriere. Der theoretisch maximale Strom wird dabei durch das Ausbilden der Potentialbarriere deutlich reduziert.

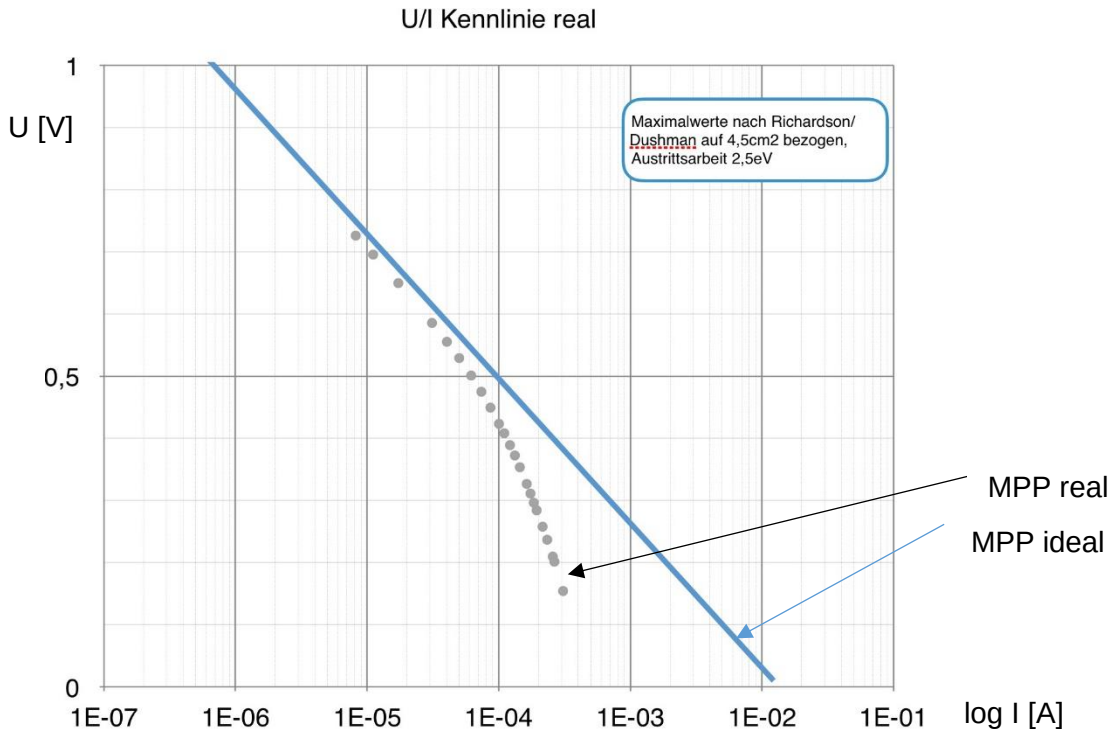


Abbildung 4-8. Realer Verlauf bei Barriere an einer Elektronenröhre mit Angabe des Maximum Power Points (MPP)

Wie in diesem Diagramm dargestellt, kann die Barriere je nach Belastungsstrom am Vakuumspalt real gezeigt werden. Im Arbeitspunkt 0,5 V ergibt sich ein theoretischer maximaler Strom von 100 µA. Tatsächlich ergibt sich in diesem Punkt aber schon eine deutliche Barriere. Bedingt durch diese Barriere kann dann nur mehr der Arbeitspunkt 0,4 V / 100 µA erreicht werden.

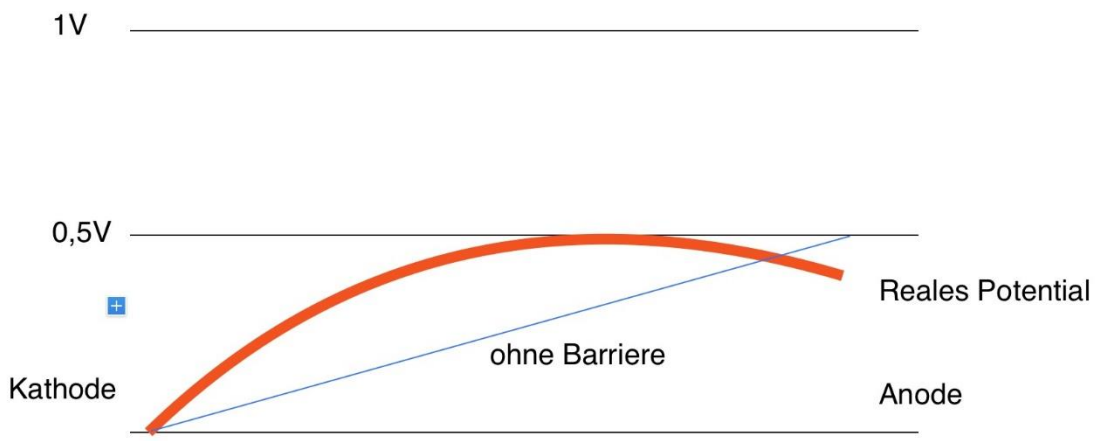


Abbildung 4-9. Realer Verlauf der Barriere am Beispiel einer Elektronenröhre bei 100 µA

Diese Barriere kann mit einem Widerstand des bisher als idealisierten Leiter betrachteten Vakuumspalts verglichen werden. Dieser Widerstand ist so weit als möglich zu reduzieren, um hohe Ströme zu ermöglichen.

4.2 Experimente, Laboranalyse und Validierung

4.2.1 experimenteller Setup

Die Aufgabenstellung für den mechanischen Aufbau war vielfältig:

- Vakuum mit Drücken < 10^{-6} mbar
- Heizung für Temperaturen bis ca. 1.400 °C als indirekte elektrische Heizung, beidseitig
- Mechanische Halterung für zwei geheizte Proben, planparallel
- Montagemöglichkeit von unterschiedlichen Proben (Folie, Tablette)
- Möglichkeit zur Abstandsveränderung der Proben während der Messkampagne
- Möglichst geringe Wärmeleitung der mechanischen Halterung
- Elektrische Durchführung von Heizung, elektrischen Kontaktierungen, Temperaturmessungen
- Möglichkeit zur optischen Inspektion der Anordnung im Vakuum
- Temperaturmessung mittels IR Spektroskopie von außen
- Weitere Manipulationsmöglichkeiten für Magnete und zusätzliche Probedrähte

Dafür wurde am Institut für Experimentalphysik eine Vakuumkammer gewählt, die mit Vorpumpe und UHV-Turbomolekularpumpe ausgerüstet war. Diese Kammer besitzt neben einem oberen Flansch mit einem Universalmanipulator und verschiedensten Durchführungen auch noch zahlreiche Flansche, die teilweise bereits mit Fenstern bestückt waren.

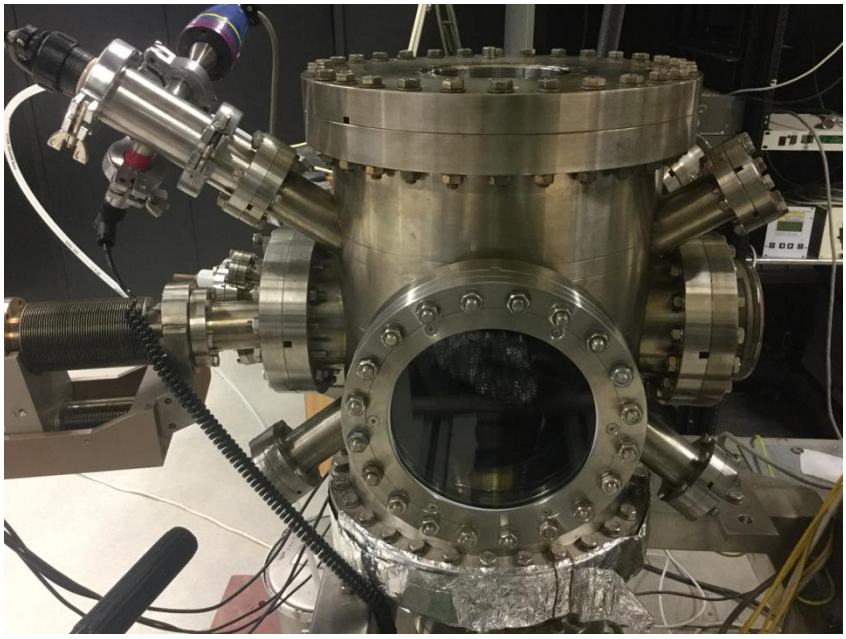


Abbildung 4-10. Aufnahme der geöffneten Vakuumkammer

Mit Hilfe der Pumpen kann in der geschlossenen Kammer ein Vakuum von mindestens 10^{-6} mbar erzielt werden. Dafür reichen auch Vitondichtungen aus, die für mehrmaliges Öffnen wesentlich besser

geeignet sind. Bei Bedarf könnte die Kammer nach ausheizen und mit Kupferdichtungen auch Drücke von 10^{-10} mbar erreichen, dieser Druckbereich wird jedoch für die Versuche nicht benötigt, da bei den gewählten Drücken bereits ausreichende freie Weglängen der Elektronen erreicht werden.
Zentrales Element für die Versuchsanordnung war der Manipulator, welcher in den obersten Flansch eingebaut werden kann:

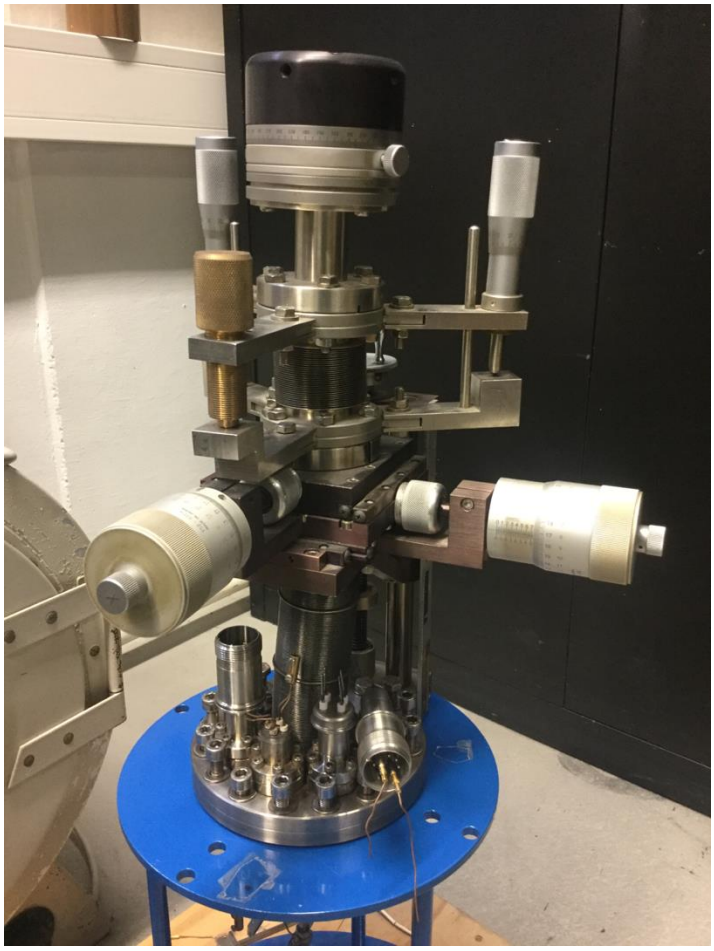


Abbildung 4-11. Aufnahme der Manipulatorflansches von außen

Mit Hilfe der Stellschrauben kann die eingebaute Versuchsapparatur horizontal ausgerichtet werden. Weiters kann mit Hilfe von drei zusätzlichen Verstellmöglichkeiten eine bedingte Verschiebung in x, y und z-Achse durchgeführt werden. Gleichzeitig sind am Flansch mehrere unterschiedliche elektrische Durchführungen eingebaut. Es können damit geschirmte Leitungen, Temperaturfühler in verschiedensten Ausführungen und mehr als 10 Messleitungen angeschlossen werden. Da diese Durchführungen am selben Flansch wie der Manipulator montiert sind, konnte der gesamte Versuchsaufbau außerhalb der Kammer auf einer gesonderten Vorrichtung präpariert werden und die elektrischen Verbindungen verdrahtet und getestet werden. Es konnten so sämtliche mechanischen Komponenten bereits vor dem Experiment auf Funktion und Beweglichkeit überprüft werden.
Erst nach diesem Test wurde der Flansch mit dem Manipulator und der fertigen Versuchsanordnung auf die Kammer montiert, dort nochmals überprüft und dann mit dem Versuch unter Vakuum gestartet.
Die Kammer kann durch einen Flansch mit Fenster von außen beleuchtet werden, von rückwärts und seitwärts sind große Fenster montiert, um eine optische Kontrolle während des Versuches durchführen

zu können. Der vorderste Flansch wurde mit einem Quarzglas ausgestattet, um eine Transparenz im Bereich der Wellenlänge des IR Photometers zu erzielen.

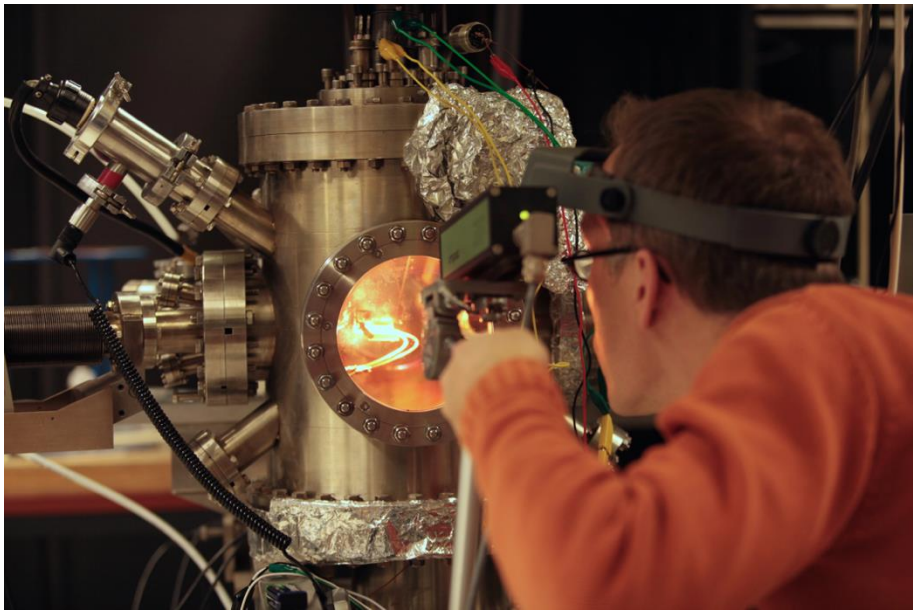


Abbildung 4-12. Aufnahme der Pyrometermessung durch das Quarzfenster

Die Befestigung der Proben wurde auf einem eigens vom Institut für Experimentalphysik und te+ entwickelten Probenhalter vorgenommen. Die untere Probe wurde dazu fix über eine Konstruktion am Flansch befestigt, die obere war am Manipulator befestigt. Damit konnte man von außerhalb der Kammer die Proben ausrichten und die Geometrie verändern.

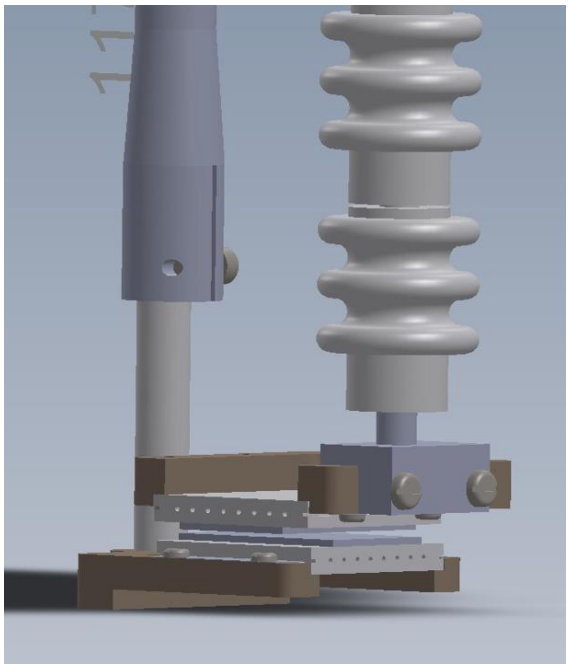


Abbildung 4-13. 3D Konstruktionsdarstellung des Probenhalters

Die indirekte Heizung sollte die Proben auf ca. 1.400 °C bringen. Vorversuche hatten bereits ergeben, dass eine solche Heizung über eine keramische Heizplatte gut lösbar ist. Eine Heizplatte wurde daher in

Abstimmung mit der gesamten Trägerkonstruktion entworfen und von einem Sublieferanten gefertigt. Diese Heizplatte wird mit eingefädelten Wolframdrähten elektrisch aufgeheizt. Die Vorversuche haben hier bereits die technischen Grenzen aufgezeigt: zu starke Erhitzung führt zum Abschmelzen oder legieren der Keramik bzw. der Wolframdrähte.
Besonders wichtig ist in diesem Hinblick eine gute thermische Anbindung der Proben, da im Vakuum die reine Wärmestrahlung bei der Wärmeübergabe sehr ineffektiv ist. Jeder Spalt vermindert den Wärmeübergang, eine vollflächige Berührung bzw. Anpressung ist deutlich besser.
Wir haben dies mit einer speziellen Aufspannvorrichtung gelöst:

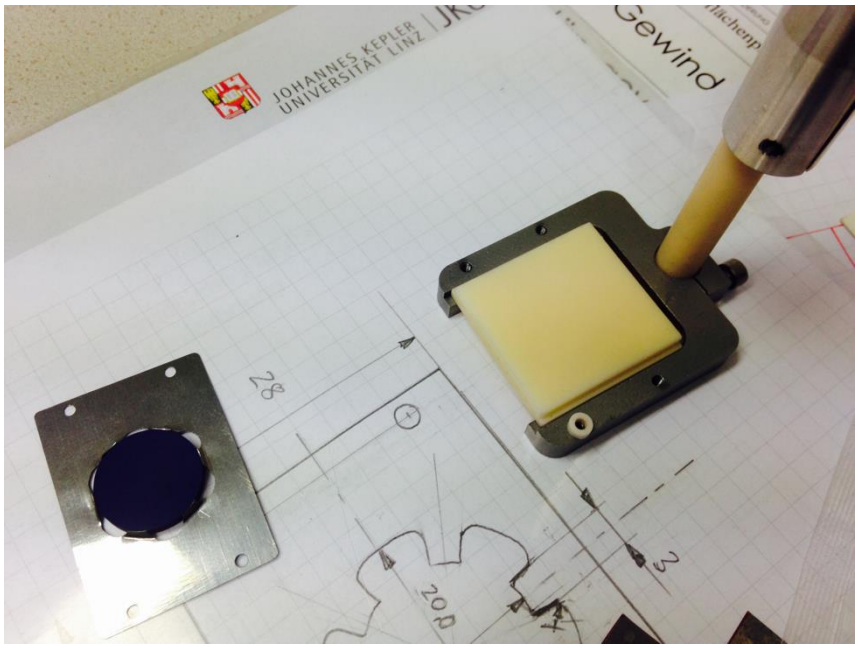


Abbildung 4-14. Aufnahme der unteren Probenhalters mit Probe

Rechts im Bild ist die (gelbliche) Keramik auf dem Molybdänhalter zu sehen, links eine Molybdänfolie zur Halterung der Tablette aus LaB_6. Mittels 4 Schrauben konnte damit die Folie am Halter befestigt werden, die Tablette hatte einen vollflächigen Kontakt zur heißen Keramik und damit einen guten Wärmeübergang.

Schwieriger war es, die richtige Heizungswicklung zu finden. Verwendet wurden Wolframdrähte als Litze, um einerseits einen guten Kontakt des Drahtes mit dem Bohrloch in der Keramik zu bekommen, andererseits um den Widerstand so zu wählen, dass der Heizstrom und die Heizspannung zum Netzteil und den Durchführungen passt. Die gemessenen Temperaturen zeigten dabei, dass zur Erreichung der gewünschten hohen Temperaturen von ca. 1.400 °C an die Belastungsgrenzen der Netzteile gegangen werden musste, aber auch die Keramik und die Heizdrähte wurden bis an die Grenze belastet. Oftmals zeigte sich beim Versuch, dass der Aufbau nicht optimal war, weil Bauteile durch die hohe Temperaturen schmolzen.

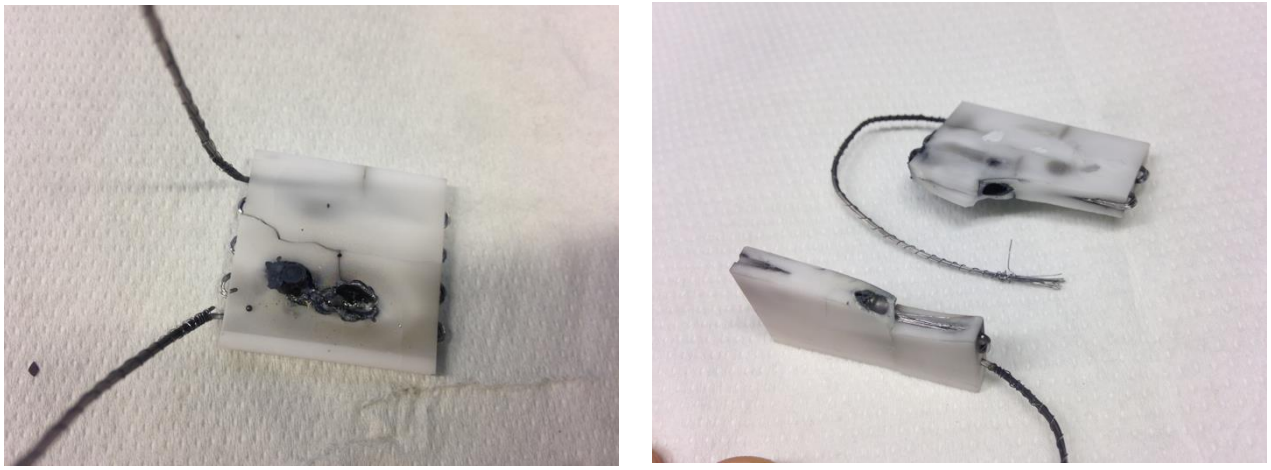


Abbildung 4-15. Aufnahmen von Schäden an der Heizplatte durch Überhitzung

Die Temperaturmessung gestaltete sich ebenfalls durchaus aufwändig und wurde im Bewusstsein der verringerten Genauigkeit bei den hohen Temperaturen durchgeführt. Wichtig in diesem Zusammenhang ist die genaue Dokumentation von Veränderungen bzw. ein zeitlich konstantes Temperaturniveau zu halten. Die Unschärfe in der Messung wurde mit einer Parallelmessung von Thermoelementen und einer IR- Photometermessung minimiert. Die Anbringung der filigranen Thermoelemente an der Versuchsanordnung und die Führung der Drähte in Keramikröhrchen bis zum Flansch konnten bei geeigneter Auswahl auch bei Bewegungen stabil realisiert werden. Schwieriger war die Wahl der richtigen Anbringung des Messpunktes. Denn oftmals zeigte sich bei der Messung, dass durch die Anbringung des Messpunktes eine Verfälschung der Daten entstand. Es war zumeist eine Interpretation der Daten erforderlich. Auch entstand durch die Elektronenemission im Vakuum teilweise eine Aufladung der Messkomponenten, was eine ausgeklügelte Schirmung bzw. Dämpfung und Erdung der Messleitungen erforderlich machte.

Eine von einer Bachelorstudentin eigens entwickelte Labview- Software ermöglichte uns dann die Dokumentation und Aufzeichnung der Temperaturen parallel zu den sonstigen Messdaten bzw. einen Export nach Excel bzw. Origin.

Die parallele Temperaturmessung mit dem IR – Spektrometer sollte nur eine Bestätigung der Thermoelement-Messwerte bringen. Dazu wurden Referenzmessungen des Spektrometers am selben Punkt vorgenommen, den auch das Thermoelement misst. Oftmals war es aber aus o.a. Gründen notwendig, sich nur auf die Spektrometermessung zu verlassen. Auch diese Messmethode hatte ihre Schwachpunkte: die Messung erfasst einen Punkt mit einem Durchmesser von ca. 1mm, muss exakt fokussiert sein, und hat als Hilfsmittel lediglich einen Laserpunkt. Die Eingabe des Absorpionsgrades ist notwendig, um die richtigen Messwerte zu erhalten. Dieser ist jedoch im Normalfall nicht bekannt und kann nur aus der Referenzmessung bestimmt werden. Jeder Veränderung des Materials bei hohen Temperaturen kann auch hier zu Veränderungen führen. Zusätzlich ist noch zu beachten, dass durch Reflexionen an gut reflektierenden Metallen auch starke Messverfälschungen entstehen können.

Da so eine ständige Interpretation der Temperaturmesswerte erforderlich war, wurde viel Augenmerk beim Versuchsaufbau auf korrekte Temperaturmessung gelegt. Die erzielten Werte haben zu belastbaren Aussagen und einer guten Vergleichbarkeit geführt. Denn vor allem im Vergleich der

zeitlichen Temperaturänderungen passte die Genauigkeit sehr gut und zeigte uns selbst kleinste Abweichungen.
Zur Bestätigung bzw. Absicherung der Messdaten wurden gegen Ende des Projektes weitere Validierungsmessungen mit einer entsprechenden Thermokamera durchführen. Dazu benötigten war ein spezielles Sichtfenster aus Bariumfluorid, das für die Wellenlänge der Kamera eine gute Transparenz aufwies erforderlich. Der Vergleich der verschiedenen Messwerte zeigte uns dann eine sehr gute Übereinstimmung der Messgrößen und auch, dass unsere Annahmen zur Interpretation korrekt waren.

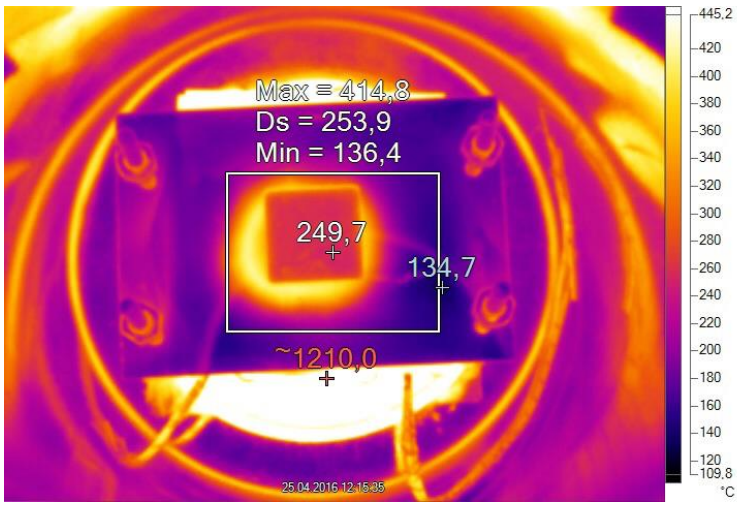


Abbildung 4-16. Aufnahme des Temperaturverlaufes der Probe mit einer Wärmebildkamera

4.2.2 Auswahl der Versuchsreihenfolge

Die durchzuführenden Experimente wurden derart konzeptioniert, dass die Eckpunkte der theoretischen Betrachtungen überprüft wurden. Im Zuge dieser Messungen wurden viele Punkte gefunden, die bisherige Berechnungen voll belegten. Aber einige Experimente zeigten auch, dass bisherige Darstellungen und Interpretationen zu überarbeiten waren. So wurden weitere Messungen entworfen, die hier nähere Klarheit bringen sollten. Damit wurde schrittweise das umfassende Modell der thermoelektrischen Vorgänge im Vakuumspalt und an den Grenzflächen entwickelt und laufend mit den Ergebnissen der Messungen verglichen (siehe 4.1).
Gleichzeitig wurden die Versuchsdesigns aber auch so gewählt, dass die eingangs genannten Problemstellungen und Lösungsansätze analysiert und verifiziert wurden. Hier wurde die Reihenfolge der Messungen so gewählt, dass die Auswertung der Ergebnisse möglichst gut zum Entwicklungsstand des theoretischen Modells passte. Teilweise musste auf die Verfügbarkeit von Materialien und Werkstattkonstruktionen Rücksicht genommen werden. Die Experimente zur Überprüfung der Lösungsansätze wurden damit in folgender Reihenfolge durchgeführt:

4.2.3 Temperaturwahl der beiden Elektroden

Die hier vorgenommenen Experimente deckten gleichzeitig auch die Theorievalidierungspunkte ab. Bedingt durch die maximale Temperatur der heißen Seite von ca. 1.400 °C ergibt sich eine maximale Austrittsarbeit von 4 eV, um noch eine genaue Strommessung im µA- Bereich durchführen zu können. Schlechte Erfahrungen mit thoriertem Wolfram und eine fehlende Verfügbarkeit einer solchen Folie

haben uns bewogen, diese Versuche gleich mit LaB_6 durchzuführen. Die Probe des LaB_6 war eine gesinterte Tablette, die eine Austrittsarbeit von ca. 2,6 – 2,9 eV aufweisen sollte.

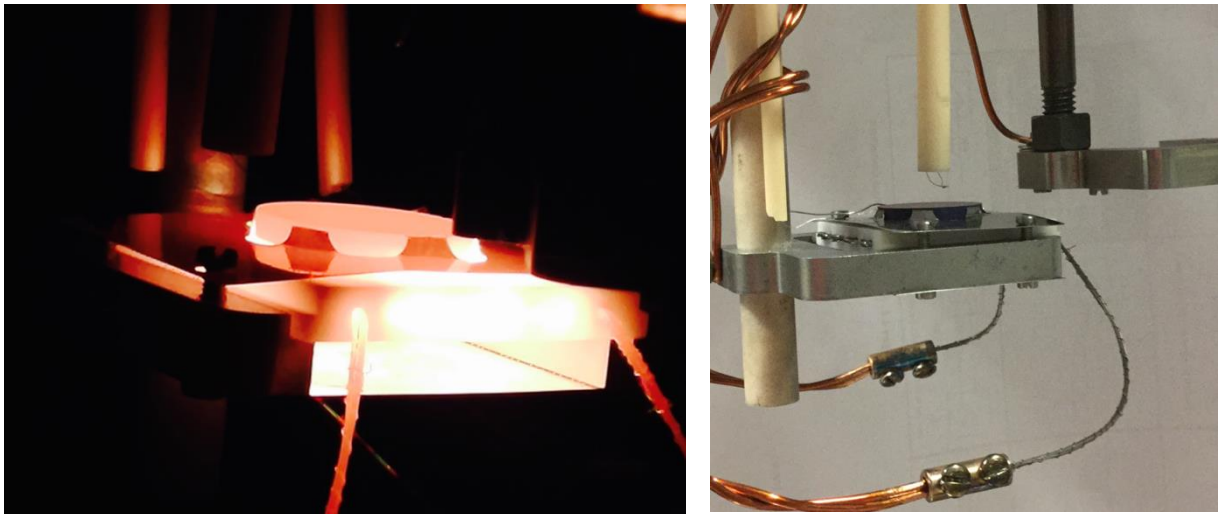


Abbildung 4-17. Aufnahmen der Experimente mit der LaB_6 Tablette

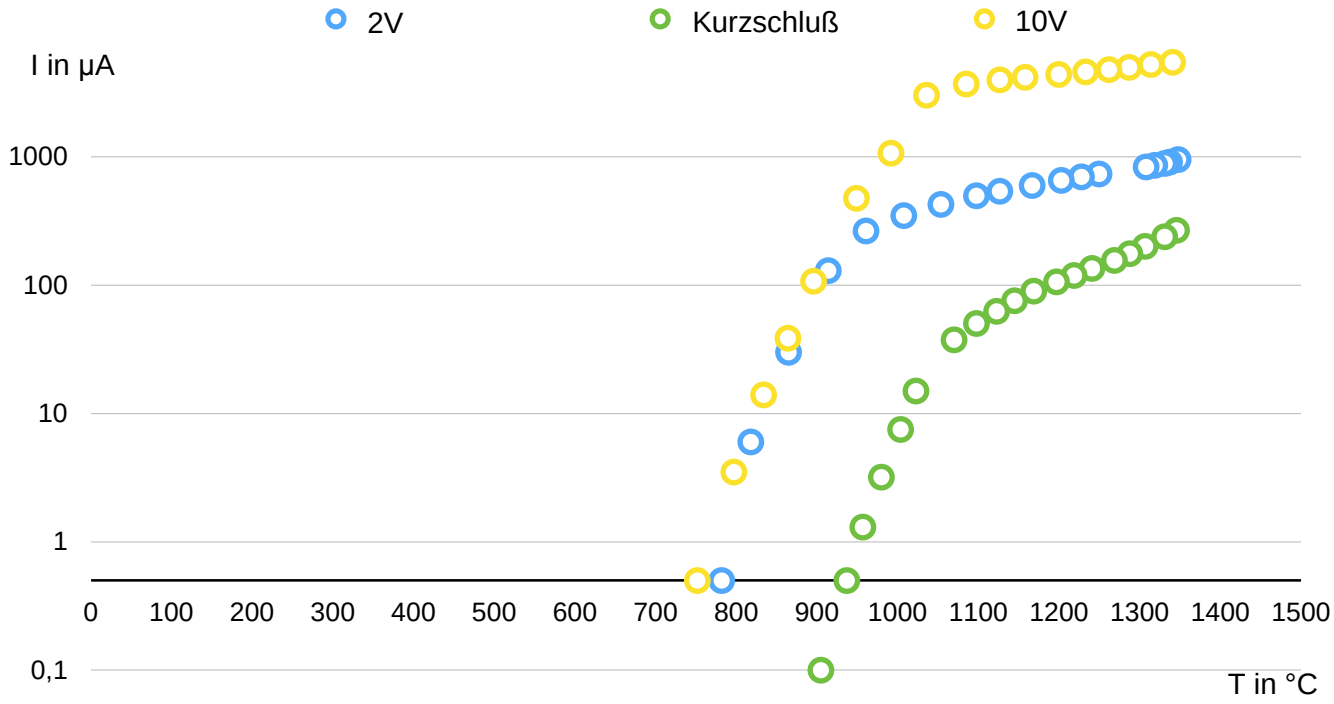


Abbildung 4-18. Emissionsstrom von LaB_6 mit unterschiedlichen Absaugspannungen und Temperaturen

In dieser Darstellung ist deutlich zu sehen dass erst ab bestimmten Temperaturen ein Emissionsstrom zu erreichen ist, und dass dieser bei höheren Strömen in eine Sättigung übergeht. Diese Sättigung ist allerdings vom äußeren Feld abhängig und tritt bei höheren Spannungen erst später auf.
Interessant war auch, dass unsere Versuchsanordnung keine sehr großen Temperaturunterschiede zuließ und bei höheren Temperaturen auch Emissionen von der kälteren Gegenseite messbar waren. Dies war auf einen Materialübertrag der heißen Seite auf die kältere Seite zurückzuführen. Bei ca.

1.400 °C erreichte auch die kalte Seite Temperaturen von ca. 1.000 °C und konnte so Elektronen emittieren.
Außerdem ist bei Strömen von heiß nach kalt mit einer Sekundärelektronenemission auf der kalten Seite zu rechnen. Diese Elektronen können dann beim Anliegen eines Potentials leicht in die Gegenrichtung gesaugt werden. Die Wahl einer niedrigen Austrittsarbeit auf der kalten Seite führt also wie im theoretischen Modell gezeigt durchaus zum Problem des Gegenstromes bei höheren Spannungen. Da allerdings diese hohen Spannungen aus unserer Sicht nicht den typischen Betriebspunkt darstellen werden, ist dies nicht von gravierender Auswirkung.
Die Ergebnisse der Emissionsmessung wurden auch mit Bariumoxidemittern wiederholt und zeigten auch dort die erwarteten Emissionsströme. Hier konnten durch die niedrigere Austrittsarbeit von BaO mit ca. 1 eV bei wesentlich niedrigeren Temperaturen ein hoher Strom gemessen werden. Das Material ist jedoch laut Hersteller auf ca. 950 °C begrenzt.

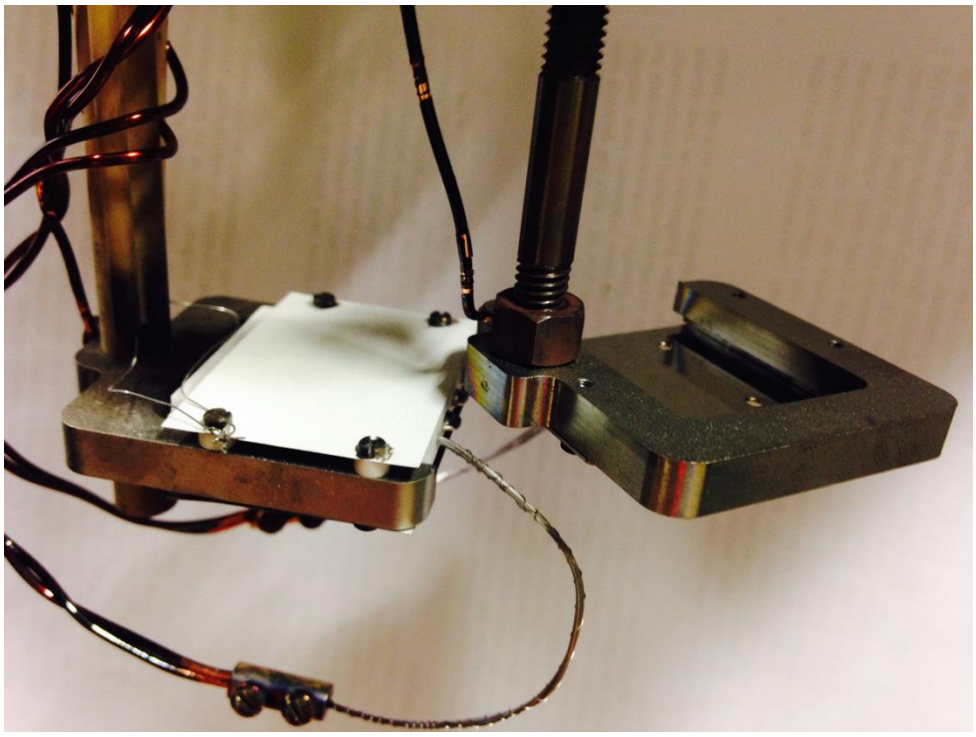


Abbildung 4-19. Aufnahme des experimentellen Aufbaues mit dem BaO - Emitter

Die Aktivierung des Materials unterliegt einem recht einfachen Prozedere, es ist jedoch Rücksicht darauf zu nehmen, dass das Material nach Aktivierung nicht mehr der Umgebungsluft ausgesetzt werden sollte. Eine neuerliche Aktivierung scheitert erfahrungsgemäß.
Die Messungen wurden hier schrittweise erweitert um Kennlinien im kleineren Abstand und Messungen in beiden Richtungen zu erhalten. Zur Darstellung wurde neben der logarithmischen Darstellung des Stromes über der Temperatur auch jeweils ein Arrhenius Plot angefertigt. Dies erlaubt eine bessere Analyse und Interpretation der Daten im Hinblick auf die Austrittsarbeit.

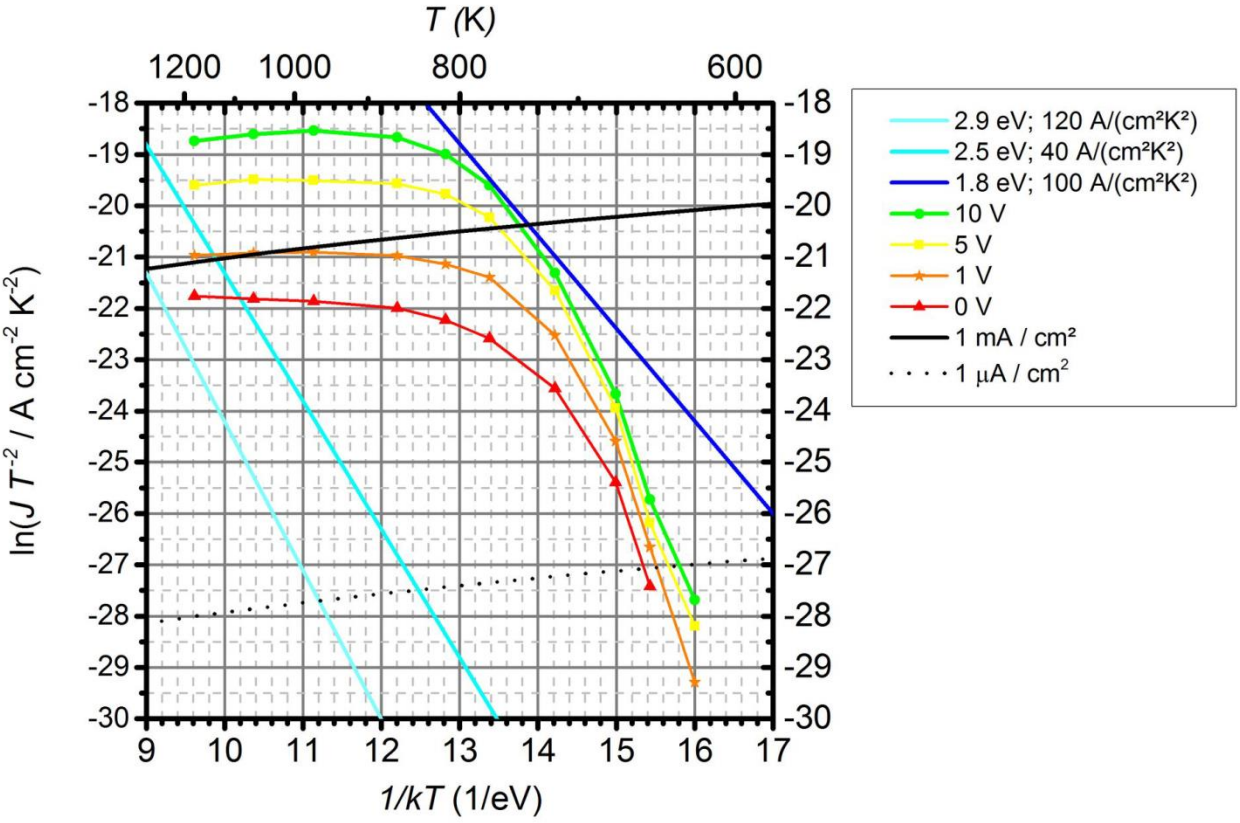


Abbildung 4-20. Arrhenius-Plot von BaO zu LaB6

Die Untersuchungen zur Temperaturauswirkungen ermöglichten eine wesentliche Weiterentwicklung des theoretischen Modells. Die Daten zeigen eine große Übereinstimmung mit den theoretischen Werten nach Richardson, aber auch den Einfluss der Barriere. Interessant war dabei, dass eine hohe Austrittsarbeit am Kollektor geringe Auswirkungen auf den Gesamtstrom zeigte, obwohl bei Kurzschluss oder sehr geringen Spannungen die Ströme erst dann fließen sollten, wenn auch die Austrittsarbeit des Kollektors überstiegen wird. Zurückzuführen sind die Ergebnisse möglicherweise auf die geringen Beschichtungen des Kollektors durch Materialabtrag des Emitters. Dadurch kann auch der Kollektor niedrigere Austrittsarbeiten bekommen und daher der Strom auch bei niedrigen Temperaturen fließen.
Für den Einsatz in einer realen Anwendung bedeutet dies, dass damit gerechnet werden kann, dass der Kollektor leicht beschichtet wird und damit eine ähnliche Austrittsarbeit wie der Emitter erhält. Temperaturen am Kollektor, die so hoch sind, dass sie zu Gegenemission führen, sind kein echtes Problem, da dies nur bei hohen Spannungen Auswirkungen hat. Es ist also durchaus möglich, eine Kombination eines Vakuumelementes mit einem herkömmlichen Halbleiter - TEG zu bauen. Betreffend dem erreichbaren Wirkungsgrad ist dies als zielführend zu beurteilen. Es sind jedoch Abstimmungsmaßnahmen erforderlich, die eine Serienschaltung von TEG und Vakuumelement ermöglichen.

4.2.4 Untersuchungen zur Abstandsabhängigkeit

Mit dem Manipulator konnten während der Messung auch eine Verringerung des Abstandes durchgeführt werden. Die eingestellten Abstände beim Einbau waren immer ca. 1-2 mm, durch Anlegen des Vakuums stellte sich jedoch meist ein neuer Abstand ein. Dieser wurde in den anfänglichen Versuchen wieder auf den Anfangsabstand eingestellt (Abschätzung durch optische Kontrolle). Die damit gemessenen Emissionen wurden mit den Werten bei reduziertem Abstand verglichen.
Dabei zeigte sich, dass mit einer Reduktion des Abstandes auf < 1 mm eine deutliche Steigerung des Emissionsstromes erzielt werden konnte.
Ein Vergleich der anfänglichen Messungen mit späteren Messungen von LaB_6 zu LaB_6 mit nur mehr 0,25 mm Abstand durch Saphirabstandshalter zeigt einen deutlichen Unterschied:

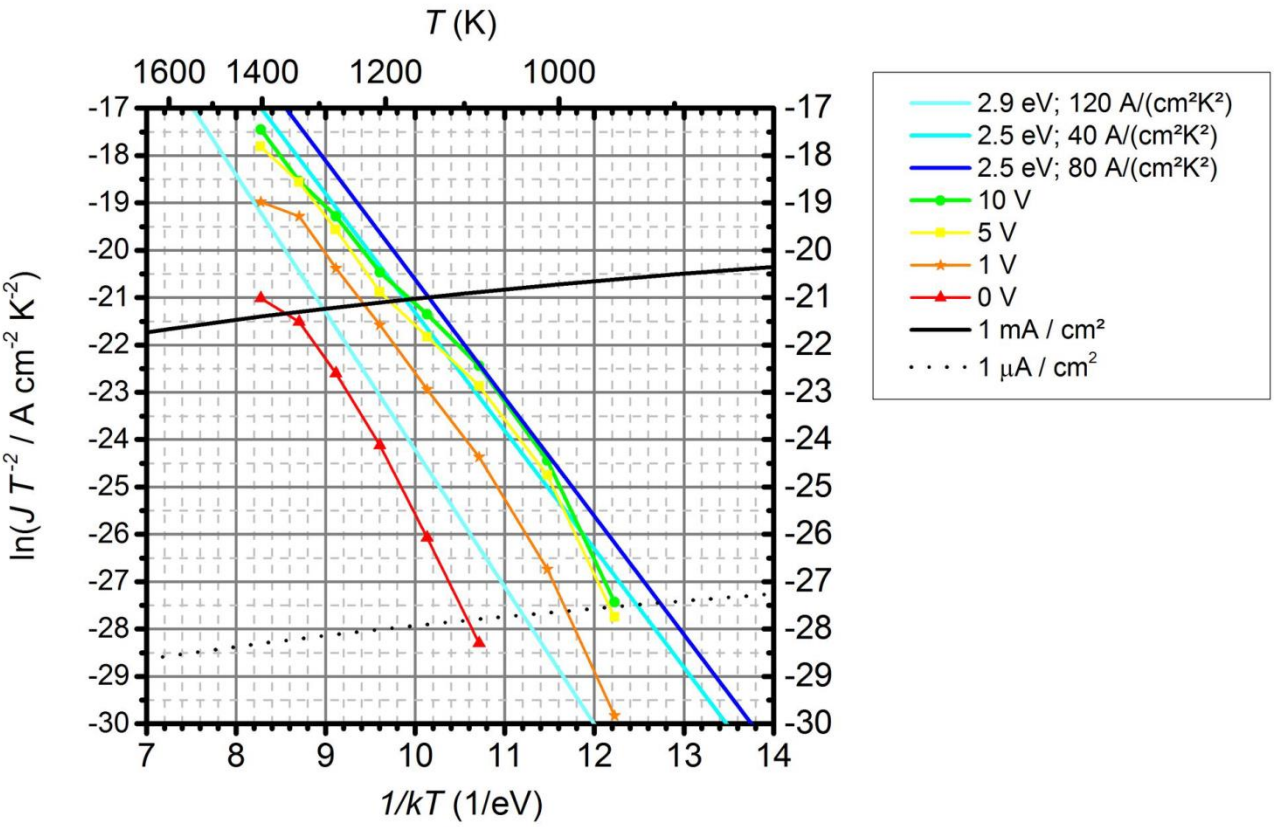


Abbildung 4-21. Arrhenius-Plot von LaB6 zu LaB6 bei Saphirdistanzierung von 0,25mm

Diese Steigerung war auf ein verändertes Sättigungsverhalten zurückzuführen, d.h. bei kleineren Abständen war vor allem in dem Bereich eine deutliche Veränderung zu sehen, in dem sonst die Sättigung auftrat (bei hohen Strömen). Das ist auf eine geringere Barriere zwischen den beiden Elektroden und damit auf eine geringere Elektronenanzahl im Spalt zurückzuführen. Dadurch ist die Ladung im Spalt reduziert. Die auf der heißen Seite austretenden Elektronen müssen keine so hohe Potentialbarriere überwinden.

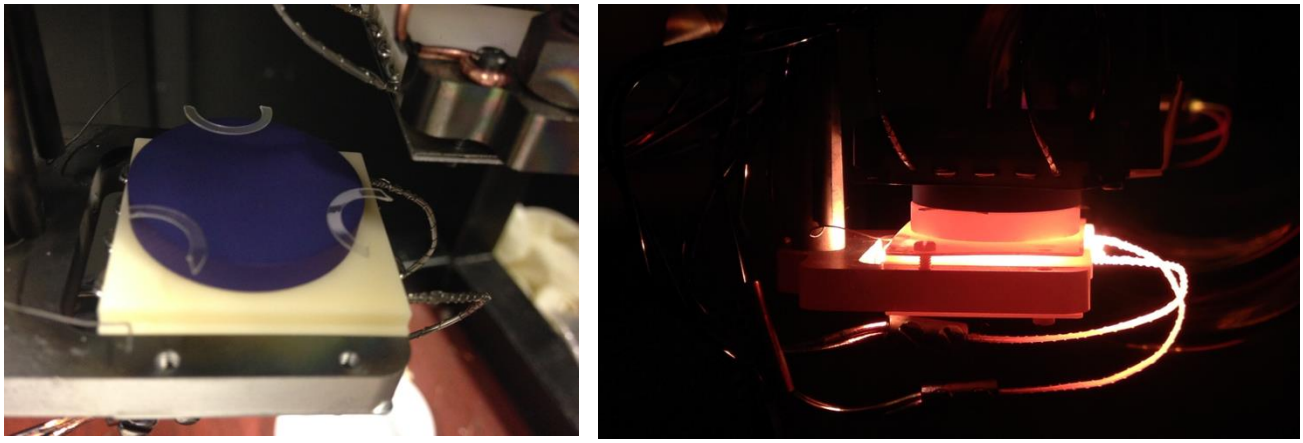


Abbildung 4-22. Aufnahmen der Fixdistanzierung durch Saphirelemente

Eine solche Fixdistanzierung ist mit Saphirelementen leicht realisierbar und zeigte in den Experimenten zwar eine Verfärbung, aber keine Anzeichen einer störenden elektrischen Leitung. Abstände von bis zu 0,1 mm sind dadurch technisch realisierbar. Es muss jedoch auf die thermische Ausdehnung und die dadurch verbundenen mechanischen Spannungen Rücksicht genommen werden. Ein größerer Abstand von 1-2 mm führt zu einer wesentlich höheren Barriere und damit einer natürlichen Grenze bei kleinen Strömen. Daraus lässt sich für eine technische Produktentwicklung die Forderung nach möglichst kleinen Abständen ableiten. Die Grenze nach unten liegt dabei in der technischen Realisierbarkeit bzw. sollte sie nicht unter die Wellenlänge der Wärmestrahlung gehen, da sonst eine Kopplung der Gitterschwingungen auftritt.

4.2.5 Beeinflussung durch Licht (Photonen)

Bei den Experimenten mit unterschiedlichen Temperaturen wurden einige zuerst unerklärliche Phänomene festgestellt. In mehreren Versuchsreihen wurden sowohl Bariumoxid- Kollektoren als auch LaB_6- Kollektoren durch eine zusätzliche indirekte Heizung auf konstanter Temperatur gehalten. Relativ gut zeigte sich beim Kurzschlussstrom, dass dieser genau an der Grenze der gleichen Temperatur Emitter/Kollektor von positiv auf negativ wechselte. Es konnte damit sehr gut gezeigt werden, dass es sich um eine Analogie zur Wärmekraftmaschine handelt: der Strom fließt auch bei unterschiedlichen Austrittsarbeiten immer von heiß nach kalt.

Interessant waren aber die Emissionsstromwerte bei Absaugspannungen von mehreren Volt, denn hier verliefen die Kennlinien bei einer konstanten Kollektortemperatur gänzlich anders als bei einem kühleren Kollektor. Wir konnten feststellen, dass es uns möglich war, auch bei sehr niedrigen Emittertemperaturen, bei denen sonst kaum eine Emission zu erzielen war, diesmal eine sehr starke Elektronenemission zu erzielen. Diese war sogar über fast den ganzen Bereich konstant hoch!

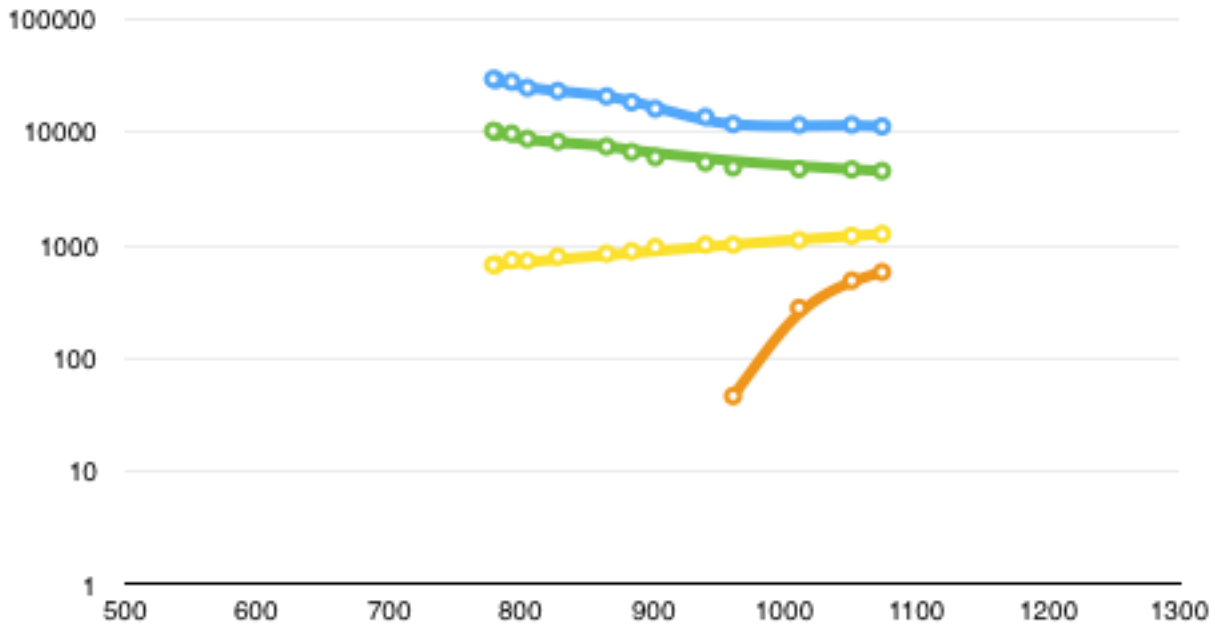


Abbildung 4-23. Emissionsstrom bei konstanter Kollektortemperatur

In diesem Beispiel lag der BaO – Kollektor auf einem konstanten Wert knapp unter 940 °C. Während im Normalfall bei Emittertemperaturen von 800 °C kaum eine Elektronenemission aus LaB_6 erzielbar ist, konnte in diesem Fall ein Strom gemessen werden, der gleich hoch war als bei den deutlich höheren Temperaturen. Eine Sekundärelektronenemission an LaB_6 auf Grund von BaO-Elektronen erscheint bei einer Absaugspannung von 10 V keine Erklärungsmöglichkeit.
Die für uns eingängigste Erklärung liegt darin, dass bei einer höheren Temperatur der Kollektor eine Strahlungsquelle vorliegt, die selbstverständlich Wärmestrahlung auf den Emitter zurückwirft. Es wäre durchaus denkbar, dass diese Wärmestrahlung eine zusätzliche Elektronenemission hervorruft: z.B. können bereits thermisch angeregte Elektronen durch diese Wärmestrahlung weiter angeregt werden und so leichter emittieren. Bei einer entsprechenden Absaugspannung führt dies dann zu den gemessenen hohen Emissionsströmen.
Dies liegt im Einklang mit der bereits von Jared Schwede gezeigten photonic enhanced Thermionic emission, allerdings nicht nur in einem Halbleiter, sondern hier an Materialien wie BaO und LaB_6.

Auch bei späteren Messungen der Leistungswerte an Hand der U/I – Kennlinie konnten wir mehrfach eine photonisch unterstützte Emission feststellen.

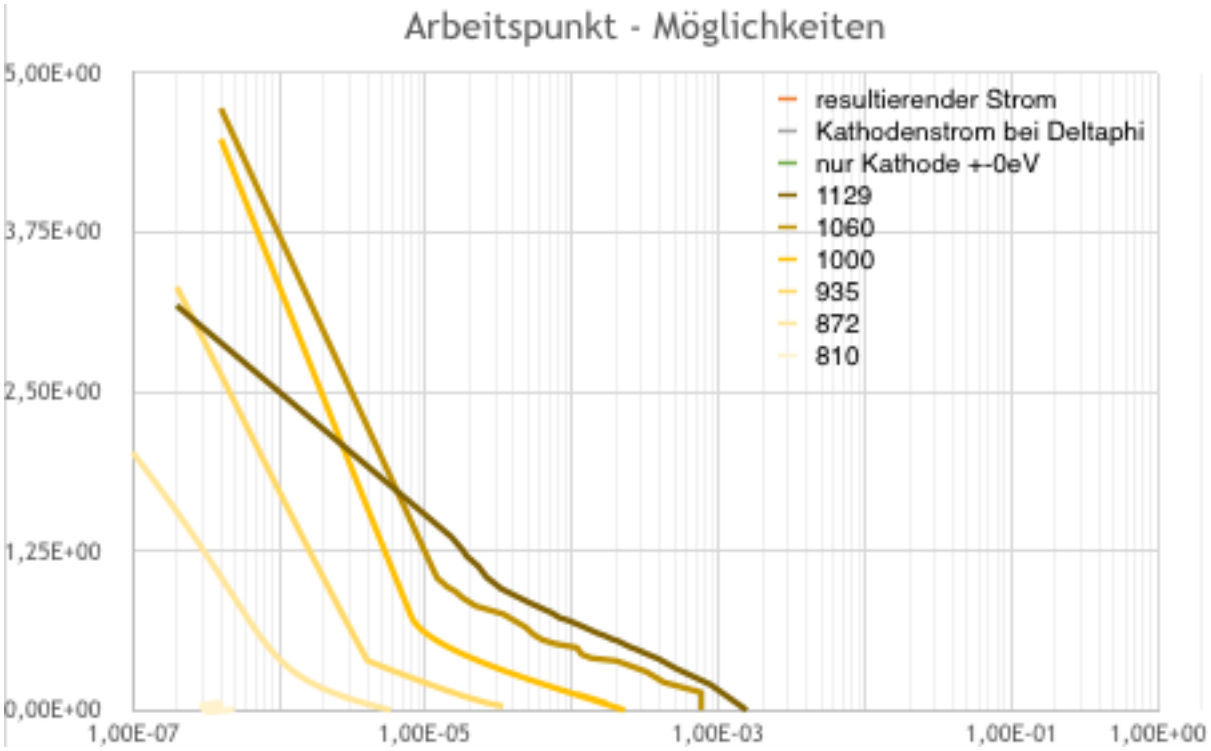


Abbildung 4-24. Spannung/Strom Diagramm bei Fixdistanzierung LaB6

Bei diesen Messungen war einerseits der eindeutige logarithmische Verlauf der Kennlinie bei höheren Strömen zu sehen. Andererseits gab es eine wesentlich deutlichere Steigung der Kurve links vom Knick, d.h. bei niedrigeren Strömen. Da so hohe Spannungen und große Steigungen des Kurvenverlaufes nicht mit einer rein thermischen Emission erklärbar sind, kann es sich in diesem Bereich nur um eine photonisch unterstützte thermische Emission handeln.

Es liegt daher auf der Hand, dass bei einer geeigneten Wahl des Emittermaterials eine größere Menge an Elektronen den Weg aus dem Festkörper in das Vakuum schafft, wenn sie zusätzlich Wärmestrahlung empfangen. Im Hinblick auf verbesserte Leistungsausbeuten sind hier aber noch Optimierungsschritte zu setzen, denn bei den in den Experimenten gezeigten Effekten liegen die verbesserten Werte nur im Bereich der niedrigen Ströme. Es liegt aber durchaus nahe, dass es hier noch zu zusätzlichen Verbesserungen kommen kann. Dazu ist es jedoch notwendig, diese Effekte mit geeigneten Grundlagenforschungsprojekten weiter zu verfolgen. Hierzu wurden im Rahmen des Projektes auch Ansätze entwickelt, um eine größere Effizienz zu erzielen. Aus patentrechtlichen Gründen werden diese allerdings noch nicht detailliert ausgeführt. Es erscheint möglich, mit diesen Effekten einen verbesserten Elektronenaustritt zu schaffen. Es ist jedoch immer noch erforderlich, diese erhöhte Elektronenanzahl auch über den Vakuumspalt und die Potentialbarriere zu transferieren.

4.2.6 Homogenes und inhomogenes Magnetfeld

Der Ansatz eines Magnetfeldes in Kombination mit dem elektrischen Feld wird mehrfach in verschiedenen Publikationen erwähnt, oftmals sind es gekreuzte Felder. Aber auch ein magnetisches Feld in Achse mit dem elektrischen Feld wird teilweise als Lösungsansatz überlegt. Kern unserer

Überlegungen war es immer, dass keine zusätzliche Energie in das System eingebracht werden soll, da sich sonst die Effizienz verschlechtert. Ein Magnetfeld bietet diese Möglichkeit, denn es benötigt keine Energie für das Magnetfeld. Elektronen werden abgelenkt, wenn sie sich quer zu den magnetischen Feldlinien bewegen. Ein Magnetfeld parallel zur Achse des elektrischen Feldes sollte allen Elektronen, die aus der Oberfläche schräg austreten, eine Rotation um diese Längsachse aufzwingen. Diese Elektronen können daher nicht verloren gehen. Die Potentialbarriere wird dabei jedoch nicht verändert. Allerdings wird dabei immer von homogenen Magnetfeldern ausgegangen. In einem inhomogenen Magnetfeld jedoch werden die Elektronen immer vom magnetischen Pol weggetrieben, da dort die Feldlinien sehr eng sind. Diesen Aufbau haben wir durch einen zusätzlichen Manipulator gelöst, der einen Stabmagnet von unten an die geheizte Platte nähern kann.

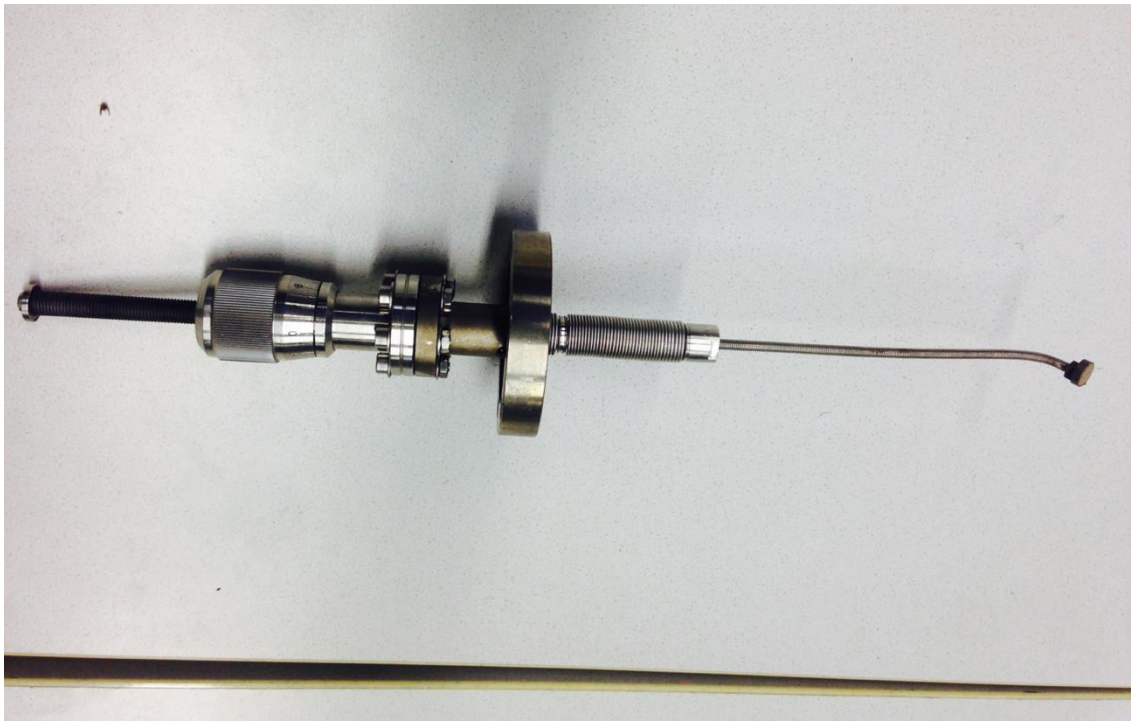


Abbildung 4-25. Aufnahme des Manipulators mit Stabmagnet

Die Annäherung des Magneten brachte auch wie erwartet eine deutliche Veränderung des Emissionsstromes im Vergleich zum unbeeinflussten Vakuumspalt, allerdings in die negative Richtung.
Der Strom wurde durch das inhomogene Magnetfeld um ca. 25 % abgeschwächt. Das Experiment zeigte uns deutlich, dass eine magnetische Beeinflussung der Elektronen auf ihrem Weg möglich ist, wenn auch nicht wie ursprünglich erwartet.

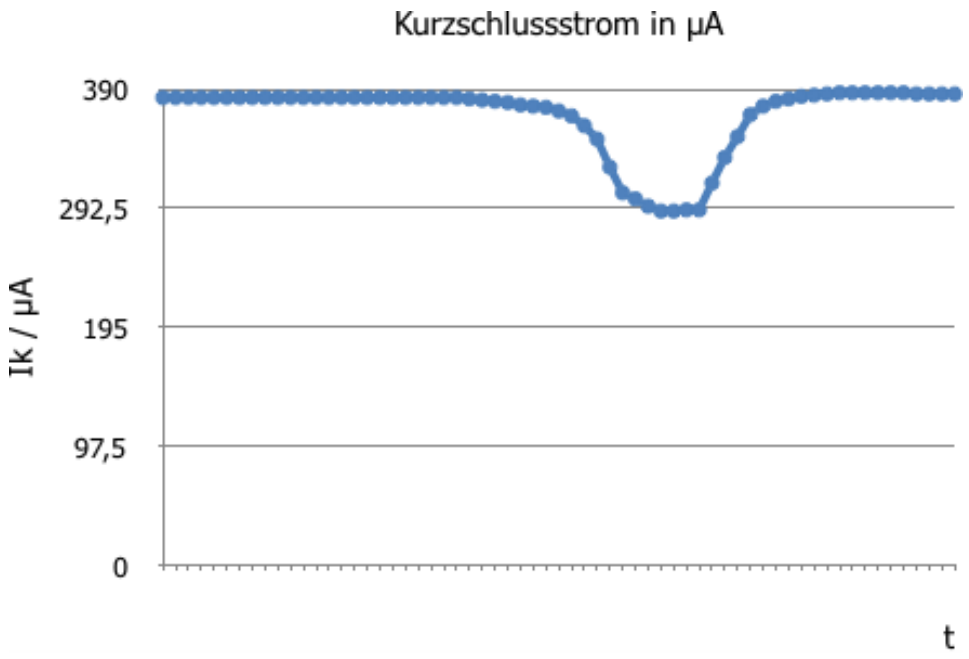


Abbildung 4-26. Spannung/Strom Diagramm bei Fixdistanzierung LaB6

Auch eine andere Messung brachte starke Hinweise auf die Wirkung des Magnetfeldes. Im Zuge eines Experimentes, bei dem das Hochfahren und Abkühlen des Emitters analysiert wurde, konnten die Messergebnisse keiner Erklärung zugeordnet werden, bis das Magnetfeld der elektrischen Heizung betrachtet wurde.

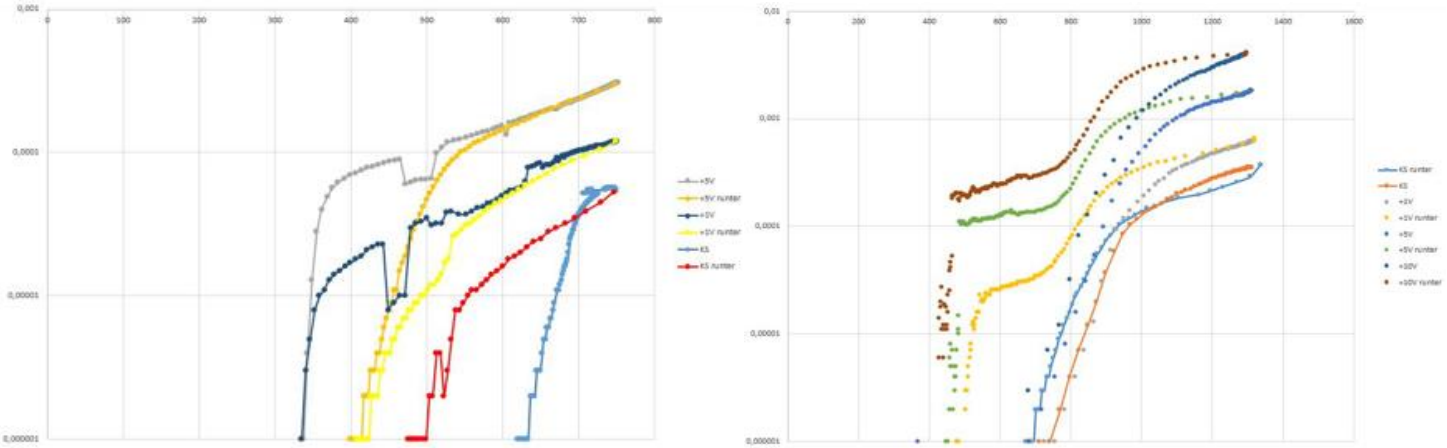


Abbildung 4-27. Aufheizkurven und Abkühlkurven in beide Richtungen

Bei diesem Experiment wurden große Unterschiede gefunden zwischen der Aufheizkurve und der Abkühlkurve. Der einzige relevante Unterschied war bei beiden Datenermittlungen die Anwesenheit des Heizstromes und damit des magnetischen Feldes beim Aufheizen. Denn beim Abkühlen war dieses nicht zu beobachten. Eine genaue Betrachtung der Heizung zeigte, dass durch die wechselweise Drahtführung zwar in der Heizplatte nur eine Windung wirksam war, durch den hohen Heizstrom das Magnetfeld aber offenbar stark genug war für messbare Auswirkungen.
Diese Beobachtung wurde über die Software zur Simulation nachgebildet und zeigte dort folgendes Bild:

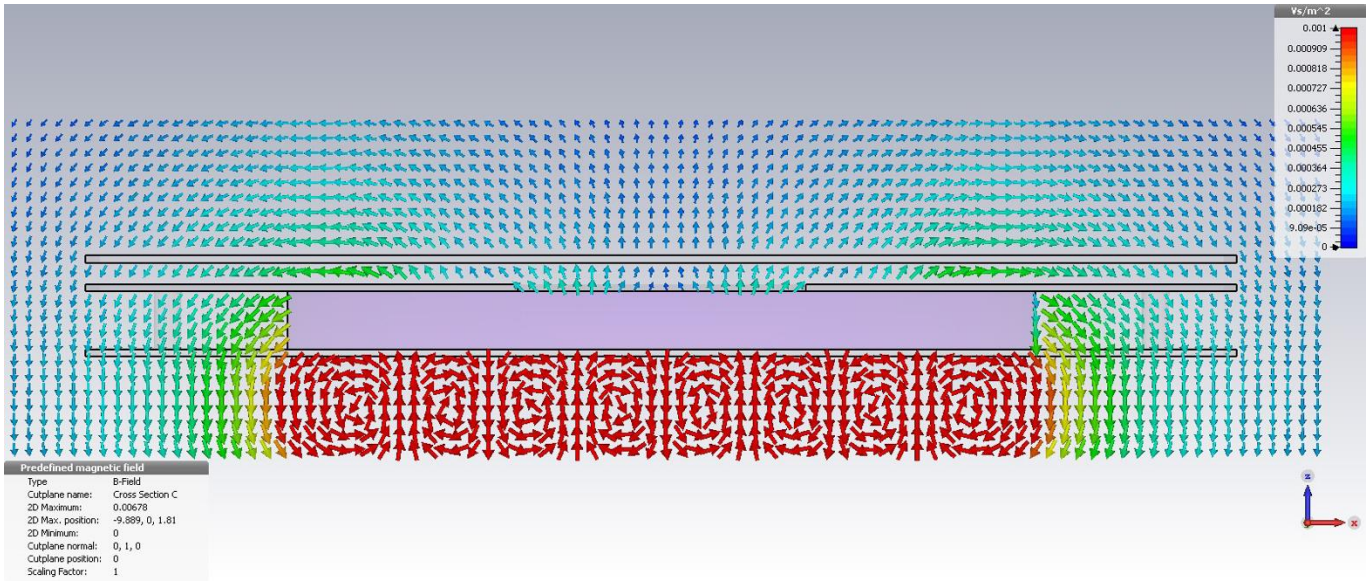


Abbildung 4-28. Simulationsergebnisse für das Magnetfeld (Schnittdarstellung)

Auch wenn das stärkste Magnetfeld im Bereich der Heizwindungen auftritt, so ist deutlich ein Magnetfeld erkennbar, das bis in den Vakuumspalt reicht. Dieses inhomogene Magnetfeld der Heizung ist auf jeden Fall näher am Vakuumspalt als bei der zuvor durchführten Messung mit dem Stabmagneten.
Auch hier ist also eine starke Auswirkung der Messergebnisse mit und ohne Magnetfeld ersichtlich.
Es zeigten sich bei diesen Versuchen aber auch weitere Punkte:

- Ein Magnetfeld ist bei diesen hohen Temperaturen schwierig in der Umsetzung, denn bei diesen Temperaturen sinkt die magnetische Permeabilität von Eisen massiv ab, die Lenkung des magnetischen Feldes und Erreichung eines kleinen Spaltes wird damit extrem schwer.
- Die Auswirkungen des Magnetfeldes sind vielfältig und überlagern sich vermutlich mit anderen Effekten, sodass aus den Experimenten keine klare Aussage getroffen werden konnte, welche Magnetfeldwirkung die Messergebnisse ausgelöst hat.

Für die Umsetzung in einer realen Anwendung kann aus derzeitiger Sicht keine Empfehlung für ein wie auch immer geartetes Magnetfeld geben werden, da die Messergebnisse keine eindeutigen Aussagen zuließen. Die Auswirkungen waren teilweise gravierend, deshalb wird empfohlen, in diesem Bereich noch weitere Forschungen durchzuführen. Es wird jedoch darauf hingewiesen, dass bei den angedachten Temperaturen eine Magnetfeldlenkung und Aufrechterhaltung des Magnetfeldes schwierig ist.

4.2.7 Begasung des Spaltes

Eine Gasfüllung des bisher als vollkommen leer angesehenen Spaltes verändert die Bedingungen wesentlich. Zum einen ermöglicht diese Gasfüllung parallel zur Wärmestrahlung nun auch einen Wärmefluss durch Konvektion und verringert die freie Weglänge der Elektronen. Andererseits bringt diese Gasfüllung auch den Vorteil einer möglichen Ionisation der anwesenden Gasatome.
In den durchgeführten Versuchen wurden bewusst keine Materialien wie verdampftes Cäsium eingesetzt, da diesbezüglich bereits Erfahrungswerte aus den Weltraumanwendungen vorliegen. Darauf aufbauend wurde eine Füllung mit einem Edelgas bei geringem Druck vorgenommen, auch wenn die

nötige Ionisierungsenergie relativ hoch liegt. Eine Edelgasfüllung ist in Bezug auf das Langzeitverhalten deutlich stabiler und ältere Publikationen weisen auf Verbesserungen des Verhaltens bei geringen Edelgasdrücken hin. Die Vakuumkammer wurde daraufhin mit mehreren zusätzlichen Anbauten zur Begasung und Druckmessung bestückt, als Edelgas wurde Argon ausgewählt. Die Messung selbst gestaltete sich jedoch unerwartet schwierig, da durch die zusätzliche Wärmeleitung von der heißen Seite in Richtung der restlichen Kammer (Konvektion) ein Temperaturabfall der heißen Seite von über 100 K zustande kam. Die Emission ging demzufolge deutlich zurück, die gewünschten Effekte konnten daher nicht dokumentiert werden. Bei der anschließenden Reduktion der Gasfüllung konnte zwar ein Anstieg gegenüber der Referenzmessung gemessen werden, dieser war jedoch nur gering und nicht aussagekräftig.

Eine deutlich interessantere Auswirkung zur Begasung konnte allerdings in einem anderen Experiment festgestellt werden. In den ersten Experimenten mit dem Material Bariumoxid als Kollektor wurde die obere Grenze des Bariumoxids von ca. 950 °C weniger beachtet und durch die fehlende Wärmeableitung des Kollektors in einer Versuchsreihe wurde diese Temperatur offensichtlich überschritten. Als Ergebnis wurde in diesem Bereich eine Vervielfachung des Emissionsstromes aus LaB_6 erzielt. Dieser Bereich wird normalerweise deutlich von der Sättigung dominiert, durch eine Abdampfung von (vermutlich) Barium dürfte jedoch ein Metalldampf im Vakuumspalt aufgetreten sein, der sich offensichtlich ionisieren ließ und dadurch einen deutlich höheren Strom ermöglichte.

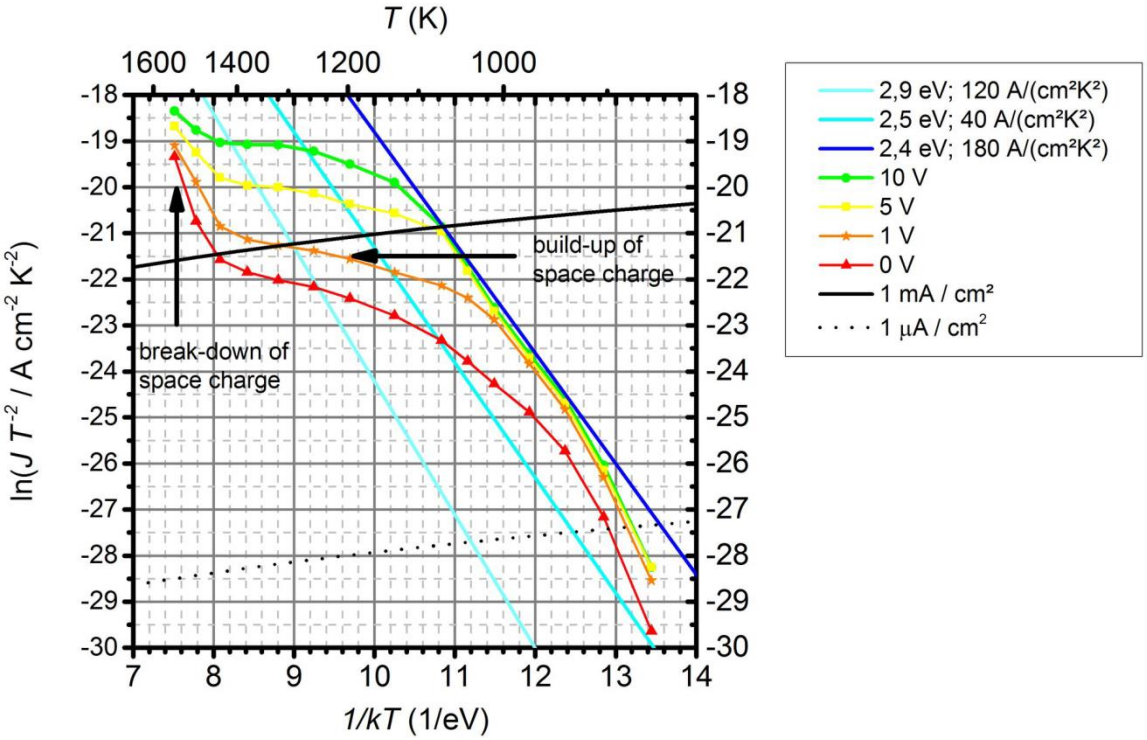


Abbildung 4-29. Arrhenius-Plot der Messung mit deutlichem Anstieg des Emissionsstromes

Im theoretischen Modell entspricht dies einer Unterdrückung der Ladungswolke im Spalt bzw. einer Beeinflussung der Potentialbarriere. Damit können nun wesentlich mehr Elektronen den Spalt passieren.

Für die reale Anwendung zeigt dieses Experiment wichtige Impulse. Zum einen betont es abermals die Wichtigkeit der Kollektortemperatur, denn bei einer geeigneten Wahl der Kollektors (z.B. Barium) kann es bei den richtigen Temperaturen zu einer Eigenversorgung des Spaltes mit einer Dampffüllung führen, die dann einen entsprechenden Elektronenstrom ermöglicht. Der Vorteil liegt dabei darin, dass kein zusätzliches Material in den Vakuumspalt eingebracht werden muss, die Auswirkungen auf die Langzeitstabilität erscheinen positiv. Zum anderen zeigt es deutlich, dass eine weitere Reduktion der Potentialbarriere durch eine Begasung absolut zielführend ist.

4.2.8 Simulation mittels Charged Particle Optics (CPO) Software

Die Simulation am PC eröffnet prinzipiell wesentlich mehr Analysemöglichkeiten als das Experiment, denn bei den Experimenten sind meist die Randbedingungen sehr komplex und müssen schrittweise eliminiert werden, um klare Aussagen über die gewünschten, zu beobachtenden Parameter zu geben.
In der Simulation entfallen diese Rahmen komplett, da nur die betrachteten Parameter und bekannte Berechnungsmodelle berücksichtigt werden. Der Vergleich von Experiment und Simulation zeigt dann sehr deutlich die offengebliebenen Wirkungen der Rahmenbedingungen. Für die Simulation wurde die Software CST Studio Suite 2015 angewendet, da diese einige Vorteile aufweist:

- Eine intuitive Oberfläche inklusive einem 3D-Modellgestalter
- Eine Testmöglichkeit der Software von einem Monat
- Module und Solver können individuell kombiniert werden für die JKU
- Ermöglichung von Multi-Physics-Simulation (Simulation von verschiedenen sich beeinflussenden physikalischen Effekten)

Es handelt sich dabei um eine Finite Elemente Berechnung. Dazu ist zu Beginn die 3D-Modellierung der gewünschten Elemente vorzunehmen: die Wolfram Heizung verläuft in einer Keramikplatte, diese heizt die LaB_6-Tablette, welche von einem Molybdänfenster angepresst wird.

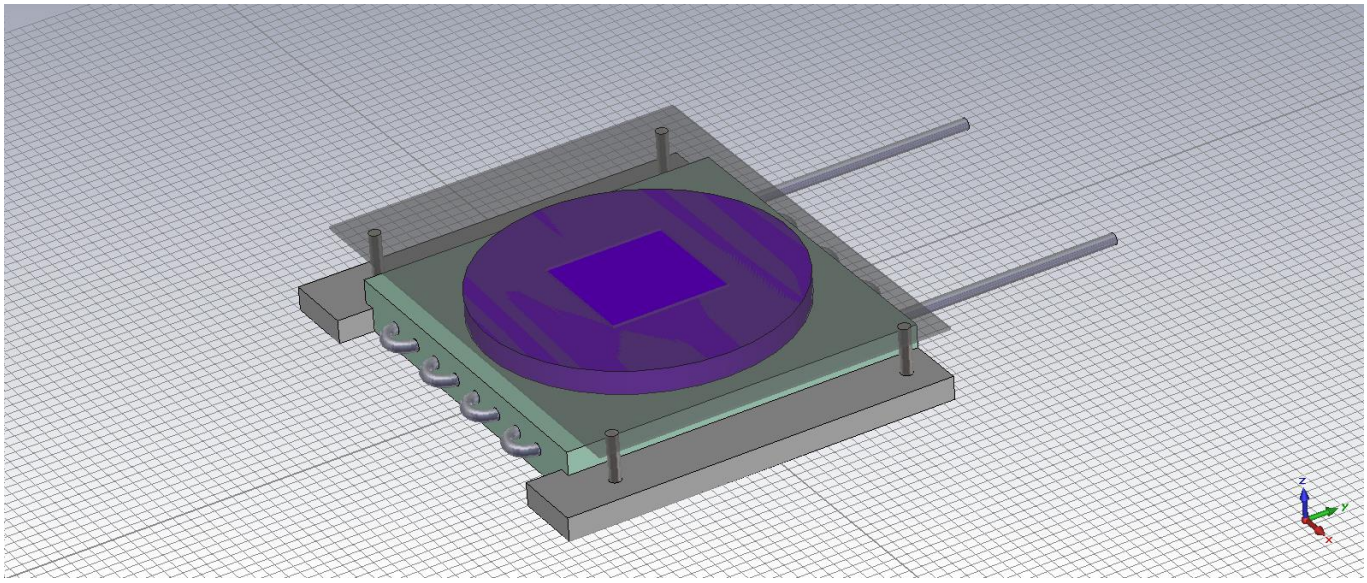


Abbildung 4-30. 3D Modell des simulierten Objektes

Wie bereits beschrieben, wurde vorerst das Magnetfeld berechnet, um die Auswirkungen auf die Trajektorien der Elektronen beurteilen zu können. Die Netzgröße und Netzart wurden so definiert, dass

möglichst optimierte Rechenzeiten erreicht werden können und trotzdem gute Aussagen möglich sind, dafür konnten automatisierte Routinen der Software verwendet werden. Diesbezüglich wurden verschiedenste Modelle durchgerechnet und mit den realen Einsatzbedingungen verglichen. Damit war bereits eine gewisse Sicherheit vorhanden, dass das Simulationsmodell gut zum realen Versuchsaufbau passt.

Die nachfolgenden Simulationen berücksichtigten die Austrittsarbeit des LaB_6, Leitfähigkeiten und sonstige Materialparameter des Materials in Kombination mit der Geometrie des Vakuumspaltes. Die daraus folgenden Trajektorien der Elektronen konnten sehr gut analysiert werden. Gezeigt wurden dabei die Randeffekte der Molybdänblende und die Menge der Elektronen, die den Kollektor auch erreichen.

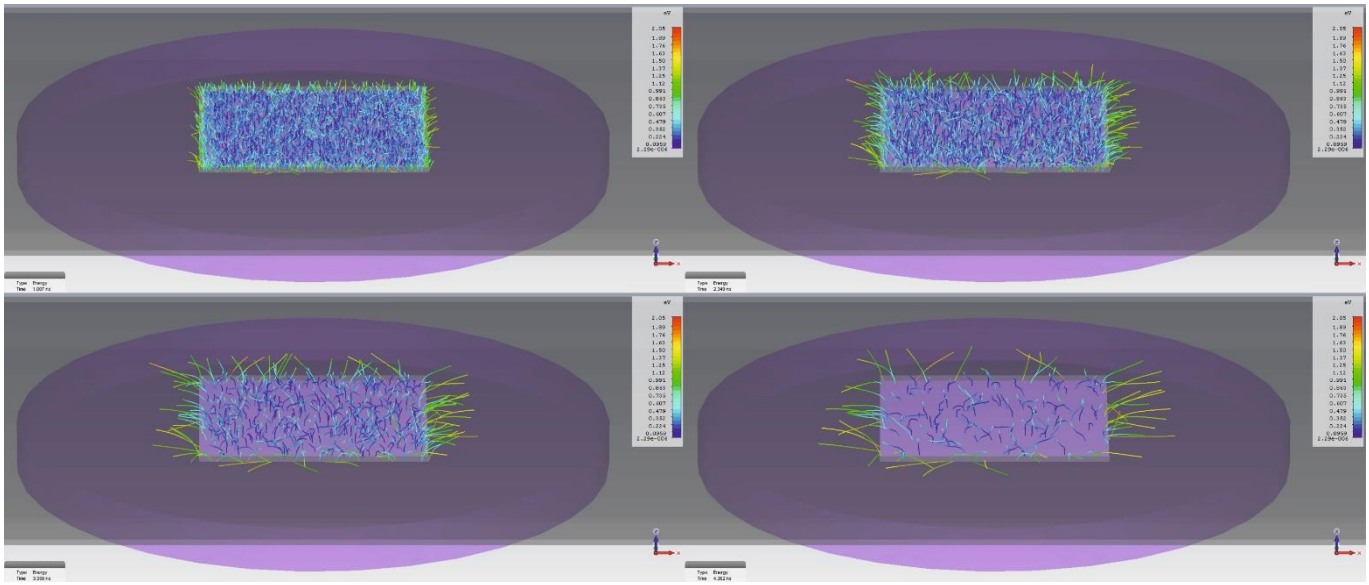


Abbildung 4-31. Simulative Momentaufnahme der Elektronenemission bei 1.500K

In diesem Bild zeigt sich bereits der starke Einfluss der Ladungswolke vor dem Emitter, denn in der Mitte des Fensters kommen nur extrem wenige Elektronen über die Potentialbarriere der Ladungswolke bzw. viele kehren um. Ebenfalls ersichtlich ist der starke Elektronenaustritt im Randbereich bzw. die Abweichung der Flugbahn. Die gleiche Simulation wurde dann in unterschiedlichen Aufbauten in Bezug auf deren Geometrie durchgerechnet. So z.B. ist in folgendem Bild der Unterschied mit und ohne Blende deutlich ersichtlich:

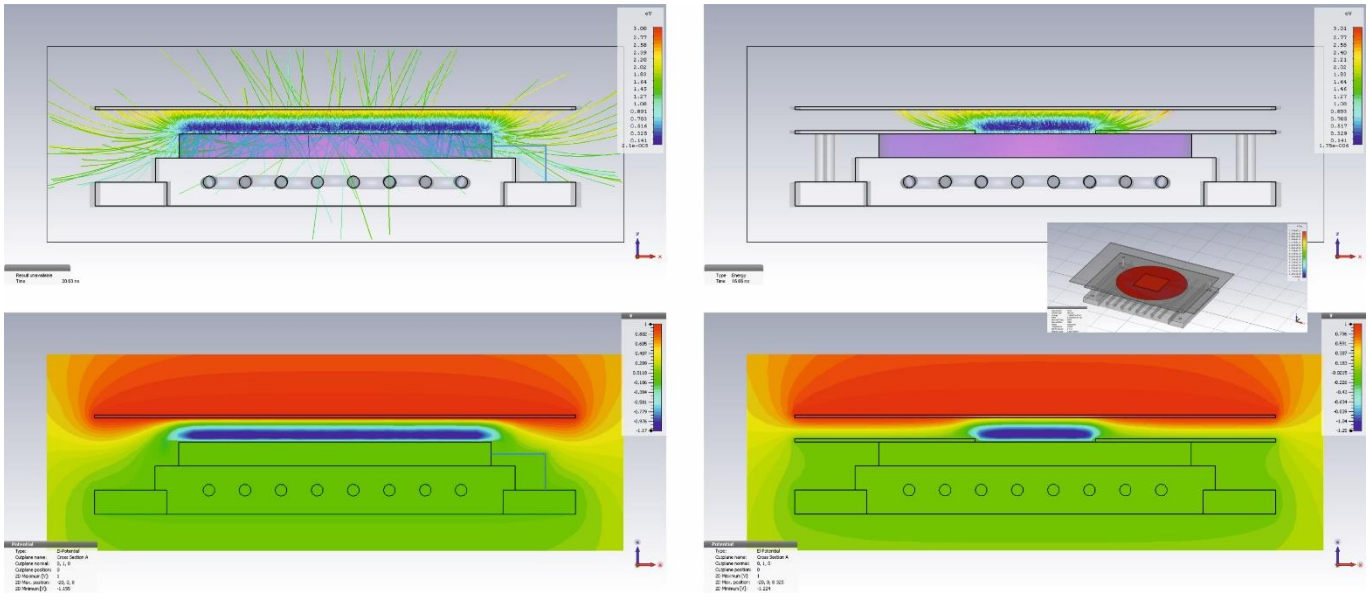


Abbildung 4-32. Momentaufnahme der Elektronenemission mit und ohne Blende

In weiterer Folge konnten Abstandsabhängigkeit, Geometrie und angelegte Spannungen mit verschiedenen Simulationen analysiert werden.

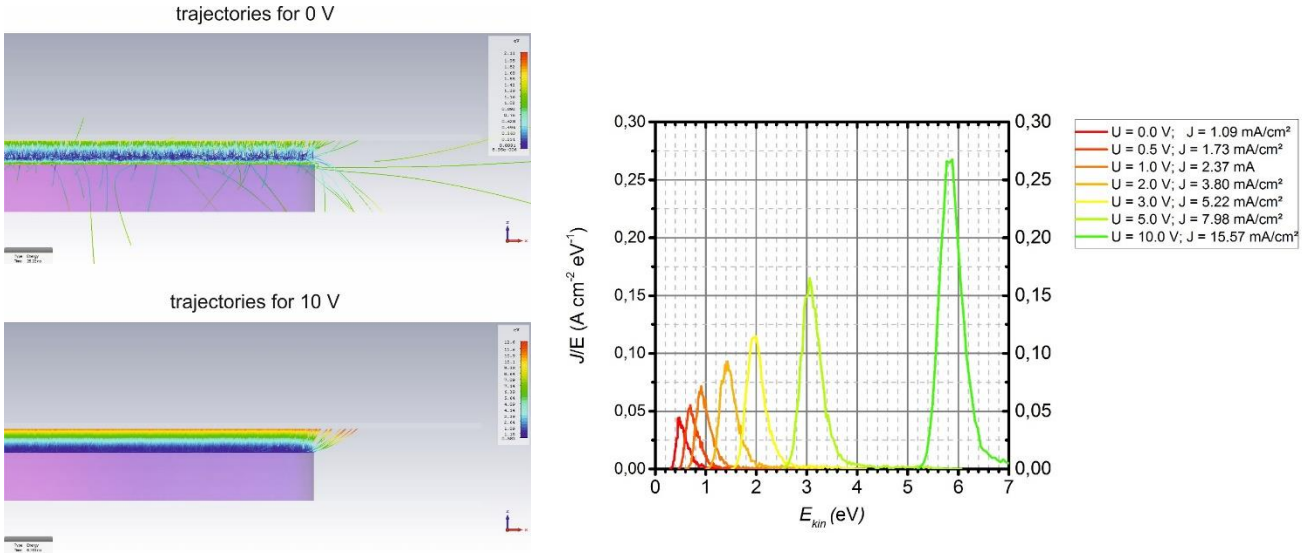


Abbildung 4-33. Analyse der Spannungsabhängigkeit der Elektronenemission

In dem folgenden Diagramm, das ebenfalls als Ergebnis der Simulation vorliegt, ist die Verweildauer der Elektronen bei unterschiedlichen Absaugspannungen illustriert. Dadurch können Rückschlüsse auf die Ladungswolke getroffen werden.

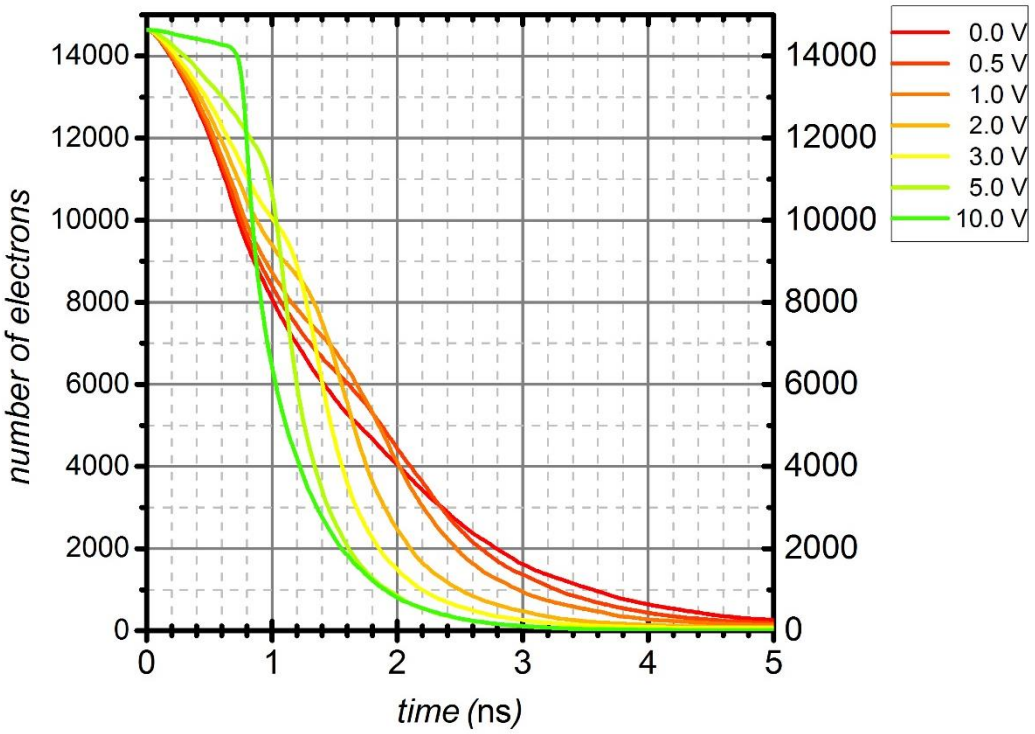


Abbildung 4-34. Time of flight der emittierten Elektronen bei unterschiedlichen Feldern

Mit dem Modell konnten die gemessenen Daten gut erklärt werden, es bietet auch für weitere Aufgabenstellungen der Zukunft eine gute Basis, denn nur mit einer Visualisierung der Trajektorien und der elektrischen Felder im räumlichen Zusammenhang kann ein besseres Verständnis für die Zusammenhänge geschaffen werden. Aus diesem lassen sich verbesserte Optimierungsmaßnahmen ableiten.

4.2.9 Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden

Für die Messungen mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften wurde ursprünglich davon ausgegangen, dass eine LaB_6 Tablette durch abfräsen, bohren oder Laserabdampfung eine Oberflächenstrukturierung erhalten kann. Diese Vertiefungen sollten tiefer sein als ihr Durchmesser, um damit eine entsprechende Ladungswolke in der Vertiefung zu erhalten. Die Idee dahinter war, dass dadurch die an den Erhöhungen ausgetretenen Elektronen ein entsprechendes Potential verspüren, das diese in den Spalt treibt. Die ersten Bearbeitungsversuche von LaB_6 zeigten aber schnell, dass die mechanische Bearbeitung auf Grund der Härte ein schwieriges Unterfangen ist. Zusätzlich sollte das Experiment einen parallelen Vergleich zwischen einer ebenen und einer strukturierten Emitterseite ermöglichen. Der Kollektor muss damit zweigeteilt sein und beide Teile müssen im gleichen Abstand zum Emitter liegen. Denn nur der direkte Vergleich konnte eventuelle Unterschiede wie Temperatur, Magnetfeld, Strahlungswärme, etc.im Versuchssetup ausschalten.
Nachdem dieser Aufbau bereits sehr komplex wird, die Bearbeitung des Materials schwierig und die Ergebnisse der PC – Simulation bereits vielversprechend waren, wurde hier kein Experiment aufgebaut, sondern das Experiment über die Simulationssoftware realisiert.
Dadurch lässt sich einfacher ein Aufbau ohne Vertiefung mit einem Aufbau mit Vertiefung vergleichen.

Dazu wurden 2 Simulationen verglichen: Als Basis diente die Berechnung von 2 planparallelen Platten, verglichen wurde eine Berechnung mit einem strukturierten Emitter und einer planen Kollektorfläche. Die Struktur wurde so gewählt, dass die Eintiefung grösser ist als der Abstand von Kollektor zum Emitter. Schon in den ersten Simulationen war zu erkennen, dass die Strukturierung vor allem in den Eckbereichen erfolgversprechend ist. Nach weiteren Verfeinerungen des Netzes in diesen Bereichen konnten dann Ergebnisse aus der Software ausgewertet werden. Es zeigte sich, dass sich das elektrische Potential bei Strukturierung des Emitters so ändert, dass grundsätzlich eine Barriere auf Grund einer Raumladung geschwächt wird. Dies kann das Eindringen des Potentials in die Hohlräume zeigen.

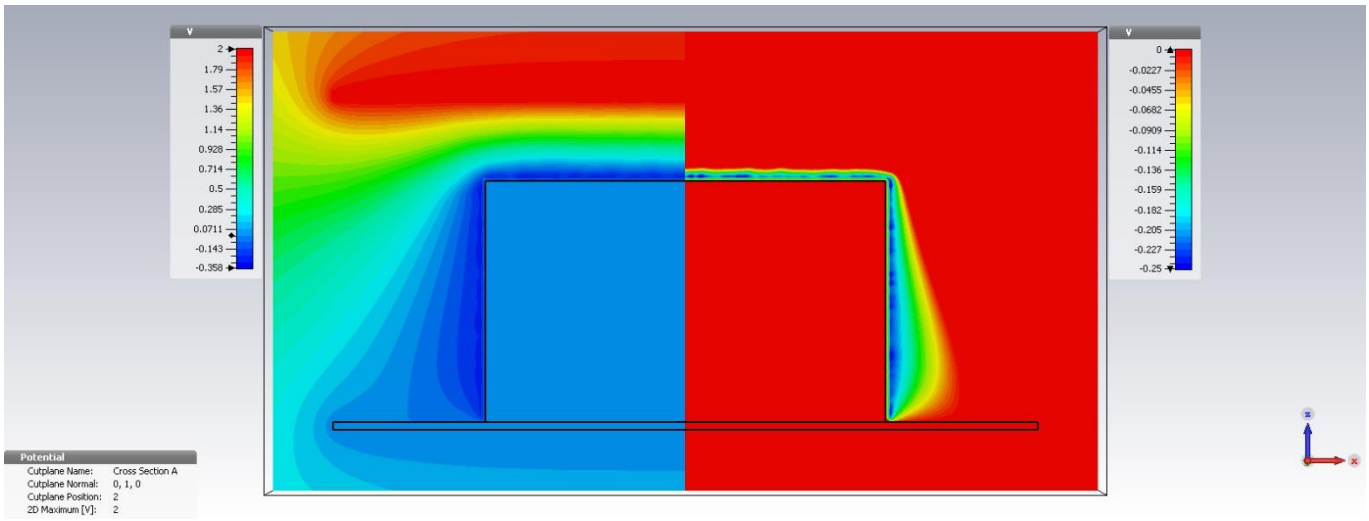


Abbildung 4-35. Simulation plane Oberflächen für Emitter und Kollektor

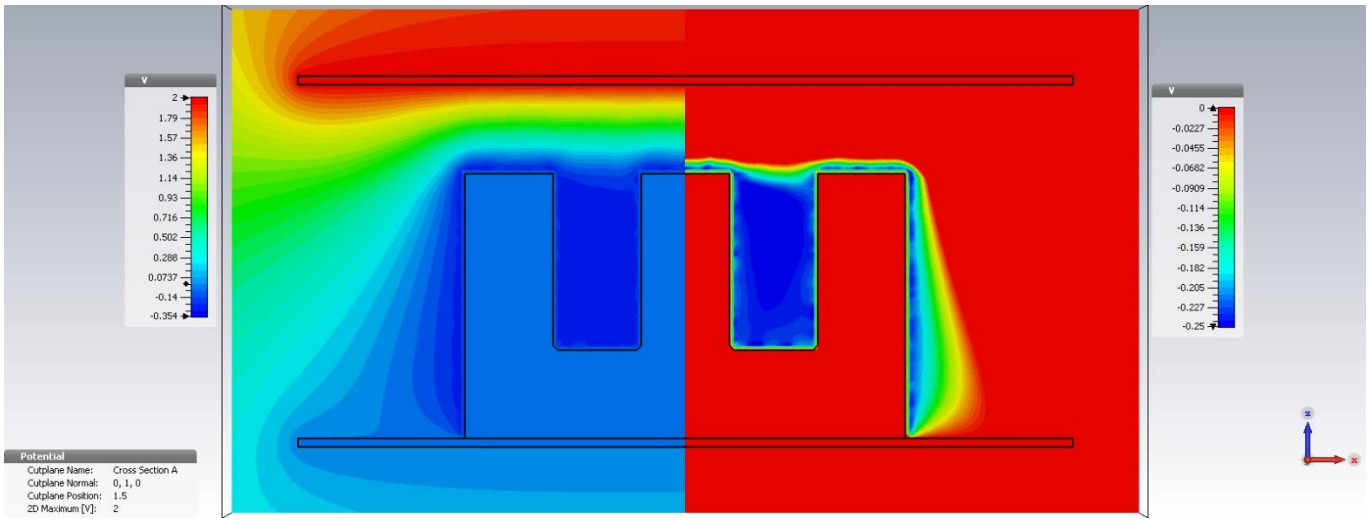


Abbildung 4-36. Simulation strukturierte Oberfläche für Emitter, plane Oberfläche bei Kollektor

Allerdings ist dieser Einfluss bei relativ niedrigen Temperaturen bis ca. 1400K für LaB6 und der hier gewählten Strukturierung eher gering, da sich noch keine starke Raumladung und damit auch keine nennenswerte Barriere ausbilden kann. Erst wenn die Barriere deutlich größer als kT/e wird (etwa 0,4V

bei 1600K) reduziert die Strukturierung die Barriere an den Kanten spürbar. Bei 1600K führt die Strukturierung im Vergleich zu einem glatten Emitter bei ansonsten gleichen Verhältnissen zu einem Anstieg des Stromes zum Kollektor um 89%. Diese deutliche Verbesserung lässt sich mit der nun eingefügten Kantenlänge erklären. In der Tat schafften es bei 1600K fast ausschließlich an den Kanten emittierte Elektronen die Anode zu erreichen.

Für eine reale Anwendung zeigt die Berechnung, dass eine Strukturierung der Emitterfläche eine deutliche Verbesserung im Bereich der hohen Ströme bringen kann. Dazu ist die Strukturierung so zu wählen, dass der Abstand kleiner ist als als die Breite bzw. Tiefe der Strukturierung. Dadurch kann das Potential nennenswert in die Hohlräume der Struktur eindringen und damit die Raumladungsbarriere reduzieren. Diese Massnahme ist vor allem für die gewünschten hohen Strome sehr wichtig und zeigt auch das weitere Potential bei Optimierung der Strukturierung. Die Simulation kann dazu wertvolle Beiträge liefern und sollte zukünftig weiter genutzt werden.

4.3 Technoökonomische Bewertung und Benchmarking

4.3.1 Untersuchungsrahmen & Systemgrenzen

In diesem Abschnitt erfolgt die technoökonomische Bewertung eines Moduls zur thermoelektrischen Energieumwandlung über das Vakuum. Dazu erfolgt in einem ersten Schritt die Festlegung der Systemgrenzen sowie der zu untersuchenden Referenzsysteme. Thermionische bzw. thermoelektrische Effekte im Vakuum lassen sich nur dann erzielen, wenn eine geeignete Wärmequelle und ein passendes Temperaturniveau und –spektrum zur Verfügung stehen. Wie sich herausstellt, erfüllen gerade Biomasse-Heiztechnologien im Wohnbereich diese Anforderungen, sodass in weiterer Folge als Systemgrenze ein Wohngebäude mit ein bis zwei Wohnungen definiert wurde, da Biomassekessel, insbesondere Pelletskessel v.a. in diesem Anwendungsbereich zum Einsatz kommen.
Die technoökonomische Bewertung erfolgt somit anhand eines Standard-Pelletskessels in Kombination mit einem Modul zur thermoelektrischen Energieumwandlung über das Vakuum. Um eine entsprechende Bewertung durchführen zu können bedarf es jedoch einer Festlegung der zu untersuchenden Varianten bzw. jener Referenztechnologien, mit denen die Thermionik-Verfahrensentwicklung verglichen wird. Als Vergleichssysteme dient als Business-as-usual Szenario zum einen ein konventioneller Pelletskessel zur Wärmebereitstellung in Kombination mit Strombezug aus dem öffentlichen Netz, sowie unterschiedliche Mikro-KWKW-Systeme, Mikrogasturbine und Brennstoffzelle, da diese sowohl gänzlich den Wärmebedarf als auch einen Teil des Strombedarfs des Modellgebäudes decken können. Der residuale Strombedarf wird in der Betrachtung jeweils durch Bezug aus dem öffentlichen Stromnetz gedeckt.
Darauf aufbauend wird für das definierte Modellgebäude untersucht, inwieweit der Wärme- sowie Strombedarf durch verschiedene Systemkonfigurationen gedeckt werden kann. Die techno-ökonomische Bewertung umfasst somit folgende Technologiekonfigurationen zur Bereitstellung von Wärme und Strom im untersuchten Modellgebäude:

- Pelletskessel+Strombezug öffentliches Netz

- Erdgas-Blockheizkraftwerk
- Biogas-Blockheizkraftwerk
- Flüsiggas-Blockheizkraftwerk
- Heizöl-Blockheizkraftwerk
- Mikrogasturbine
- Brennstoffzelle
- Pelletskessel + Stirling
- Pelletskessel + Thermoelektrik-System
- Pelletskessel + Thermionik-System (gegenständlicher Projektentwicklungsfokus)

Die Festlegung des Modellgebäudes findet dabei in Anlehnung an [24] statt. Entsprechend des dort ausgewerteten Gebäudebestands auf Basis der Statistik Austria sowie der ausgewerteten Energieausweise wird für das Bestandsgebäude eine Brutto-Grundfläche von 160 m^2, ein Heizwärmebedarf (HWB) von 140 kWh_{th}/m^2a sowie ein Warmwasserwärmebedarf von 12,8 kWh_{th}/m^2a herangezogen. Hinsichtlich Strombedarfs eines durchschnittlichen Wohngebäudes mit 1-2 Wohnungen wird auf Daten des aktuellen Strom- und Gastagebuch der Statistik Austria zurückgegriffen [25], wonach ein spezifischer Stromverbrauch von 48,7 kWh_{el}/m^2 Nutzfläche ermittelt wurde. Anhand eines mittleren Faktors von 1,44 zur Umrechnung auf die Brutto-Grundfläche gemäß [26] lässt sich somit ein Strombedarf von 33,9 kWh_{el}/m^2a berechnen.
Der Untersuchungsumfang für die techno-ökonomische Betrachtung und Benchmarking ist in folgender Abbildung zusammengefasst.

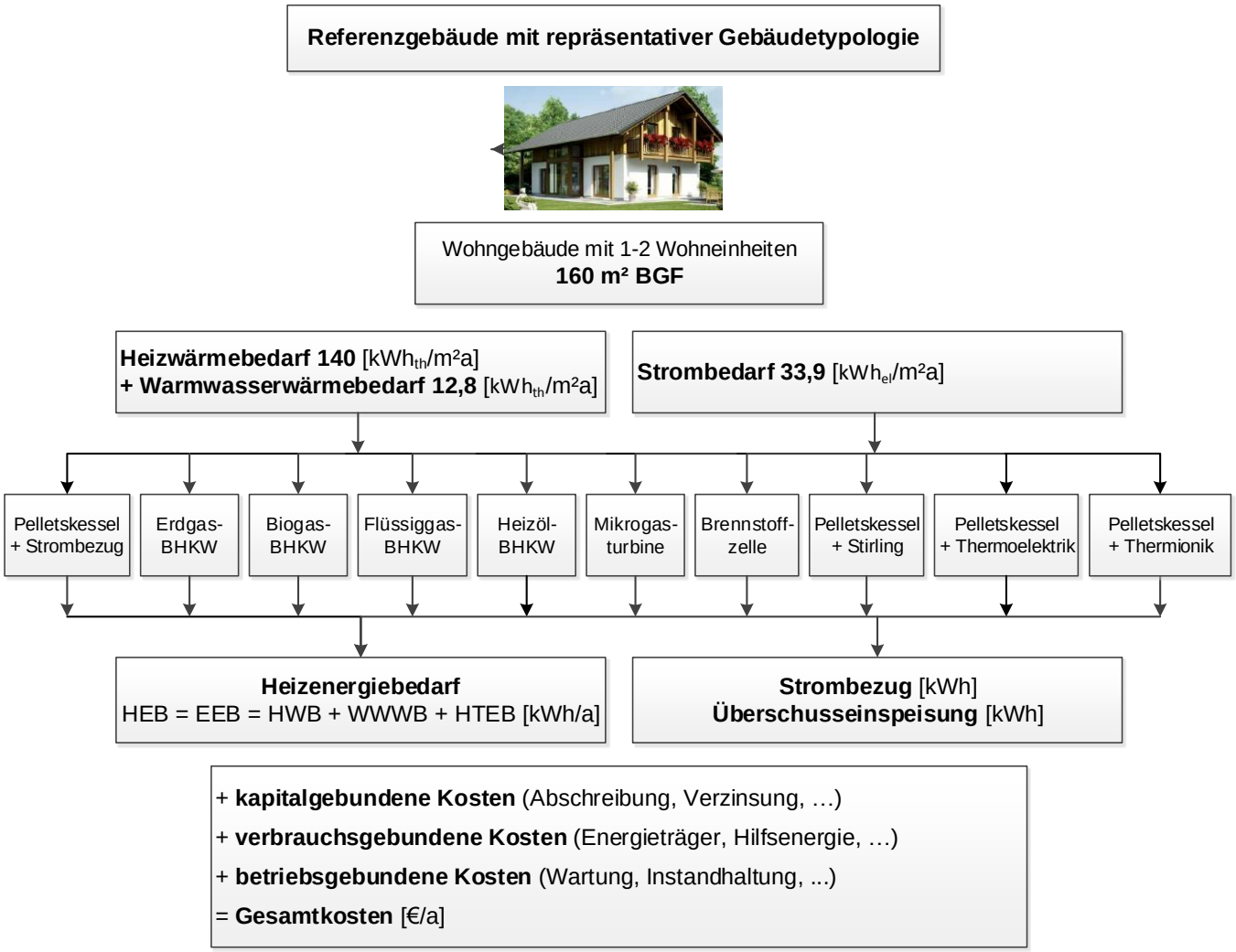


Abbildung 4-37. Umfang der techno-ökonomischen Bewertung des TE-Systems.

Auf Basis der zuvor definierten spezifischen Energieverbräuche, errechnet sich für das Modellgebäude ein Heizwärmebedarf (HWB) von 22.400 kWh, sowie ein Warmwasserwärmebedarf (WWWB) von 2.048 kWh, woraus ein jährlicher Nutzwärmebedarf von 24.448 kWh resultiert. Das jeweilige Heizsystem benötigt zudem elektrische Energie als Hilfsenergie um z.B. die Umwälzpumpen zu betreiben. Gemäß [24] wird dabei ein jährlicher Strombedarf von 651 kWh für alle untersuchten Technologiekonfigurationen angenommen. Über den Jahresnutzungsgrad des jeweiligen Energiesystems erfolgt schließlich die Berechnung des Heiztechnikenergiebedarfs (HTEB) sowie der Heiz- bzw. Endenergieverbrauch. Für die Wärmeverteilung und -übergabe wird gemäß [27] jeweils ein Jahresnutzungsgrad von ca. 96 % herangezogen, während der Jahresnutzungsgrad je nach Technologiekonfiguration sowie Leistungsgröße stark schwankt, wie in den folgenden beiden Abschnitten gezeigt werden kann. Ausgehend von 1.600 Volllaststunden für Wärmeerzeugungstechnologien im Wohngebäudebereich erfolgt schließlich die Ermittlung der Nennwärmeleistung der jeweiligen Technologiekonfiguration [28].

4.3.2 Technoökonomische Bewertung der Referenztechnologien

Im Folgenden Abschnitt wird zunächst auf die energetische Bewertung der jeweiligen Referenztechnologien eingegangen, auf Basis dessen diese dann in weiterer Folge wirtschaftlich bewertet wurden.
Zur Berechnung des Heiz- bzw. Endenergieverbrauchs wird der Jahresnutzungsgrad der jeweiligen Technologie herangezogen, der für die hier untersuchten Systeme je nach Konfiguration sowie Leistungsgröße zwischen 53 % und 83 % liegt. Um auch die elektrische Energieerzeugung der Kleinst-KWK-Systeme zu bewerten wurden ebenso die Jahresnutzungsgrade für die Stromerzeugung erhoben, die für die gängigen Klein-KWK-Anlagen zwischen 6 % (Stirlingmotor) und 37 % (Brennstoffzelle) und für die Technologiekonfiguration Pelletskessel+Thermoelektrischer Generator bei 4 % festgemacht wurden.[3]

Kosten der Referenztechnologien
Die Jahresgesamtkosten setzen sich im Allgemeinen aus den kapitalgebundenen, den betriebsgebundenen sowie den verbrauchsgebundenen Kosten zusammen. Während für den Pelletskessel spezifische Kosten von 740 EUR/kW Nennwärmeleistung angesetzt werden, liegen die Kosten für die weiteren Referenztechnologien zwischen 1.040 und 2.430 EUR/kw_{th}. Bei den betriebsgebundenen Kosten bzw. den Kosten für Wartung und Instandhaltung zeigen sich vor allem bei den BHKW-Systemen und der Brennstoffzelle hohe spezifische Kosten von durchschnittlich 2,4 €-cent/kWh Nutzwärmebedarf, während für die Systeme mit Pelletskessel 1,2 €-cent/kWh_{th} ermittelt wurden. Die betriebsgebundenen Kosten hängen unmittelbar mit dem jeweiligen eingesetzten Brennstoff zusammen, sodass hier bezogen auf den Brennstoffbedarf ein Bereich zwischen 4,7 und 9,5 €-cent/kWh angesetzt wurde. Details zu den Kosten der einzelnen Technologien sind unter Kapitel 9.1.1 zu finden.

4.3.3 Technoökonomische Bewertung der Thermoelektrizität im Vakuum

Aufbau des Moduls
Als Wärmequelle für das Modul zur thermoelektrischen Energieumwandlung über das Vakuum dient das heiße Abgas des für das Modellgebäude definierten Pelletskessels.
Folgendes Schema zeigt schematisch den Aufbau einer thermoelektrischen Energieumwandlung über das Vakuum in Kombination mit einem Pelletskessel, wobei das Thermionik-Modul direkt vor dem im Pelletskessel bereits integrierten Wärmetauscher angeordnet wird.

[3] Eine detaillierte Darstellung zu den thermischen sowie elektrischen Jahresnutzungsgraden findet sich unter Kapitel 9.1.1.

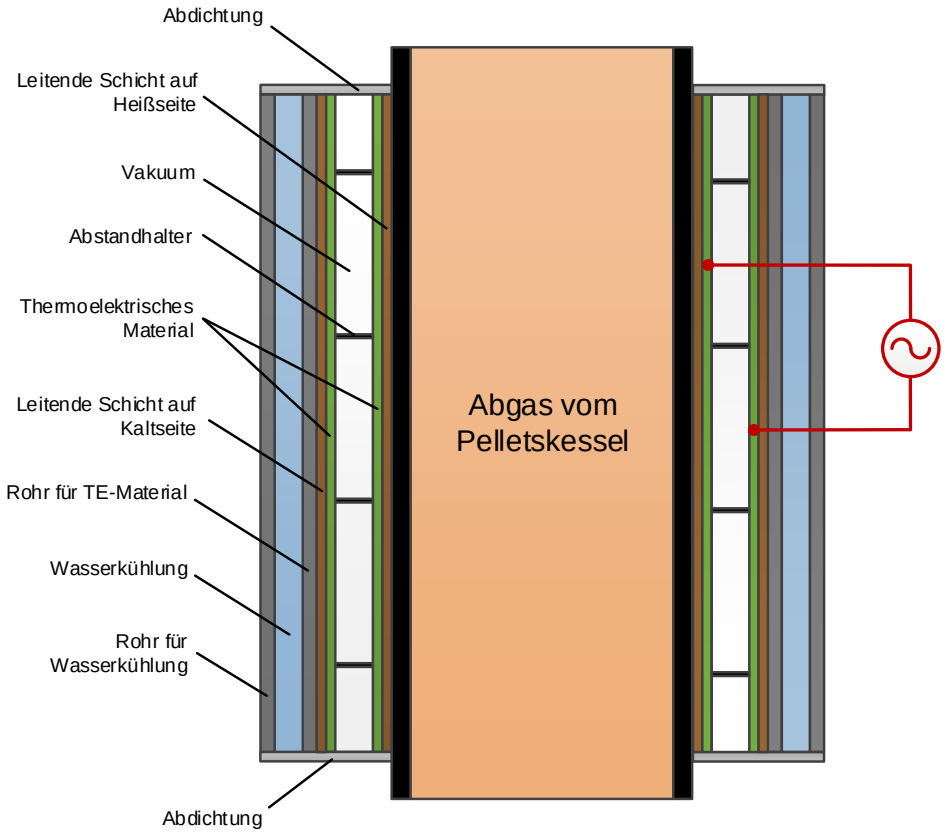


Abbildung 4-38. Schematischer Aufbau einer in einem Pelletskessel integrierten thermoelektrischen Energieumwandlung über das Vakuum.

Wie in Abbildung 4-38 ersichtlich, setzt sich das Thermionik-Modul aus mehreren Bauteilen bzw. Prozessschritten zusammen. Als Ausgangsbasis für das Modul dient ein hochtemperaturbeständiges Stahlrohr, wobei je nach Anordnung bzw. Dimensionierung mehrere Rohrelemente parallel vom Abgas aus dem Pelletskessel durchströmt werden können. In einem weiteren Schritt wird auf das Rohr bzw. die „Heißseite“ eine elektrisch leitende Schicht (z.B. Wolfram- bzw. Nickellegierung) sowie das thermoelektrische Material aufgebracht. Auf einem zweiten Rohr, der „Kaltseite“, werden im Innenrohrbereich ebenso eine elektrisch leitende Schicht sowie ein thermoelektrisches Material aufgetragen. Zwischen den beiden Rohren bzw. den beiden thermoelektrischen Materialschichten wird in einem weiteren Schritt ein Vakuum erzeugt und abgedichtet. Um auf der Kaltseite entsprechend niedrige Temperaturen zu gewährleisten, erfolgt zudem hier eine Wasserkühlung. Entsprechend der Anordnung kann somit zwischen den beiden thermoelektrischen Schichten elektrische Energie erzeugt werden.

Entsprechend der Experimente sowie Laboranalyse wurden folgende drei thermoelektrische Materialkombinationen untersucht.

Tabelle 4-1: Relevante thermoelektrische Materialkombinationen für die technoökonomische Bewertung

Kombination	Heißseite	Kaltseite
BaO zu BaO	Bariumoxid	Bariumoxid
LaB_6 zu BaO	Lanthan-Hexaborid	Bariumoxid
Ba zu Ba	Barium	Barium

In den umfangreichen experimentellen Untersuchungen zeigten sich je nach Materialkombination erzielbare elektrische Leistungen im Bereich zwischen 0,15 und 1,0 W/cm^2, bei einem Temperaturspektrum zwischen 900 °C und 1.200 °C auf der Heißseite und zwischen 400 °C und 600 °C auf der Kaltseite. Für die thermische Leistung durch Abstrahlung wurden dabei ein Bereich zwischen 4,0 und 15,0 W/cm^2 festgestellt, sodass sich je nach Materialkombination für den Wirkungsgrad eine Bandbreite von 1,0 bis 12,5 % ergibt.

Kosten des Moduls

Im Folgenden wird eine Kostenabschätzung eines in einem Standard-Pelletskessels integrierten Moduls zur thermoelektrischen Energieumwandlung über das Vakuum durchgeführt. Dabei wird auf Erfahrungen aus den Experimenten bzw. der Laboranalyse sowie der Einschätzung der Projektpartner zurückgegriffen. Zudem ist festzuhalten, dass es sich bei dieser Kostenabschätzung um Kosten für einen Prototypen handelt und somit keine zu erwartenden Lernraten hinterlegt sind.

Auf der „Heißseite“ wird ein hochtemperaturbeständiges Stahlrohr mit einem Außendurchmesser von etwa 50 mm und gängigen Wandstärken Kosten in Höhe von 30 EUR je Laufmeter[4] angesetzt. Für die elektrisch leitende Schicht auf dem Rohr wird eine Nickellegierung mit einer Schichtstärke von 500 µm mit einem Materialpreis von 0,03 EUR/g angenommen [29], während für das Aufbringen des Materials die Kosten für Aufsprühen bzw. Aufdampfen von 6 EUR/g angesetzt werden [30].

Anschließend erfolgt die Aufbringung des jeweiligen thermoelektrischen Materials auf die „Heißseite“. Für Bariumoxid (BaO) und Barium (Ba) wird dabei eine Schicht von 500 µm und für Lanthan-Hexaborid (LaB_6) eine Stärke von 50 µm angenommen. Während für das Aufbringen des Materials dieselben spezifischen Kosten wie zuvor für das leitende Material angesetzt wurden, geht man bei den Materialkosten von 1,3 EUR/g [29] für Ba bzw. BaO und 10 EUR/g[5] für LaB_6 aus. Als Basismaterial für die „Kaltseite“ dient ein weiteres Stahlrohr mit einem etwas größeren Durchmesser als das erste Rohr, wofür gemäß Hersteller-Angaben 36 EUR je Laufmeter angenommen werden. Auf der Innenseite des zweiten Rohres erfolgen schließlich analog zur Außenseite des ersten Rohres dieselben Verfahrensschritte. Somit wird unter Heranziehen derselben Kosten wie zuvor eine elektrisch leitende Schicht bestehend aus einer Nickellegierung mit einer Stärke von 500 µm aufgebracht, bevor schließlich die zweite thermoelektrische Schicht des thermoelektrischen Materials aufgetragen wird. Zum Einsatz kommen hierbei die beiden Materialien BaO bzw. Ba, mit einer Schichtstärke von jeweils 500 µm. Um den Raum zwischen den beiden Rohren bzw. den beiden thermoelektrischen Schichten zu evakuieren, werden Kosten von 0,02 EUR/m^3 angesetzt [32]. Schließlich wird das Vakuum auf beiden Seiten der

[4] Gemäß Hersteller-Angaben (z.B. Fa. Grösschädl, Fa. Frankstahl).
[5] Lt. Lieferanten-Angaben für experimentelle Versuche.

beiden Rohre durch eine geeignete Dichtungs- und Glasplatte abgedichtet. Gemäß Angaben der Komponentenhersteller[6] sind hier spezifische Kosten von 0,1 EUR/cm^2 anzusetzen [33].
Um das Thermionik-Modul in den Standard-Pelletskessel zu implementieren sind zuletzt noch Kosten für die Systemintegration zu berücksichtigen. In diese Kostenkategorie fallen u.a. der Einbau in den Kessel, der Wärmetauscher auf der Kaltseite des Elements, sowie die Elektrik, um die elektrisch erzeugte Energie auch nützen zu können. Nicht berücksichtigt wird hingegen eine unter Umständen geringere Dimensionierung des bereits im Kessel vorhandenen Wärmetauschers. Eine umfassende Literaturrecherche ergab für die Systemintegration einen Aufschlag zwischen 30 und 110 % zu den Kosten des TE-Moduls selbst, sodass für weiterführende Berechnungen ein Mittelwert von 50 % angesetzt wurde [30] [34].
Folgende Abbildung zeigt übersichtlich am Beispiel der thermoelektrischen Materialkombination BaO zu BaO die Anteile der einzelnen Prozessschritte an den Gesamtkosten.

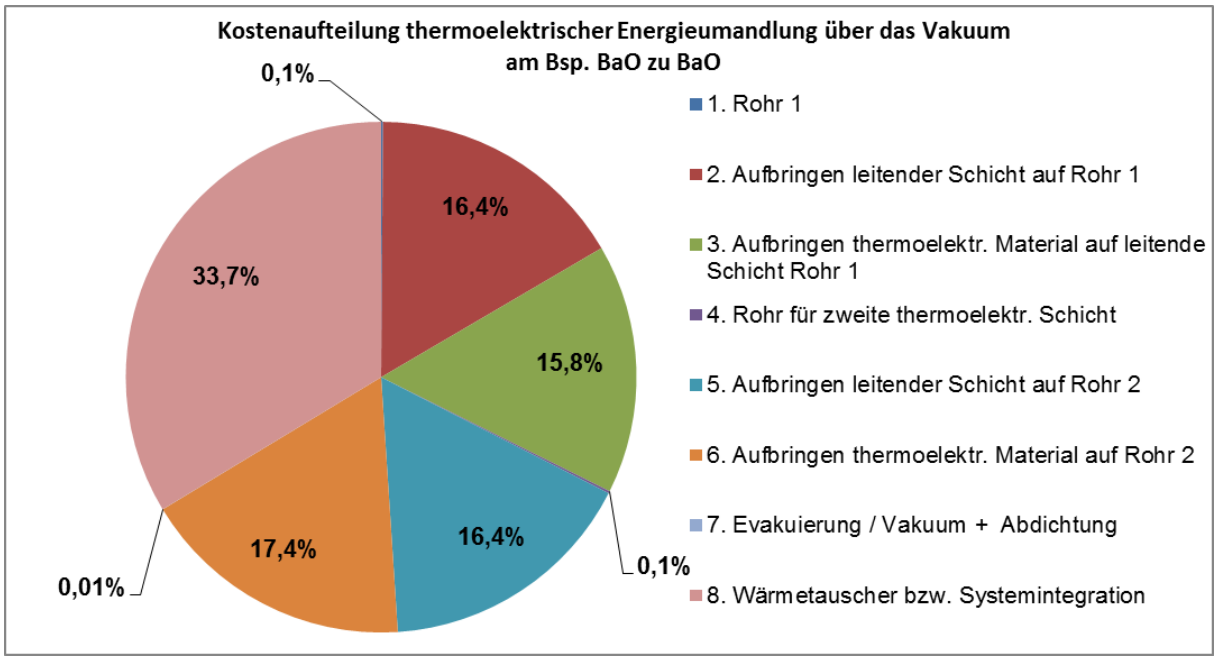


Abbildung 4-39. Darstellung der Kostenanteile an Gesamtmodulkosten am Bsp. BaO zu BaO.

Am Beispiel der Materialkombination Bariumoxid zu Bariumoxid zeigt sich deutlich, dass v.a. das jeweilige Aufbringen der elektrisch leitenden Schicht (Nickellegierung) sowie des thermoelektrischen Materials die Hauptkostentreiber sind. Den größten Anteil an den Gesamtmodulkosten macht jedoch die Systemintegration mit ca. 34 % in dieser Abschätzung aus.
Unter Berücksichtigung all dieser Prozessschritte bzw. Bauteile, wie sie notwendig sind um eine thermoelektrische Energiewandlung über das Vakuum zu ermöglichen, ergeben sich je nach Kombination der TE-Materialien spezifische Investitionskosten zwischen 13 und 113 EUR/W_{el}, wobei der Mittelwert von 53 EUR/W_{el} für weiterführende Berechnungen angewendet wird. Analog zu allen untersuchten Pelletskessel-Systemen wird auch hier für die betriebsgebundenen Kosten 1,2 Cent/kWh [24] Nutzwärmebedarf sowie 4,7 Cent/kWh [35] Brennstoff (Pellets) als verbrauchsgebundene Kosten angesetzt.

[6] z.B. Fa. SWEB, Fa. DIY-Glas.

4.3.4 Ergebnisse der technoökonomischen Bewertung

Zunächst erfolgt eine Darstellung der energetischen Bewertung der untersuchten Technologiesysteme auf Basis dessen in weiterer Folge die Ergebnisse der wirtschaftlichen Bewertung präsentiert werden.
Ausgehend vom Nutzwärmebedarf für das Referenzgebäude und 1.600 Volllaststunden der Heiztechnologie lässt sich eine Heizlast von 15,3 kW ableiten, woraus sich unter Heranziehen des jeweiligen Jahresnutzungsgrades die Nennwärmeleistung quantifizieren lässt. Folgende Darstellung zeigt die Nennwärmeleistung sowie die installierte elektrische Leistung der untersuchten Mikro-KWKW-Systeme.

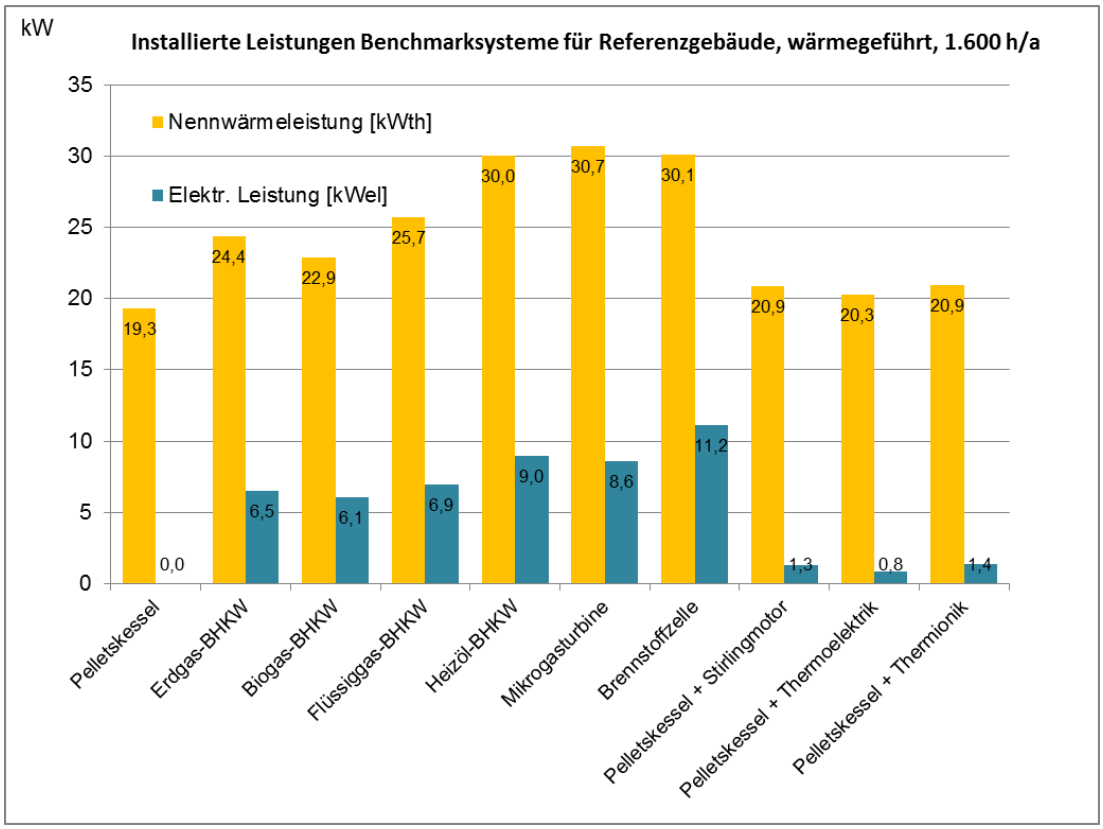


Abbildung 4-40. Installierte Leistungen der untersuchten Benchmarksysteme bei 1.600 h/a.

Abbildung 4-40 zeigt als Business-as-usual-Szenario einen Standard-Pelletskessel mit 19,3 kW Nennwärmeleistung. Für die BHKW-Technologien, die Mikrogasturbine und die Brennstoffzelle wurden hingegen höhere Nennleistungen quantifiziert, was auf geringere Jahresnutzungsgrade für die thermische Erzeugung zurückzuführen ist. Ebendiese Technologien weisen jedoch hohe elektrische Wirkungsgrade auf, woraus hohe elektrische Leistungen resultieren. Weitere Referenzszenarien bilden der Pelletskessel in Kombination mit einem Stirlingmotor sowie eine Kombination mit einem thermoelektrischen Generator. Zuletzt erfolgt auch eine Darstellung der Kombination eines Pelletskessel mit der thermoelektrischen Energieumwandlung über das Vakuum, wobei die Nennwärmeleistung (im Vergleich zum Standard-Pelletskessel) nur geringfügig angehoben werden musste um das Thermionik-Modul zu integrieren, mit dem im Durchschnitt 1,4 kW[7] elektrische Energie in dieser Abschätzung erzeugt werden kann. Wie bereits dargestellt ergibt die Wärmeenergiebedarfsstruktur des

[7] Mittelwert der im Zuge des Projektes untersuchten 3 Materialkombinationen.

Referenzgebäudes 1.600 Volllaststunden für die Wärmeerzeugungstechnologie und somit hohe Nennwärmeleistungen. Würde man durch entsprechende Maßnahmen wie Berücksichtigung von Wärmespeicher, oder Änderungen am Gebäudestandard beispielsweise 4.000 Volllaststunden pro Jahr erreichen, so würde sich die Nennwärmeleistung der jeweiligen KWK-Technologie um 60 % reduzieren.

Entsprechend der angewendeten Annuitätenmethode sowie der Rahmenbedingungen der wirtschaftlichen Bewertung (Kalkulationszinssatz: 3 %, Betrachtungszeitraum: 20 Jahre, Nutzungsdauer der jeweiligen Technologien: i.d.R. 15 Jahre, ausgenommen Pelletskessel und Pelletskessel+Thermogenerator: 20 Jahre) wurden im Zuge der technoökonomischen Bewertung zunächst die Jahresgesamtkosten der jeweiligen Technologien quantifiziert. Folgende Grafik zeigt aufgeschlüsselt in kapital-, verbrauchs- und betriebsgebundene Kosten die Jahresgesamtkosten der jeweiligen Technologiekonfiguration. Nicht enthalten sind die Kosten für den Strombezug des Referenzgebäudes sowie die Erlöse für die Einspeisung des überschüssigen Stroms.

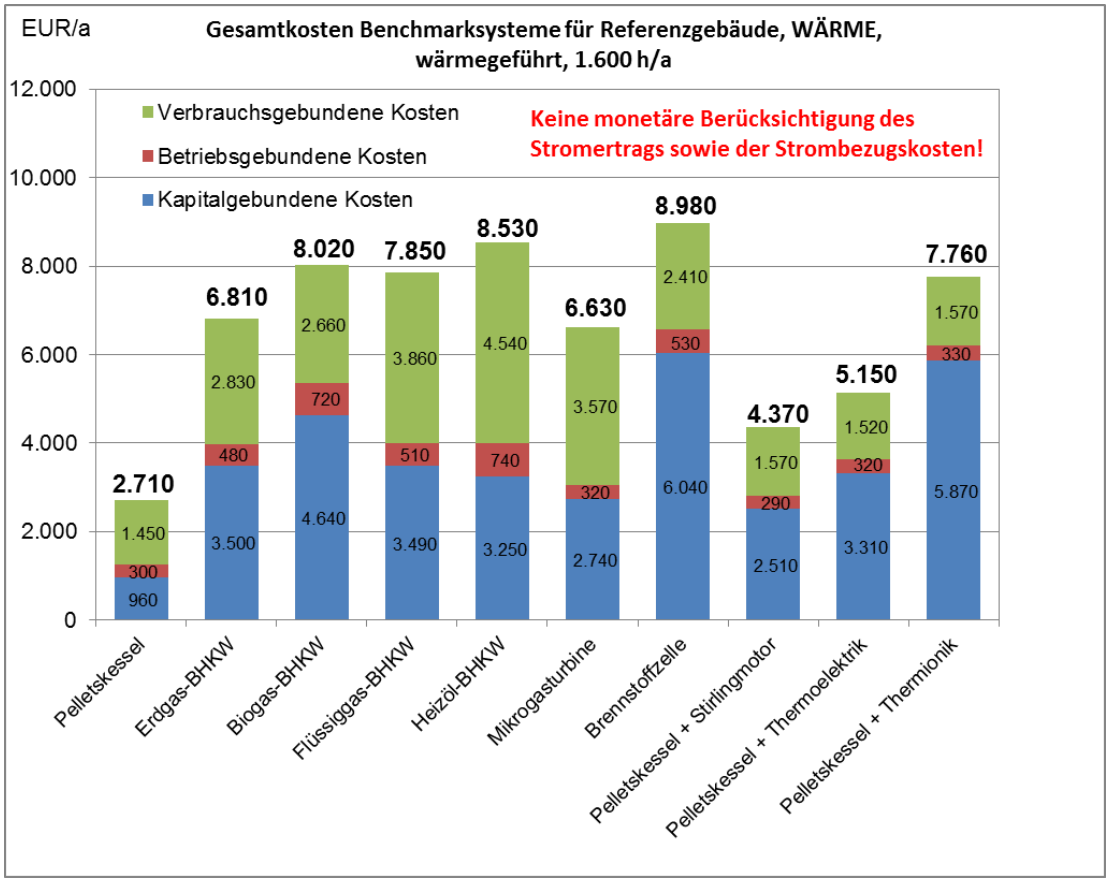


Abbildung 4-41. Jahresgesamtkosten für Wärmebereitstellung der untersuchten Benchmarksysteme bei 1.600 h/a.

Abbildung 4-41 zeigt die Jahresgesamtkosten der untersuchten Benchmarksysteme bei 1.600 Volllaststunden pro Jahr. Das Business-as-usual-Szenario Standard-Pelletskessel weist hierbei mit insgesamt 2.700 EUR/a die geringsten Kosten auf. Von den untersuchten Mikro-KWK-Systemen sind es vor allem die BHKW-Systeme (durchschnittlich 7.800 EUR/a) sowie die Brennstoffzelle mit 9.000 EUR/a, für die die höchsten jährlichen Gesamtkosten quantifiziert wurden, während sich für den Pelletskessel mit Stirlingmotor sowie für den Pelletskessel inkl. thermoelektrischen Generator deutlich geringere

Kosten ergaben. Für die Kombination Pelletskessel mit Thermionik wurden ebenso hohe Kosten quantifiziert, wobei anzumerken ist, dass die Kosten für die Thermionik aus einem experimenteller Versuchsaufbau abgeleitet wurden und somit keine Lernraten berücksichtigt wurden.
Im Allgemeinen ist zu erkennen, dass die Kosten für Wartung und Instandhaltung mit einem durchschnittlichen Anteil von 7 % an den Gesamtkosten eine unbedeutende Rolle einnehmen, während die verbrauchsgebundenen Kosten im Mittel 40 % und die kapitalgebundenen Kosten 53 % der Gesamtkosten ausmachen. Bei den verbrauchsgebundenen Kosten ist zudem auf die unterschiedlich hohen Brennstoffkosten hinzuweisen, während für Pellets 4,7 Cent/kWh Brennstoff zu zahlen sind, machen die Kosten bei Erdgas bzw. Biogas 7,3 cent/kWh aus.
Würde man durch geeignete Maßnahmen höhere Volllaststunden der Energieerzeugungstechnologien erreichen, so würden geringere installierte Leistungen benötigt, sodass geringere Investitionen getätigt werden müssten. Folgende Abbildung zeigt am Beispiel von 4.000 Volllaststunden pro Jahr die jährlichen Gesamtkosten der untersuchten Benchmarksysteme.

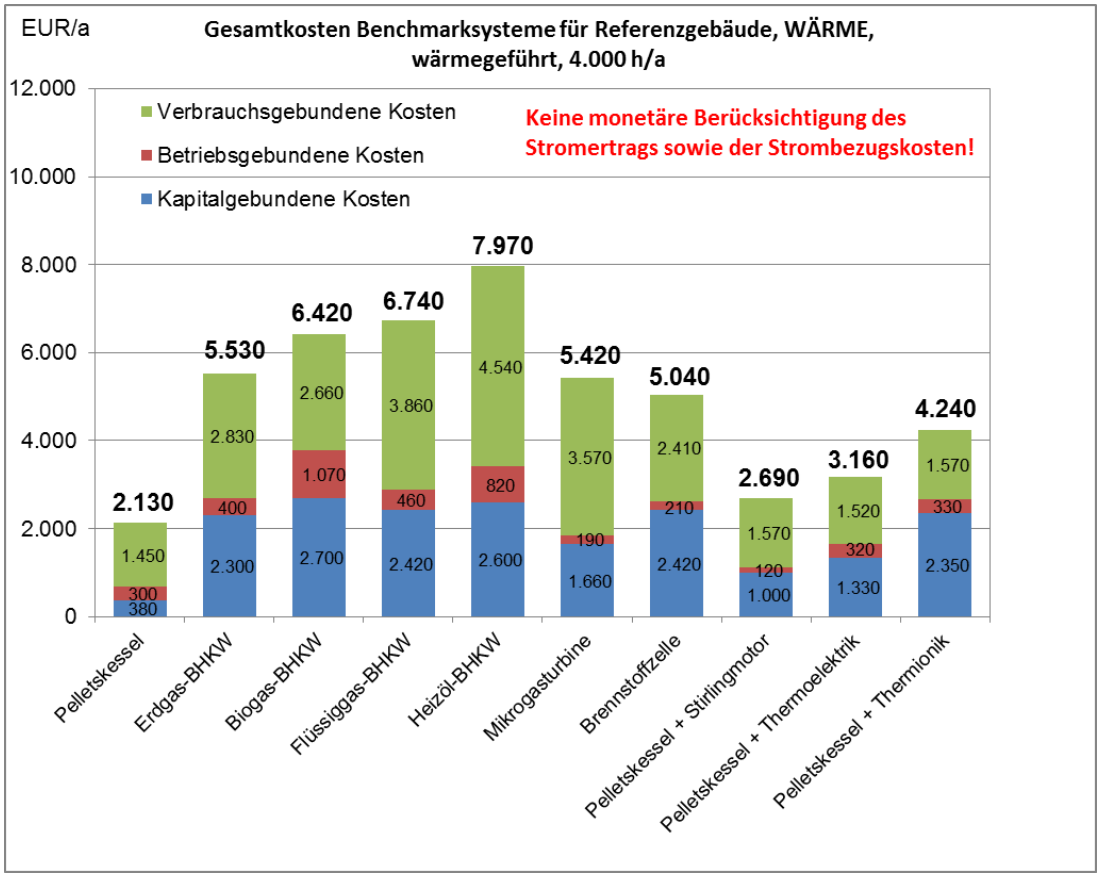


Abbildung 4-42. Jahresgesamtkosten für Wärmebereitstellung der untersuchten Benchmarksysteme bei 4.000 h/a.

Vergleicht man die Jahresgesamtkosten der Technologien bei 1.600 h/a mit jenen bei 4.000 Volllaststunden, so ist allgemein zu erkennen, dass die verbrauchsgebundenen Kosten konstant bleiben und sich die betriebsgebundenen Kosten nur geringfügig ändern. Deutlich geringer fallen jedoch die kapitalgebundenen Kosten aus, sodass sich der Anteil dieser Kosten an den Gesamtkosten auf durchschnittlich 38 % reduziert.

In einem weiteren Schritt erfolgt, ausgehend von den zuvor dargestellten Jahresgesamtkosten, eine Darstellung der gesamten Energiekosten, sowohl für Wärme, als auch für Strom, für das Referenzgebäude. Hierbei wird untersucht inwieweit die durch das jeweilige Benchmarksystem erzeugte elektrische Energie innerhalb des Referenzgebäudes verbraucht und welcher Anteil eingespeist werden kann. Der Eigenverbrauchsanteil wird je nach installierter Leistung bzw. erzeugter elektrischer Energie abgeschätzt. Beispielsweise wird bei einer elektrischen Leistung von 9 kW_{el} und einer damit verbundenen Stromerzeugung von 14.400 kWh_{el} von 20 % Eigenverbrauch ausgegangen, während bei 1 kW_{el} installierter Leistung (1.600 kWh_{el}) ein Eigenverbrauch von 50 % angenommen wird. Als Strombezugskosten werden 20 Cent/kWh und als Überschusseinspeisetarif 7,1 Cent/kWh angesetzt [36].

Folgende Abbildung zeigt für alle untersuchten Technologiekonfigurationen, die Jahresgesamtkosten für die Heiz- bzw. KWK-Technologie, die Kosten für den Strombezug und die Erlöse für die Überschusseinspeisung, als auch die um die Erlöse korrigierten Residualkosten.

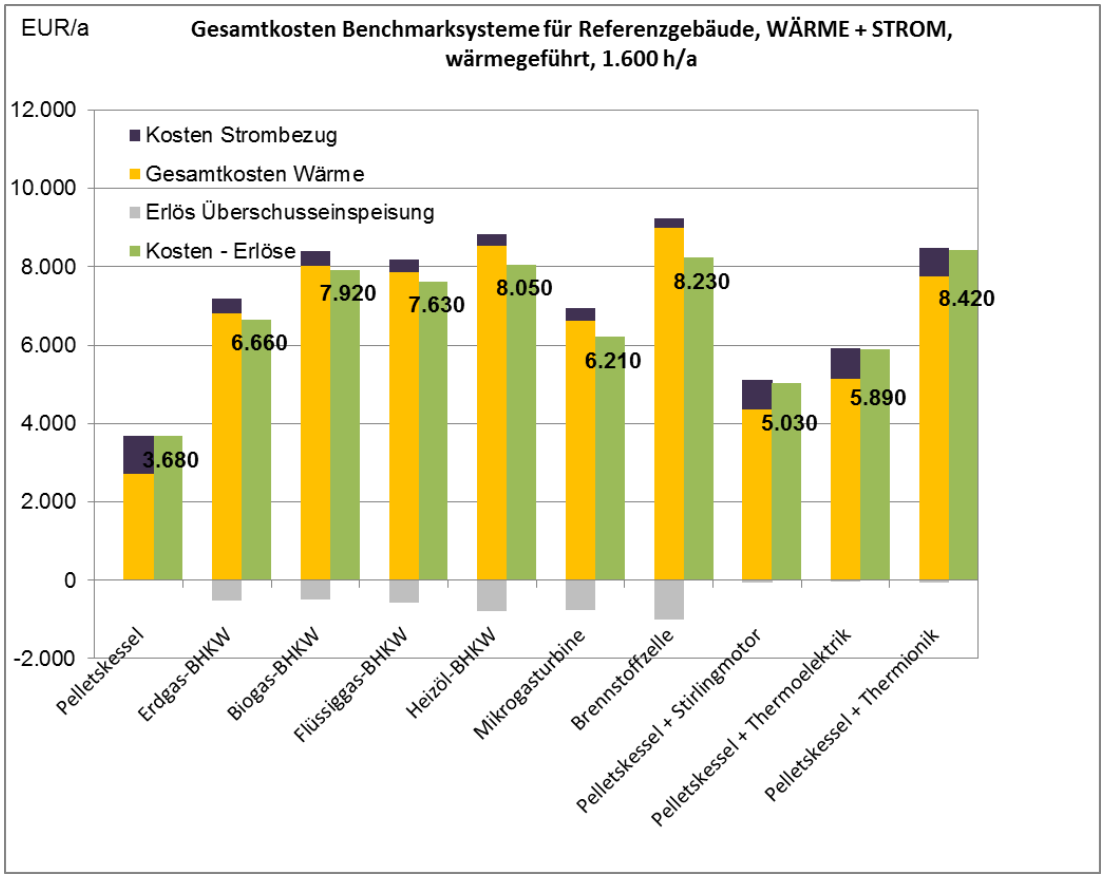


Abbildung 4-43. Jahresgesamtkosten für Wärme- und Strombereitstellung der untersuchten Benchmarksysteme bei 1.600 h/a.

Wie in Abbildung 4-43 ersichtlich weist das Business-as-usual-System (Standard-Pelletskessel) trotz hohen Strombezugskosten die geringsten Gesamtkosten auf. Weiters geringe Gesamtenergiekosten wurden für den Stirlingmotor sowie den Pelletskessel mit Thermogenerator ermittelt. Hingegen wurden für die weiteren Systeme verhältnismäßig hohe Gesamtkosten ermittelt, mit den höchsten Kosten für das System Pelletskessel mit Thermionikgenerator.

Ein anderes Bild zeigt sich bei höheren Volllaststunden, analog zu den vorher dargestellten Jahresgesamtkosten, wobei unterstellt wird, dass sich der Eigenverbrauchsanteil im Falle von 4.000 Volllaststunden um jeweils 25 % erhöht.

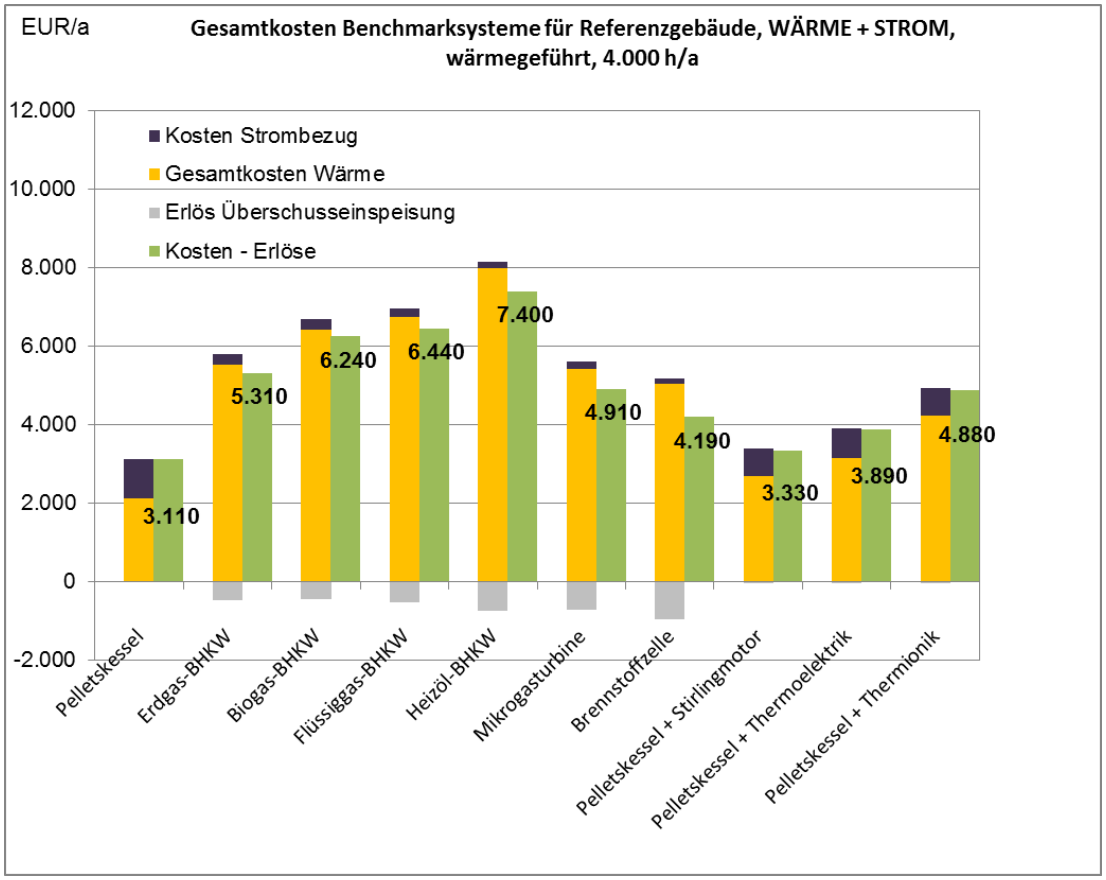


Abbildung 4-44. Jahresgesamtkosten für Wärme- und Strombereitstellung der untersuchten Benchmarksysteme bei 4.000 h/a.

Abbildung 4-44 zeigt die jährlichen Gesamtkosten für Wärme und Strom für die jeweiligen Technologien im Referenzgebäude bei 4.000 Volllaststunden pro Jahr. Allgemein zeigen sich deutlich geringere Residualkosten als in der Variante bei 1.600 h/a. Zudem zeigt sich, dass v.a. die Pelletskesselbasierten Systeme die geringsten Kosten aufweisen.

Bisher wurden für das Modul der thermoelektrischen Energieumwandlung über das Vakuum die Kosten auf Basis der experimentellen Entwicklung abgeschätzt. Da sich jedoch analog zu anderen technologischen Innovationen und Entwicklungen, die spezifischen Investitionskosten mit steigenden Stückzahlen minimieren, erfolgt in weiterer Folge eine Darstellung der Jahresgesamtkosten der Kombination Pelletskessel + Thermionik unter der Prämisse einer Lernrate. Dazu wird gemäß Abschnitt 4.4 eine Lernrate von 20 % unterstellt, sodass sich bei einer Stückzahl von 10 Modulen eine spezifische Kostenreduktion von 52 % ergibt und die spezifischen Kosten für das Modul nur mehr 25 EUR/W ausmachen.

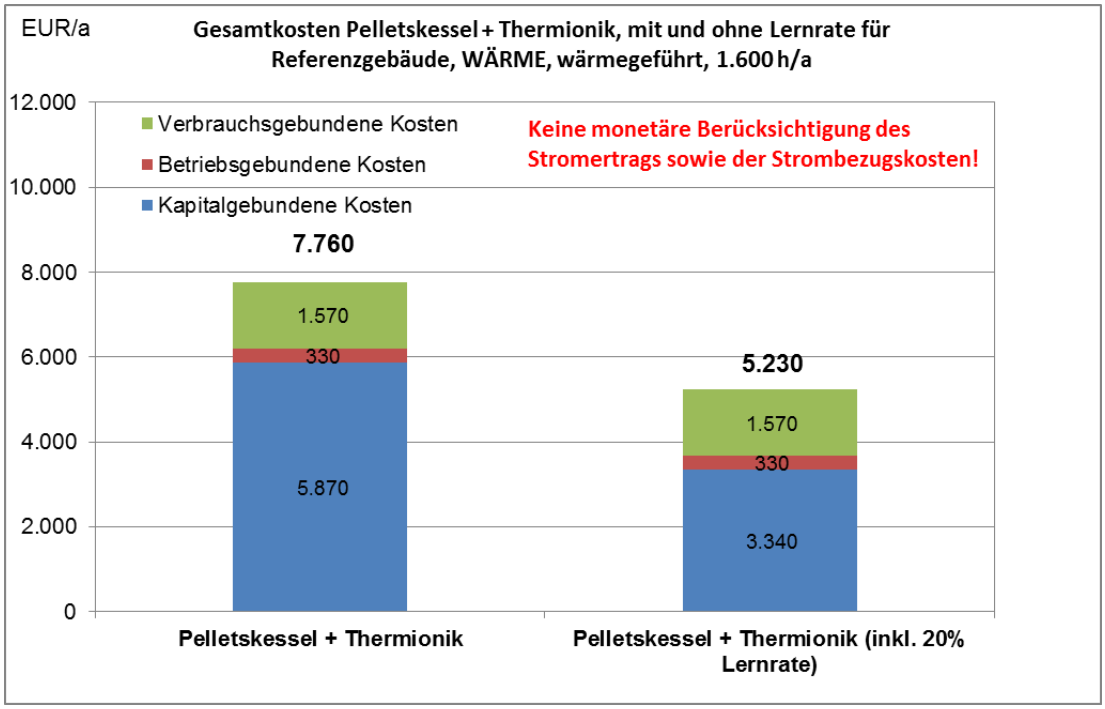


Abbildung 4-45. Jahresgesamtkosten für Wärmebereitstellung durch Pelletskessel+Thermionik, mit und ohne Lernrate bei 1.600 h/a.

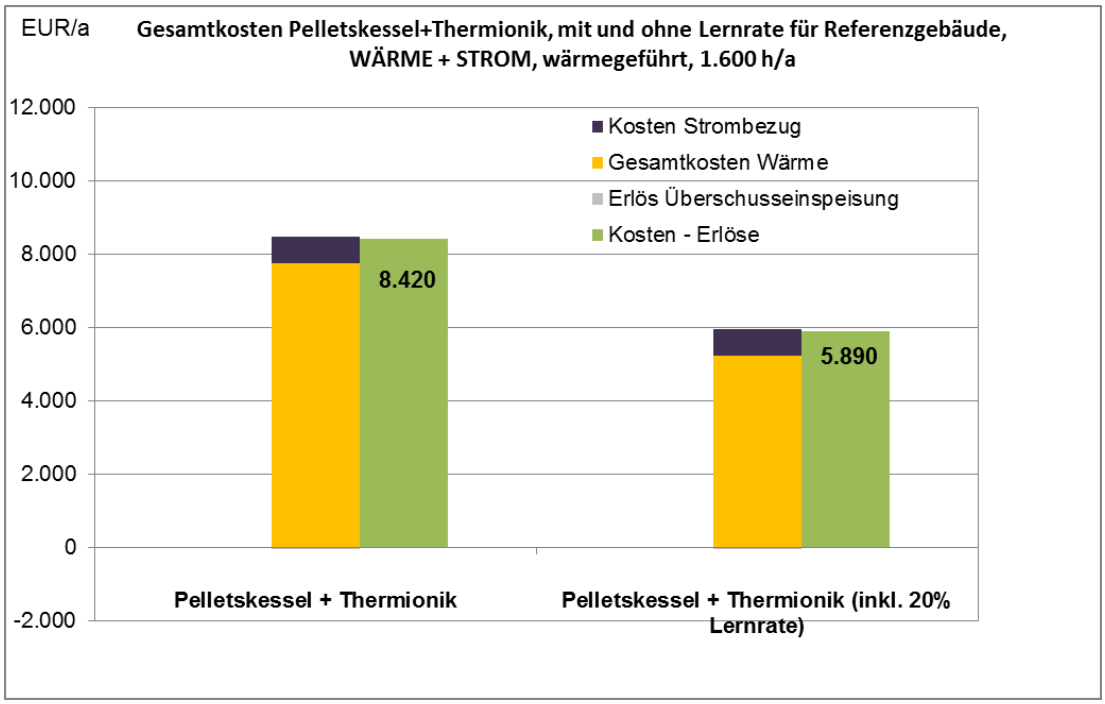


Abbildung 4-46. Jahresgesamtkosten für Wärme- und Strombereitstellung durch Pelletskessel+Thermionik, mit und ohne Lernrate bei 1.600 h/a.

Abbildung 4-45 zeigt zum einen die Aufteilung der jährlichen Gesamtkosten in kapital-, betriebs- und verbrauchsgebundene Kosten für den Fall des Pelletskessels+Thermionik auf Basis der Modul-Kosten aus den experimentellen Versuchen, sowie dieselben Kosten inklusive einer 20 %-igen Lernrate. Hierbei

zeigt sich aufgrund der Lernrate eine Verringerung der kapitalgebunden Kosten um 43 %, sodass die Jahresgesamtkosten dem Niveau der Variante Pelletskessel+Thermoelektrik entspricht, d.h. bei einer Lernrate von 20 % für das Thermionik-Modul kann in etwa von denselben Kosten wie für den Thermoelektrik-Generator ausgegangen werden.
Wie in Abbildung 4-46 dargestellt, reduzieren sich im Falle einer 20 %-igen Lernrate auch die gesamten jährlichen Kosten für Wärme und Strom für das Referenzgebäude deutlich (- 30 %). Würde man für die Volllaststunden 4.000 h/a ansetzen, so würden sich die jährlichen Gesamtkosten weiter senken, da eine geringere dimensionierte Heiztechnologie zum Einsatz kommen würde und die installierte elektrische Leistung abnehmen würde, sodass in weiterer Folge sich auch die Investitionskosten reduzieren würden.

Im letzten Schritt der technoökonomischen Bewertung erfolgt die Quantifizierung der Gestehungskosten. Bei der Kalkulation der Wärme- und Stromgestehungskosten von KWK-Systemen, wie sie im Zuge dieser Untersuchung betrachtet wurden, besteht die Problemstellung darin, dass die anfallenden jährlichen Kosten nicht eindeutig der jeweiligen Wärme- und Stromproduktion zugeordnet werden können. Aus diesem Grund erfolgte zunächst eine Quantifizierung der Strom- und Wärmegestehungskosten, in dem die jährlichen Gesamtkosten der jeweiligen Technologie in Relation zum Strom- und Wärmeertrag gesetzt werden, wenngleich Strom- sowie Wärmeertrag einfachheitshalber gleichwertig behandelt und darum addiert wurden.

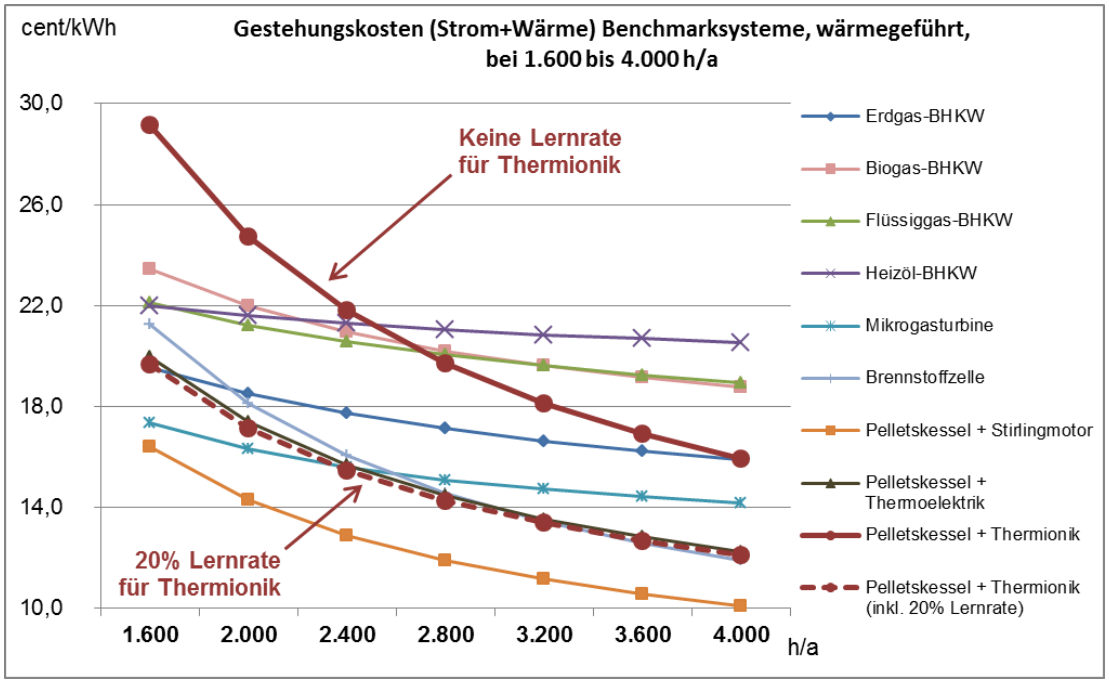


Abbildung 4-47. Strom- und Wärmegestehungskosten der untersuchten Benchmarksysteme, wärmegeführt, 1.600 bis 4.000 h/a Volllaststunden.

Wie in Abbildung 4-47 dargestellt, wurden für alle untersuchten Benchmarks die Gestehungskosten zwischen 1.600 und 4.000 Volllaststunden ermittelt. Dazu wurden, abhängig von den jeweiligen Volllaststunden, für jede Technologie gemäß der zuvor dargestellten Annuitätenmethode die Jahresgesamtkosten ermittelt und dem entsprechenden jährlichen Energieertrag (Summe aus Strom- und Wärmeertrag) gegenübergestellt. Dabei zeigen sich speziell für jene Technologien in Kombination

mit einem Pelletskessel stark sinkende Kosten mit zunehmenden Volllaststunden, was vor allem auf die verhältnismäßig geringen spezifischen Investitionskosten für Pelletskesselsysteme zurückzuführen ist. Während für Pelletskessel+Thermionik ohne Lernrate sowie Heizöl-, Biogas- und Flüssiggas-BHKWs die höchsten Gestehungskosten quantifiziert wurden, ergab die Untersuchung die geringsten Kosten für den Pelletskessel inkl. Stirlingmotor. Dies kann damit begründet werden, dass die untersuchten BHKW-Systeme sowie der Pelletskessel in Kombination mit einem Thermionik-Modul (ohne Lernrate) mit höheren Anschaffungskosten verbunden sind als ein Pelletskessel in Kombination mit einem Stirlingmotor.
Wie sich zeigte können unter Berücksichtigung einer Lernrate von 20 % für Thermionik die Strom- und Wärmegestehungskosten im Durchschnitt um 28 % gesenkt werden, sodass in diesem Fall die Gestehungskosten unter jene der BHKW-Systeme gedrückt werden können.

Nachdem die Gesamtgestehungskosten berechnet wurden, indem die jährlichen Gesamtkosten dem jährlichen Strom- und Wärmeertrag gegenübergestellt wurden, erfolgt in einem weiteren Schritt eine gesonderte Ermittlung der Stromgestehungskosten sowie der Wärmegestehungskosten.

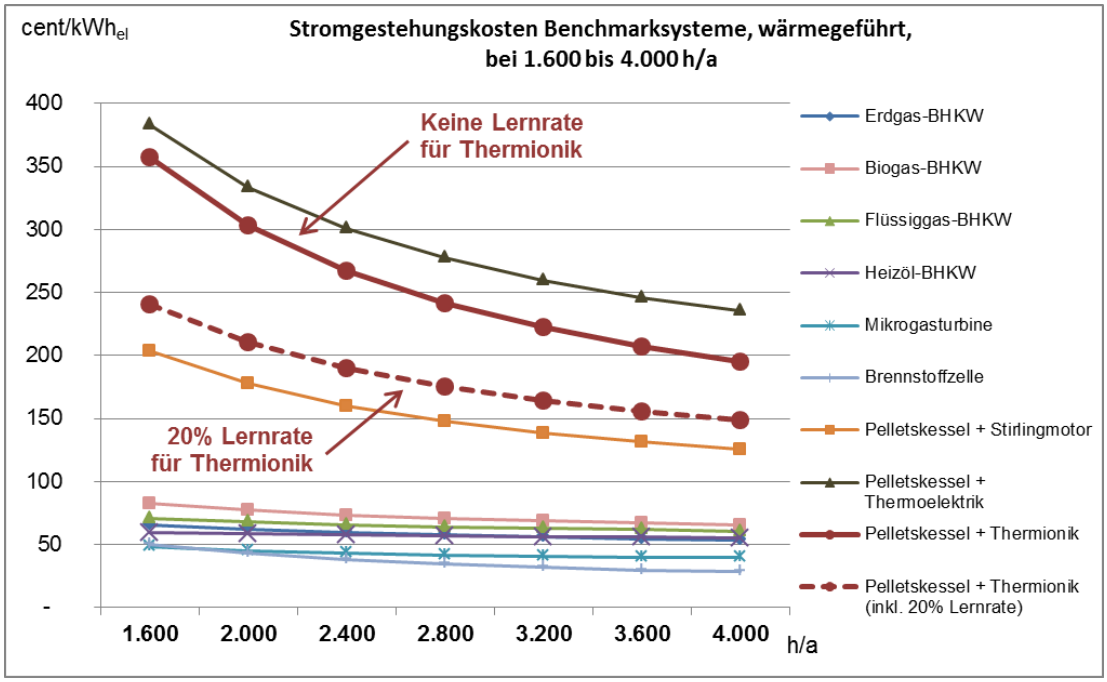


Abbildung 4-48. Stromgestehungskosten der untersuchten Benchmarksysteme, wärmegeführt, 1.600 bis 4.000 h/a Volllaststunden.

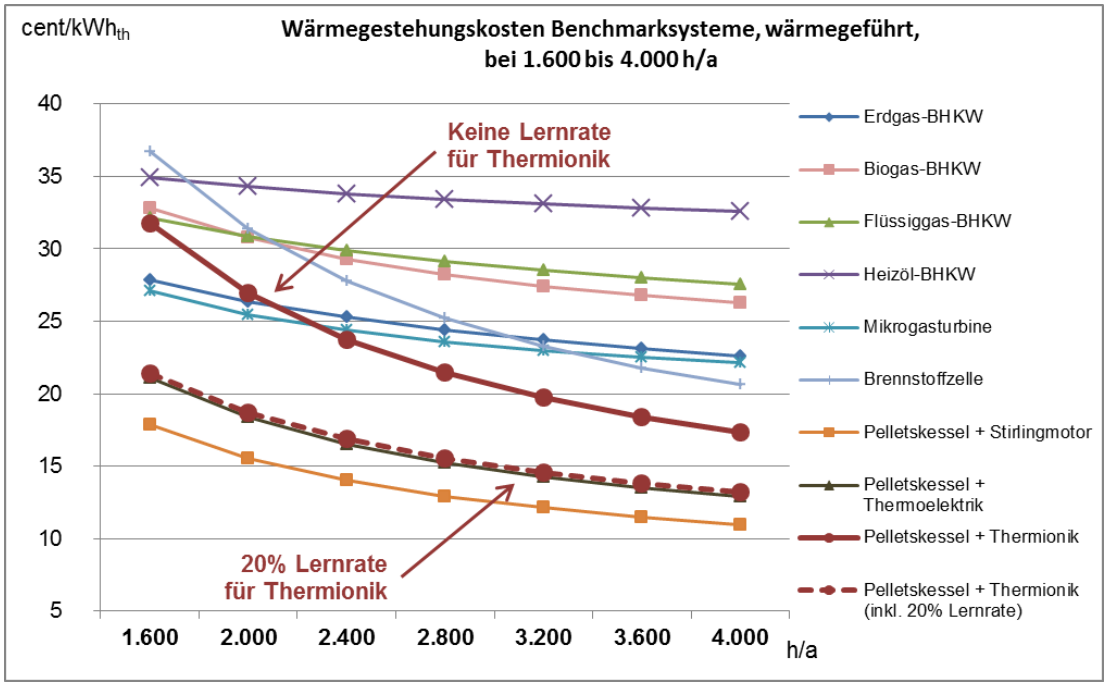


Abbildung 4-49. Wärmegestehungskosten der untersuchten Benchmarksysteme, wärmegeführt, 1.600 bis 4.000 h/a Volllaststunden.

Wie bereits erwähnt können bei KWK-Systemen die jährlichen Kosten nicht eindeutig der jeweiligen Wärme- und Stromproduktion zugeordnet werden. Dennoch werden im Zuge der wirtschaftlichen Betrachtung die Jahresgesamtkosten zum einen ins Verhältnis zum Stromertrag und andererseits zum Wärmeertrag gesetzt, um so, wie in Abbildung 4-48 und Abbildung 4-49 dargestellt, gesondert die Strom- oder Wärmegestehungskosten ermitteln zu können.

Bei den Stromgestehungskosten weisen die Thermoelektrik- und Thermionik-Pelletskessel-Systeme die höchsten Stromgestehungskosten auf, was auf die Kombination hoher jährlicher Kosten und sehr viel geringerer elektrischer Jahresnutzungsgrade zurückzuführen ist. Trotz hoher jährlicher Kosten, jedoch aufgrund verhältnismäßig hoher elektrischer Jahresnutzungsgrade wurden demgegenüber für die BHKW-Module die geringsten Stromgestehungskosten quantifiziert. Die Stromgestehungskosten befinden sich allgemein auf einem hohen Niveau, da die gesamten anfallenden Kosten des jeweiligen KWK-Systems dem meist geringen Stromertrag (Wärmeertrag wird in diesem Vergleich nicht monetär bewertet) gegenübergestellt werden, was auf die elektrischen Jahresnutzungsgrade im Bereich 4 % (Thermoelektrik) und 37 % (Brennstoffzelle) zurückzuführen ist. Umgekehrt stellen sich die Wärmegestehungskosten dar, hier weisen die Pelletskessel-Systeme die geringsten und die BHKW-Systeme die höchsten Kosten auf, was auf die hohen thermischen Jahresnutzungsgrade für Pelletskessel und die geringen thermischen Wirkungsgrade für BHKW-Systeme zurückzuführen ist.

Für die Strom-, als auch für die Wärmegestehungskosten ist zu sehen, dass im Falle einer Lernrate von 20 % für Thermionik die jeweiligen Gestehungskosten gegenüber der Variante ohne Lernrate deutlich gesenkt werden können, bei den Stromgestehungskosten um 29 % und um 30 % bei den Wärmegestehungskosten.

Wie sich allgemein zeigt, lassen sich die untersuchten Technologiesysteme, insbesondere die BHKW-Systeme, erst bei hohen Volllaststunden wirtschaftlich darstellen. Dies ist vor allem in den hohen Anschaffungskosten begründet. Für die Technologiekonfigurationen mit Pelletskessel zeigt sich zudem ein Vorteil in den niedrigeren Brennstoffkosten. Wie bereits dargestellt sind die kapitalgebundenen Kosten für das Thermionik-Modul hinsichtlich des Entwicklungsstands mit großer Unsicherheit in der Abschätzung behaftet, sodass hierfür noch weiterer Forschungsbedarf besteht.
Zukünftig erforderliche Aktivitäten bestehen in der optimalen Systemintegration, der Vermessung von Leistungsdaten und der Kostenerhebung bei einem Pilotprojekt, welche im laufenden Nachfolgeprojekt ModiSys Power[8] derzeit bearbeitet werden.
Hinsichtlich der Methodik zur Ermittlung der Gestehungskosten ist darauf hinzuweisen, dass einfachheitshalber die jährlich anfallenden Kosten einerseits dem Strom- und andererseits dem Wärmeertrag zugeordnet werden, um somit getrennt die Strom- sowie Wärmegestehungskosten kalkulieren zu können.

4.4 Lernrate

Ein Ansatz um zukünftige Investitionskosten verschiedener Technologien – vor allem jener, die sich noch in einer Entwicklungsphase befinden – abschätzen zu können, ist die Theorie des Technologischen Lernens (TL) [37]. Diese basiert auf dem Prinzip, dass mit zunehmenden Mengen (Einheiten) einer bestimmten Technologie, in der gegenständlichen Betrachtung der Thermoelektrik bzw. Thermionik, die Kosten je Einheit sinken. Charakteristisch ist dabei jeweils eine Verdopplung an (kumuliert) produzierten Einheiten, auf denen eine sogenannte Lernrate basiert. So besagt z. B. eine Lernrate von 20 % dass sich bei Verdopplung der kumulierten Produktion die Kosten je produzierter Einheit um 20 % verringern. Die Lernrate δ ergibt sich aus

$\delta = 1 - PR$

mit PR... performance ratio.

<u>Beispiel(e) für historische Lernkurven</u>

In der Literatur sind einige Beispiele für historische Analysen zu TL beschrieben [37]. Es ist deutlich zu erkennen, dass die PR bei verschiedenen Technologien aber auch für verschiedene Zeiträume unterschiedlich sein kann. So zeigt Abbildung 4-50 für das Beispiel von Wind off-shore, das die Lernrate zumindest temporär auch negativ sein kann, vor allem, wenn erkannt wird, dass zusätzliche Anforderungen an Technologien gestellt werden.

[8] ModiSys Power: Entwicklung einer Mikro-Kraft-Wärmekopplung mit Thermogeneratoren als modulares integratives System für Biomassekessel (FFG-Nr. 853688).

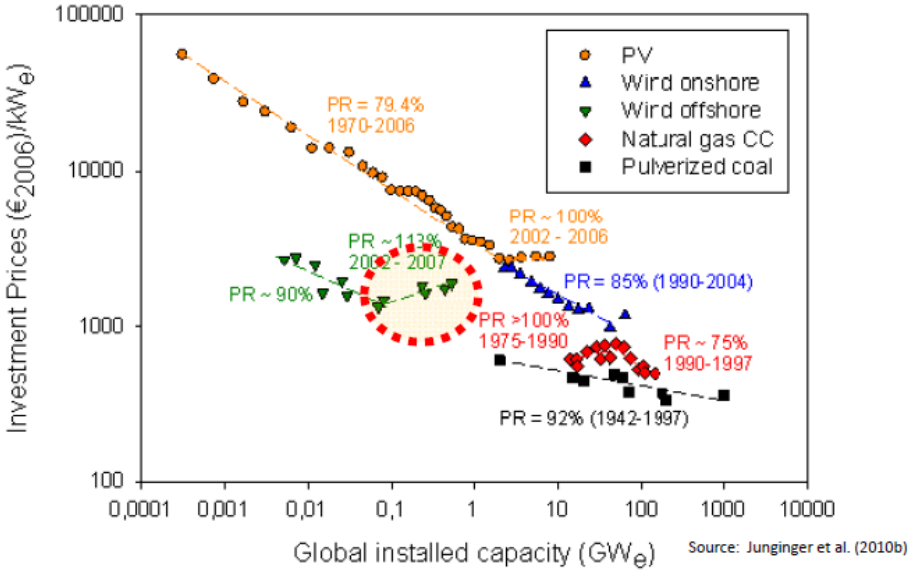


Abbildung 4-50. Beispiele für historische Analysen zu TL.

Quelle: [37]

<u>Formale Anwendung des Konzepts des TL</u>

Die Investitionskosten $IC_t(x)$ für ein bestimmtes Jahr t ergeben sich aus dem Anteil der Investitionskosten für konventionelle Komponenten $IC_{Con_t}(x)$ und jenem für neue $IC_{New_t}(x)$, wobei X die kumulierten historisch produzierten Mengen darstellen:

$$IC_t(x) = IC_{Con_t}(x_{Con_t}) + IC_{New_t}(x_{New_t})$$

$IC_{Con_t}(x_{Con_t})$…Spezifische Investitionskosten von konventionellen „reifen“ Technologiekomponenten (€/kW)

$IC_{New_t}(x_{New_t})$…Spezifische Investitionskosten von neuen innovativen Technologiekomponenten (€/kW)

Für $IC_{Con_t}(x)$ werden keine weiteren Lerneffekte erwartet. Für $IC_{New_t}(x)$ berücksichtigen wir zwei Effekte: einen nationalen und einen internationalen:

$$IC_{New_t}(x) = IC_{New_t}(x_{nat_t}) + IC_{New_t}(x_{\text{int}_t})$$

$IC_{New_t}(x_{nat_t})$…. Spezifischer nationaler Anteil an $IC_{New_t}(x)$ an neuen Technologiekomponenten (€/kW)

$IC_{New_t}(x_{int_t})$…..Spezifischer internationaler Anteil an $IC_{New_t}(x)$ an neuen Technologiekomponenten (€/kW)

Für beide Komponenten von $IC_{New_t}(x)$ wird weiters die folgende Formel verwendet, um eine Lernkurve mit einer exponentiellen Regression darzustellen:

$$IC_{New_t}(x) = a \cdot x_t^{-\delta}$$

x_t ……Kumulative Kapazität einer Technologiekomponente produziert bis zum Jahr t (kW)
δ ……Lernrate
a ……Spezifische Investitionskosten des Startjahres (€/kW)

Eine weitere Reduktion der Kosten kann durch eine höhere kumulierte Anzahl installierter Anlagen erreicht werden. Dieser Effekt wird in der nachfolgenden Formel berücksichtigt und ist in [38] beschrieben. Die Investitionskosten C_t zum Zeitpunkt t sind von den Investitionskosten C_0 zum Zeitpunkt t=0, der kumulierten installierten Leistung P_t und P_0 und vom sogenannten learning index α abhängig.

$$C_t = C_O \left(\frac{P_t}{P_0}\right)^{-\alpha}$$

Der Zusammenhang von Lernrate *lr* mit dem Lernindex α ist in der nachfolgenden Formel dargestellt. Die Lernrate ist für jede Komponente bzw. Anlage zu ermitteln, wobei sich eine Lernrate von 20% als typisch für viele Komponenten herausgestellt hat.[9]

$$lr = 1 - 2^{-\alpha}$$

Diese Lernrate von 20% wurde auch für die thermoelektrischen Energieumwandlung über das Vakuum in der gegenständlichen technoökonomischen Bewertung antizipiert.

4.5 Innovationspotential

Die Verstromung von Wärme wird derzeit über Wärmekraftmaschinen wie Verbrennungsmotoren, Stirlingmotor, Turbinen, etc. durchgeführt. Im Bereich geringer Leistungen wie z.B. bei der dezentralen Energieumwandlung für Heizungen, Warmwasserbereitung, etc. lassen sich diese Wärmekraftmaschinen jedoch nur beschränkt einsetzen. Wenn derzeit über die forcierte Verstromung von Wärme nachgedacht wird, wäre Thermoelektrizität auf Grund der sehr einfachen Struktur und Einsetzbarkeit eigentlich die erste Wahl. Keine Mechanik ist notwendig, der Aufbau ist einfach und es handelt sich um eine Direktumwandlung von Wärme in Strom. Der Endkunde erhält die Möglichkeit über seine CO_2-neutrale Biomasswärmebereitstellung auch wartungsarm Strom für den Eigenverbrauch als Koppelprodukt zu nutzen.
Sind die vorhandenen Temperaturunterschiede groß bzw. ist die Energie im oberen Temperaturbereich (> 800 °C) verfügbar, so lässt sich nach Carnot eine große Menge an Energie umwandeln. Dazu müssten thermoelektrische Generatoren diesen hohen Temperaturen standhalten, einen möglichst hohen Umwandlungswirkungsgrad besitzen und dennoch möglichst geringe spezifische Systemkosten aufweisen. Die Energieumwandlung per Thermoelektrizität wird derzeit über Festkörpersysteme abgewickelt. Im unteren Temperaturbereich bei ca. 200 °C ist dies vorwiegend Bismuthtellurid mit

[9] Eine Lernrate von 20% bedeutet in diesem Zusammenhang eine Reduktion der spezifischen Investitionskosten um 20% bei Verdoppelung der kumulierten installierten Leistung.

Wirkungsgraden um 6-8 %, im Temperaturbereich bis zu 800 °C werden Oxide verwendet, deren Wirkungsgrad im selben Bereich liegt.
Am Markt befindliche Thermogeneratoren, meist bestehend aus Halbleiter-Festkörperstrukturen, können die gewünschten Eigenschaften nur unter idealen Betriebspunkten liefern. In der nachfolgenden Tabelle sind einige Daten von verfügbaren Modulen als Beispiel gelistet.

Tabelle 4-2: Daten einiger ausgewählter Thermoelektrischer Module

Modulbezeichnung	Hersteller	Q_{max}thermisch[W]	ΔT max. [°C]	Abmessungen [mm]
CP1.4-127-045	Melcor Corp.	72	75	40x40x3,8
CP1.4-127-06L	Melcor Corp.	51,4	67	40x40x3,8
CP2-127-06L	Melcor Corp.	120	65	40x40x3,3
CP1.4-7-06L	Melcor Corp.	2,8	68	10x10x3,8
TEC1-12706	HB Corp.	50	66	40x40x3,8
TEC1-6308	HB Corp.	37,4	67	40x20x3,8
6L	Marlow Ind.	50	66	40x40x3,9
DT12-4	Marlow Ind.	36	66	30x30x3,3
UT12-4	Marlow Ind.	36	66	30x30x3,3
TB-127-1.4-1.2	Kryotherm Corp.	75	70	40x40x3,5
TB-199-2.0-0.9	Kryotherm Corp.	310	69	62x62x3.2
TECA 980-127	TECA Corp.	83,2	72	15,7x15,7x1,3
9500/127/085B	Ferrotec Corp.	80	72	40x40x4
HM3930	Acetec Co.	16,7	69	30x30x4,7
CP10-127-05	Laird Tech.	34,3	67	30x30x3,2

Quelle: basierend auf [39]

Die Strategie der Hersteller zielt dabei nicht auf spezifische Einsatzbereiche ab, um keine möglichen Marktsegmente auszuschließen. Um jedoch die klaren Vorteile der Technologie gegenüber den Wärmekraftmaschinen wie

- Keine bewegten Teile
- Extrem wartungsarm
- Einfacher Aufbau
- Skalierbarkeit von klein bis groß

nutzbar zu machen bedarf es einer optimalen Einbindung und einem spezifischen Setup unter Berücksichtigung der wesentlichen Einflussfaktoren wie

- optimale Wirkungsgrade bei den vorhandenen Temperaturen
- gegebenenfalls Kaskadierung
- Stromverlauf bei Serienschaltung
- Beachtung Temperaturdifferenzen bei Parallelschaltung
- Nutzung optimaler Arbeitspunkt
- Wärmefluss aus dem Wärmeträgermedium
- thermische Anbindung der thermoelektrischen Komponenten

Die Senkung der spezifischen Systemkosten ist eine wesentliche Zielgröße für die Zukunft, da thermoelektrische Materialien, wie in der nachfolgenden Tabelle gelistet, teilweise noch mit hohen Systemkosten verbunden sind.

Tabelle 4-3: Kostenvergleich konkurrierender Stromerzeugungstechnologien

Anwendungstemperatur	Stromerzeugungstechnologie	Systemkosten [US-$/W]
Niedrig (Th ~ 100 °C)	Geothermie	4,14
	Half-Heusler-Thermoelektrik (Bulk $Zr_{0,25}Hf_{0,25}Ti_{0,5}NiSn_{0,994}Sb_{0,006}$)	125,05
	Thermoelektrik Silikon Nanodraht	104,18
	Thermoelektrik Chalkogenide (Nanobulk $Bi_{0,52}Sb_{1,48}Te_3$)	62,44
Niedrig (Th ~ 250 °C)	ORC (Organic Rankine Cycle)	4,00
	Solarthermisches Kraftwerk	3,60
	PV Zielkosten	
	Thermoelektrik Skutterudite (Bulk $Yb_{0,2}In_{0,2}Co_4Sb_{12}$)	19,02
	Half-Heusler-Thermoelektrik (Bulk $Zr_{0,25}Hf_{0,25}Ti_{0,5}NiSn_{0,994}Sb_{0,006}$)	14,45
	Thermoelektrik Chalkogenide (Nanobulk $Bi_{0,52}Sb_{1,48}Te_3$)	11,92
High (Th ~ 500 °C)	Atomenergie	5,34
	Strom aus Kohle	1,84
	Strom aus Erdgas	0,98
	Thermoelektrik Silizide (Bulk $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$)	5,56
	Thermoelektrik Chalkogenide (Bulk $AgPb_{18}SbTe_{20}$)	5,06
	Half-Heusler-Thermoelektrik (Bulk $Zr_{0,25}Hf_{0,25}Ti_{0,5}NiSn_{0,994}Sb_{0,006}$)	4,48

Quelle: [30]

Die gezeigten Kosten basieren auf Schätzungen, wobei keinerlei Skaleneffekte berücksichtigt sind. Aufgrund des Entwicklungsstadiums sind jedoch auch Fortschritte auf dem Gebiet der automatisierten Montage (z.B. sind traditionell die Lötverbindungen, oder der Zusammenbau der Platten aus isolierendem Keramikmaterial oftmals noch manuell aufgebracht) zu erwarten. Ein häufig diskutiertes Kostenziel für thermoelektrische Generatoren ist 1 US-$/W für ein installiertes System. Dies, zusammen mit einer angenommenen Systemlebenszeit von nur 5 Jahren, Diskontsatz 7 %, Kapazitätsfaktor von 75 % und jährlichen Kosten für Wartung und Betrieb von 20 US¢/W führen zu Stromgestehungskosten von 6,7 US¢/kWh [30] [41]. Diese 5,9 €-cent/kWh ist vergleichbar mit durchschnittlichen Stromgestehungskosten in Österreich.

4.6 Marktpotential Thermionik

Thermoelektrische Anwendungen sind derzeit noch Nischenanwendungen. Dies hat hauptsächlich mit dem geringen Energieumwandlungswirkungsgrad zu tun, vor allem bedingt durch die hohe Wärmeleitfähigkeit des Gitters in Festkörpern. Damit wird Thermoelektrizität derzeit eher für Sensorik als zur Energieumwandlung eingesetzt. Die Verwendung für mobile Kühlsysteme in Form von Peltierelementen nach dem Wärmepumpenprinzip erreichte bereits eine weitere Verbreitung, weil hier der Wirkungsgrad gerade noch ausreichend ist.

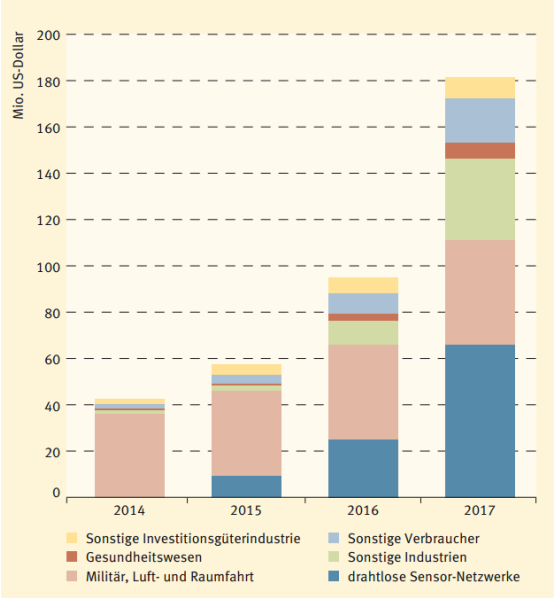


Abbildung 4-51. Prognostizierte Umsätze mit TEG's auf dem Weltmarkt

Quelle: [31]

Analysten prognostizieren zukünftig ein hohes Wachstumspotential für das Segment. Sie glauben, dass TEG-Hersteller 2023 weltweit 875 Millionen Dollar umsetzen werden – ein Anstieg auf das 25-fache gegenüber rund 35-45 Millionen Dollar im vergangenen Jahr. Aufgrund der hohen Kosten ist der Einsatz von thermoelektrischen Generatoren heute vor allem auf militärische und Raumfahrtanwendungen beschränkt [42]. Eine diskutierte zukünftige Zielanwendung von thermoelektrischer Stromerzeugung ist beispielsweise der Betrieb von drahtlosen Sensornetzwerken z.B. in der Gebäudeautomation wobei hier ein Gesamtmarkt von $ 25 Millionen bis zum Jahr 2016 prognostiziert wird [43].

Als derzeit wichtige Marktteilnehmer haben sich z.B. Ferrotec Corporation, Tellurex Corporation, Laird Technologies Inc., RMT Ltd., Marlow Industries, TE Technology Inc., KELK Ltd., Thermion Company, Kryotherm, EVERREDtronics Ltd., Micropelt GmbH, Grün TEG AG, Hallo-Z Technology Inc., Ferrotec Nord Corporation, Align Sourcing-LLC, Alphabet Energy Inc., Xiamen HICOOL Electronics Co. Ltd, Merit Technology Group Co. Ltd., oder Z-MAX Co. Ltd. international profiliert wobei der Markt einer dynamischen Entwicklung unterliegt.

Für den österreichischen F&E-Standort bzw. Markt erscheint vor allem der (dezentrale) Markt von Energieumwandlungsanlagen als interessant. Technologieanwender könnten hier z.B. Heizkesselhersteller sein. Hinsichtlich Heizungstechnologien existiert in Österreich ein bedeutender Markt, sowohl was die Unternehmen betrifft, die jene Technologien entwickeln, herstellen und vertreiben,

als auch die Nachfrage nach ebendiesen Technologien. Vor allem was den Markt für Biomassekessel betrifft, so waren in den letzten Jahren hohe Wachstumsraten zu verzeichnen. Im Jahr 2014 wurden allein auf dem österreichischen Markt 6.266 Pelletskessel, 3.820 typengeprüfte Stückholzkessel, 2.658 Hackschnitzelkessel, sowie 18.402 Herde- bzw. Kaminöfen abgesetzt. Von den heimischen Herstellern profitiert jedoch vorwiegend das nähere Ausland: ca. 75 % der Kessel werden im Ausland vertrieben. Dabei kommen zwei von drei in Deutschland installierten Biomassekesseln aus Österreich, wobei Deutschland und Italien die wichtigsten Exportmärkte darstellen [44]. Durch die Wirtschaftstätigkeit im Biomassekessel- und –ofenmarkt konnte 2014 ein Umsatz von 828 Mio. Euro erwirtschaftet werden, was einen Beschäftigungseffekt von 3.799 Arbeitsplätzen mit sich brachte. In Österreich kann in den nächsten Jahren ein enormes Potential an Treibhausgasemissionsreduktion durch Austausch von bestehenden Heizsystemen (Kessel- und Gerätetausch) bzw. deren Umstellung auf erneuerbare Energieträger freigesetzt werden. Erfolgt beispielsweise die Umsetzung der in [45] evaluierten Maßnahme „Haushaltswärme: Pellets- und Stückholzheizungen für Haushalte“ können bestehende Ölheizungen durch Holz-Pellets-Heizungen im Ausmaß von bis zu 300.000 Stück bis 2020 ersetzt werden. Aktuelle Forschungsanstrengungen bei Biomassekessel fokussieren primär auf die Erweiterung des Lastbereichs und der Modulierfähigkeit, auf der weiteren Reduktion der Emissionen und auf die Optimierung von Systemen hinsichtlich Nutzungsgrad.

Eine Vielzahl an Initiativen arbeitet jedoch auch an der Weiterentwicklung thermoelektrischen Generator bzw. Systeme für die Stromgewinnung:

- Ziel des österreichischen Forschungsprojektes THECLA der TU & Universität Wien ist die Optimierung der thermoelektrischen Leistungsfähigkeit von Typ I-Clathraten (durch eine käfigartige Kristallstruktur entsprechend phonon-glass, electron-crystal (PGEC) Konzept charakterisiert). Durch die gezielte Dotierung bzw. Substitution mit anderen Elementen wird eine Ausgangssubstanz, z.B. Ba8Ga16Ge30, derart verändert, dass sie den Anforderungen möglichst nahe kommt.
- Das Ziel des Projektes TEG2020 ist es, Konzepte und Systeme für thermoelektrische Generatoren (TEG) zur Rekuperation von Verlustwärme aus Verbrennungskraftmaschinen zu entwickeln [46]. BMW oder Ford entwickeln auch in diesem Bereich Bauteile für den Abgasstrang bzw. als Bauteil im Kühler der Abgasrückführung mit einer Leistung von derzeit bis zu 250 Wel. Die thermolektrischen Modele werden hier vom Unternehmen Gentherm geliefert.
- Das EU-FP-7-Projekt InnovTEG verfolgte 2012 bis 2014 das Ziel eine kostengünstige thermoelektrische Technologie für die Solarenergieanwendungen in hohen Leistungsbereichen als integrierte Systeme zu entwickeln.
- NanoCaTe, ebenfalls ein EU-FP-7-Projekt hat die Entwicklung von thermoelektrischen Generatoren auf Basis von nanostrukturierten Kohlenstoffen bzw. den Einsatz der Materialien zur Energiespeicherung in Doppelschichtkondensatoren oder Akkumulatoren zum Inhalt.
- Bei Fraunhofer IWS Dresden wurden Demonstratoren für thermoelektrische Generatoren auf Basis des flexiblen, leitfähigen Polymers PEDOT:PSS[10] gedruckt

[10] (poly(3,4-ethylenedioxythiopene) poly(styrolsulfonate)

- KELK Ltd (Tochterunternehmen von Komatsu Ltd.) teilte 2012 mit, dass es thermoelektrische Generatoren mit einer Leistung von 10 kWel zur Nutzung der überschüssigen Wärme bei einem kontinuierlichen Gießvorgang in einem japanischen Stahlwerk in Betrieb genommen hat.
- Alphabet Energy lizenzierte Patente zu neu entwickelten nanostrukturierten Thermoelektrikmaterialien (basierend auf Tetraedrit) und entwickelt thermoelektrischen Generator für den industriellen Abwärmenutzung insbesondere in der Öl- und Gasindustrie in beachtlichen Leistungsgrößen.

Insbesondere in der Materialforschung wurde eine Vielzahl an möglichen Materialien bzw. Materialklassen hinsichtlich ihrer thermoelektrischen Eigenschaften untersucht bzw. weiterentwickelt. Diese Klassen umfassen Skutterudite, Clathrate, heuslersche Legierungen, oder Oxide, wie Kobaltite und Perowskite [47]. Andere Materialklassen wie Silizide [30] und Tetrahedrite [48] wurden in erster Linie für ihre relativ niedrigen Kosten berücksichtigt. Diese neuen Klassen erfahren derzeit noch begrenzte kommerzielle Nutzung aufgrund der hohen Kosten, der Zuverlässigkeit, Effizienz und offenen Verarbeitungsfragen bzw. –möglichkeiten.

Niedriger Wärmewiderstand in Kombination mit hohen elektrischen Widerstand, die Fähigkeit, hohe Temperaturen und Temperaturwechsel und ZT-Beschränkungen zu überwinden, sind einige der wichtigsten Fragen, die zukünftige Entwicklungsinitiativen angehen müssen. Wenn eine breitere Perspektive der TEGs untersucht wird, ist der Anteil der Materialkosten als derzeit signifikant zu sehen, da dieser im Bereich von 50 % - 80 % der gesamten Systemkosten liegt [30].

Für eine breite Marktdurchdringung sind Demonstrationsvorhaben zur thermoelektrischen (Ab)wärmenutzung essentiell um die notwendigen Lernkurven und Skaleneffekte einzuleiten. Dazu sind auch Fortschritte auf dem Gebiet der automatisierten Fertigung wesentlich, sodass thermoelektrische Generatoren in zuverlässiger und kostengünstiger Weise hergestellt werden können. Dünnschichtmodule bieten eine Alternative zu den Herstellungsverfahren des herkömmlichen Schüttgut, da die p- und n-leitenden Materialien in separaten Wafern (unter Verwendung von Techniken aus Silizium-Mikroelektronik-Fertigung), die dann miteinander verschmolzen sind, zerstäubt werden können.

Die gegenwärtigen thermoelektrischen Technologien ist nicht kosteneffizient, und können daher nur über einen Mehrwert bzw. Sekundärnutzen gegenüber konventionellen Stromerzeugungstechnologien etabliert werden, wie dies z.B. bei der netzunabhängigen Raumheizung, dem drahtlosen Sensornetzwerk zur Gebäudeautomation oder der Strombereitstellung für geographisch abgelegene Anlagen der Öl- und Gasindustrie gegeben sein kann. Beispiele für Anwendungen mit sozioökonomischer Wirkung wären die Verwendung von Thermoelektrik zur Effizienzsteigerung und Emissionsreduktion von Holzöfen mittels thermobetriebenen Ventilatoren für Kochanwendungen in Dritte-Welt-Gebieten [49] deren proof-of-principle bereits von TEG-Herstellern gezeigt wurden [50] [51].

Die technische Realisierung des Thermionik-Prinzips lässt auf Basis des Entwicklungsstadiums nach dem Sondierungsprojekt noch zahlreiche Fragen offen. Der technische Aufbau könnte sich an der Vakuumröhrenkollektor (heat pipe) Technik orientieren. Dabei verwendete Glasröhren werden an der Innenseite hochselektiv beschichtet und der Adsorber aus Aluminium hat gute Eigenschaften für den Wärmetransport zum Wärmerohr bzw. dem durchströmenden Wärmeträgermedium.

5 Ausblick und Empfehlungen

Das gegenständliche Projekt bezieht sich auf eine Technologie, die bereits vor knapp 100 Jahren angeregt wurde. Der Stand des Wissens um Vorgänge beim Elektronenaustritt hat sich seit diesem Zeitpunkt allerdings deutlich verbessert. Nanostrukturierte Oberflächen, spezielle Beschichtungen und besondere Geometrien werden erst durch die nun verfügbare Hochtechnologie ermöglicht. Die Analytik dieser Vorgänge ermöglicht nun ein wesentlich besseres Verständnis, damit kann jetzt der neue Stand des Wissens zur Lösung der bisherigen Problemstellungen dienen. Aber auch der aktuelle Fokus auf Ökologie, hohe geforderte Effizienzen bei der Energieumwandlung sowie niedriger CO_2-Ausstoß bewirken einen verstärkten Zugang zu dieser Technologie. Thermoelektrizität wird daher wesentlich intensiver beforscht. Das prinzipiell sehr geeignete Verfahren der thermoelektrischen Energiewandlung muss allerdings eine deutliche Wirkungsgradsteigerung erfahren. Aus Sicht der Projektergebnisse ist die Vermeidung der phononischen Wärmeleitung der dazu aussichtsreichste Weg und kann den erforderlichen Technologiesprung in relevanten Temperaturbereichen bringen.
Das Projektteam sieht in der Verwendung von state-of-the art Materialien (BaO, LaB_6) welche einerseits den hohen Temperaturen standhalten und andererseits über eine niedrige Austrittsarbeit verfügen eine gute Möglichkeit, den Wirkungsgrad deutlich zu steigern und einen breiten Einsatz bei dezentralen Energiewandlern wie z.B. Heizungen, Gasthermen, Solarkonzentratorsystemen etc. zu ermöglichen. Um jedoch die klaren Vorteile der Technologie gegenüber den Wärmekraftmaschinen wie

- Keine bewegten Teile
- Extrem wartungsarm
- Einfacher Aufbau
- Skalierbarkeit von klein bis groß

nutzbar zu machen bedarf es einer optimalen Einbindung und einem spezifischen Setup unter Berücksichtigung der wesentlichen Einflussfaktoren wie

- optimale Wirkungsgrade bei den vorhandenen Temperaturen
- gegebenenfalls Kaskadierung
- Stromverlauf bei Serienschaltung
- Beachtung Temperaturdifferenzen bei Parallelschaltung
- Nutzung optimaler Arbeitspunkt
- Wärmefluss aus dem Wärmeträgermedium
- thermische Anbindung der thermoelektrischen Komponenten

Die im gegenständlichen Projekt gewählten Ansätze stellen teilweise neue und innovative Möglichkeiten dar, diese Problemstellungen zu lösen, jedoch blieben auch Aufgabenstellungen offen, die in zukünftigen anwendungsorientierten F&E-Aktivitäten in diesem Bereich zu adressieren sind. Durch die Kooperation der Forschungs- und Unternehmenspartner aus dem Bereich der Thermionik, Oberflächentechnik bzw. experimentellen Physik haben sich auch neue Forschungsfragen für zukünftige Projekte entwickelt. Das kürzlich gestartete Forschungsprojekt „ModiSys Power“ verfolgt die Entwicklung und Evaluierung einer leistungsfähigen Mikro-Kraft-Wärmekopplung mit Thermogeneratoren für biomasseverfeuernde Kessel welche mit geringen Anpassungen am Kessel eingebaut bzw. nachgerüstet werden kann.

Thermoelektrizität steht dabei für die verschleißfreie Umwandlung von Wärmeenergie in elektrische Energie ohne bewegte Teile. Als Initiator und Ideengeber arbeitet das Einzelunternehmen te+ e.U. gemeinsam mit den wissenschaftlichen Partnern BIOENERGY 2020+, dem Institut für Experimentalphysik der Johannes Kepler Universität unter Projektleitung des Energieinstitut an der Johannes Kepler Universität an der Konzeption eines energieliefernden bzw. autarken Heizsystems bestehend aus Biomassekessel und thermoelektrischem Generator/Wärmetauscher. Das Projekt läuft bis April 2018 und wird aus Mitteln des Klima- und Energiefonds gefördert (Projektnummer 853688).

6 Literaturverzeichnis

[1] Electricity in the service of man, 3. Ausgabe 1896

[2] E. Altenkirch, Physikalische Zeitschrift, Jahrgang 10, No. 16, S. 560, 1909.

[3] Von Harke - Eigenes Werk, CC BY-SA 3.0, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=11374679

[4] G. J. Snyder and E. S. Toberer, “Complex thermoelectric materials,” Nature Mater. 7, 105–114 (2008)

[5] Heremans, J. P.; Jovovic, V.; Toberer, E. S.; Saramat, A.; Kurosaki, K.; Charoenphakdee, A.; Yamanaka, S.; Snyder, G. J. (2008). "Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States". Science 321 (5888): 554–7. Bibcode:2008Sci...321..554H. doi:10.1126/science.1159725. PMID 18653890

[6] Pei, Yanzhong; Lalonde, Aaron; Iwanaga, Shiho; Snyder, G. Jeffrey (2011). "High thermoelectric figure of merit in heavy hole dominated PbTe". Energy & Environmental Science 4 (6): 2085. doi:10.1039/C0EE00456A

[7] Pei, Yanzhong; Shi, Xiaoya; Lalonde, Aaron; Wang, Heng; Chen, Lidong; Snyder, G. Jeffrey (2011). "Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics". Nature 473 (7345): 66–9. Bibcode:2011Natur.473...66P. doi:10.1038/nature09996. PMID 21544143

[8] Zhao, Li-Dong; Lo, Shih-Han; Zhang, Yongsheng; Sun, Hui; Tan, Gangjian; Uher, Ctirad; Wolverton, C.; Dravid, Vinayak P.; Kanatzidis, Mercouri G. (2014). "Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals". Nature 508 (7496): 373–7. doi:10.1038/nature13184. PMID 24740068

[9] Zhang, H. and Talapin, D. V. (2014), Thermoelectric Tin Selenide: The Beauty of Simplicity. Angew. Chem. Int. Ed., 53: 9126–9127. doi:10.1002/anie.201405683

[10] Rowe, D. M., Shukla, V. S. & Savvides, N. Phonon-scattering at grain-boundaries in heavily dopedfine-grained silicon-germanium alloys. Nature 290, 765–766 (1981)

[11] Vining, C. B., Laskow, W., Hanson, J. O., Vanderbeck, R. R. & Gorsuch, P. D. Thermoelectric properties of pressure-sintered Si0.8Ge0.2 thermoelectric alloys. J. Appl. Phys. 69, 4333–4340 (1991).

[12] Brown, S. R., Kauzlarich, S. M., Gascoin, F. & Snyder, G. J. Yb14MnSb11: New high efficiency thermoelectric material for power generation. Chem. Mater. 18, 1873–1877 (2006)

[13] Dragoman, D.; Dragoman, M. (2007). "Giant thermoelectric effect in graphene". Applied Physics Letters 91 (20): 203116. Bibcode:2007ApPhL..91t3116D. doi:10.1063/1.2814080

[14] Thesis (Sc.D.) Massachusetts Institute of Technology. Dept. of Mechanical Engineering, 1956. Vita. Bibliography: leaf 87

[15] Neuartige Stromversorgungsquellen,Vorlesungen an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich im Wintersemester 1965/1966 Referent: H.G. Plust

[16] G. N. Hatsopoulos and E. P. Gyftopoulos, Thermionic Energy Conversion Volume I: Processes and Devices (MIT Press, Cambridge and London, 1973)

[17] Franz A.M. Koeck, Robert J. Nemanich, Andrada Lazea, Ken Haenen, Thermionic electron emission from low work-function phosphorus doped diamond films, Diamond & Related Materials 18 (2009) 789–791

[18] S. Meir, C. Stephanos, T. H. Geballe, and J. Mannhart, Highly-efficient thermoelectronic conversion of solar energy and heat into electric power, S. Meir, C. Stephanos, T. H. Geballe, and J. Mannhart, Highly-efficient thermoelectronic conversion of solar energy and heat into J. Renewable S J. Renewable Sustainable Energy 5, 043127 (2013); doi: 10.1063/1.4817730

[19] Jared Schwede, Photonenverstärkte thermionische Emission, Europäisches Patent EP 2 335 268 B1, 2009

[20] D.M. Rowe, Thermoelectric Handbook: Macro to Nano, 2006, Kapitel 10.7, ISBN 0-8493-2264-2

[21] ÖNORM M 7140: Betriebswirtschaftliche Vergleichsrechnung für Energiesysteme nach der erweiterten Annuitätenmethode - Begriffsbestimmungen, Rechenverfahren.

[22] VDI 6025: Betriebswirtschaftliche Berechnungen für Investitionsgüter und Anlagen.

[23] Saul Dushman

[24] Umweltbundesamt (2013): Beitrag von Fernwärme, Fernkälte und Erdgas zu energie- und umweltpolitischen Zielen, Studie im Auftrag des Fachverbands der Gas- und Wärmeversorgungsunternehmungen, Wien 2013.

[25] Statistik Austria (2013): Strom- und Gastagebuch 2012, Strom- und Gaseinsatz sowie Energieeffizienz österreichischer Haushalte, Auswertung Gerätebestand und –einsatz, Wien 2013.

[26] VDI 3807: Verbrauchskennwerte für Gebäude.

[27] Ebert, M., Bohnenschäfer, W. (2008): Vollkostenvergleich Heizsysteme, Informationen für Verbraucher vom IE Leipzig, Leipzig.

[28] IER (2013): Dokumentation Heizkostenvergleich, URL: http://www.ier.uni-stuttgart.de/linksdaten/heizkostenvergleich/IER-Heizkostenvergleich_Dokumentation.pdf (accessed 25.1.2016).

[29] Uni Marburg (2016): Preise für Chemikalien, URL: https://www.uni-marburg.de/fb15/infrastruktur/dienste/preisechemikalien.pdf (accessed 10.2.2016).

[30] LeBlanc, S. et al. (2014): Material and manufacturing cost considerations for thermoelectrics, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 32, pp. 313–327.

[31] Thermoelektrik: Strom aus Abwärme, BINE-Themeninfo I/2016 http://www.bine.info/publikationen/themeninfos/publikation/thermoelektrik-strom-aus-abwaerme/

[32] Festo (2016): Grundlagen der Vakuumtechnik, Kurzübersicht, URL: https://www.festo.com/net/SupportPortal/Files/9916/Grundlagen_Vakuumtechnik.pdf (accessed 21.1.2016).

[33] SWWEB (2016): Hochdruck- und Hochtemperatur- Dichtungs- und Isoliertechnik, URL: http://www.swweb.de/files/s+w_industrietechnik_2008-2009_04_dichtungstechnik.pdf (accessed 28.1.2016).

[34] Dames, C. (2016): Cost optimization of thermoelectric materials for power generation: The case for ZT at (almost) any cost, Scripta Materialia, Vol. 111, pp. 16-22.

[35] Propellets (2015): Pelletspreise, URL: http://www.propellets.at/de/pelletpreise/ (accessed 14.11.2015).

[36] PV Austria (2015): Strom verkaufen: PVA-Plattform für Überschuss-Einspeiser, URL: http://www.pvaustria.at/strom-verkaufen/ (accessed 3.11.2015).

[37] Junginger M., van Sark W., Faaij A.: Technological learning In the Energy Sector – Lessons for Policy, Industry and Science, Edward Elgar Publishing, 2010.

[38] Schoots K, Ferioli F, Kramer G J, van der Zwaan B C C. Learning curves for hydrogen production technology: An assessment of observed cost reductions. International Journal of Hydrogen Energy Vol 33 / 11: 2630-2645, 2008.

[39] Zhao, D., Tan, G. (2014) A review of thermoelectric cooling: Materials, modeling and applications, Applied Thermal Engineering vol. 66, pp. 15-24.

[40] Schoots K, Ferioli F, Kramer G J, van der Zwaan B C C. Learning curves for hydrogen production technology: An assessment of observed cost reductions. International Journal of Hydrogen Energy Vol 33 / 11: 2630-2645, 2008.

[41] U.S. Department of Energy (DOE) (2014). Manufacturing Opportunities for Low-Cost Thermo-electric Modules.

[42] Das, R. (2013). “The Rise of Thermoelectrics.” Energy Harvesting Journal. Posted October 24, 2013; retrieved June 29, 2015, from: http://www. energyharvestingjournal.com/articles/5925/the-rise-of-thermoelectrics.

[43] Zervos, H. (2014). “Thermoelectric Energy Harvesting 2014–2024: Devices, Applications, Opportunities.” IDTechEx. Retrieved November 10, 2014, from: http://www.idtechex.com/research/reports/thermoelectric-energy-harvesting-2014-2024-devices-applicationsopportunities-000392.asp.

[44] Biermayr et al. (2014): Innovative Energietechnologien in Österreich, Marktentwicklung 2013. Wien, 2014.

[45] IHS (2010): Mehr und qualitätsvollere Green Jobs? Institut für Höhere Studien und wissenschaftliche Forschung, Studie im Auftrag von BMASK, Wien

[46] http://www.teg2020.com/de/projekt/

[47] Tian, Z.; Lee, S.; Chen, G. “Heat Transfer in Thermoelectric Materials and Devices.” Journal of Heat Transfer, 135(6), 2013; p. 061605. doi:10.1115/1.4023585

[48] Lu, X.; Morelli, D. T. “Natural Mineral Tetrahedrite as a Direct Source of Thermoelectric Materials.” Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP, 15(16), 2013; pp. 5762–5766. doi:10.1039/c3cp50920f

[49] Patyk, A. “Thermoelectrics: Impacts on the Environment and Sustainability.” Journal of Electronic Materials, 39(9), 2009; pp. 2023-2028. doi:10.1007/s11664-009-1013-y

[50] Bass, J. C.; Thelin, J. (2001). “Development of a Self-Powered Pellet Stove.” Hi-Z Technical Papers. Retrieved January 6, 2015, from: http://www. hi-z.com/uploads/2/3/0/9/23090410/7._dev_of_self-powered_pellet_stove.pdf

[51] World Health Organization, “Household Air Pollution and Health”, Fact Sheet #292, March 2014. http://www.who.int/mediacentre/factsheets/ fs292/en/

[52] Heckmann et al. (2010): Bestimmung von Jahresnutzungsgrad und Emissionsfaktoren von Biomasse-Kleinfeuerungen am Prüfstand, Endbericht, Wieselburg 2010.

[53] BINE (2016): BHKW mit Mikrogasturbinen, URL: http://www.bine.info/publikationen/basisenergie/publikation/kraft-und-waerme-koppeln/bhkw-mit-mikrogasturbinen/ (accessed 27.3.2016).

[54] BHKW-Infothek (2016): Produktinformationen, URL: http://www.bhkw-infothek.de/nachrichten/22418/2015-03-23-ish15-preisrutsch-der-viessmann-brennstoffzelle-vitovalor-300-p-und-markteinfuehrung-der-hexis-galileo-1000-n/ (accessed 27.3.2016).

[55] ASUE (2015): BHKW-Kenndaten 2014/2015, Module, Anbieter, Kosten. Arbeitsgemeinschaft für sparsamen und umweltfreundlichen Energieverbrauch e.V., Berlin 2014.

[56] BHKW-Prinz (2016a): Produktinformationen, URL: http://www.bhkw-prinz.de/okofen-pellematic-smart_e-holzpellet-bhwk/2789 (accessed 25.1.2016).

[57] Ulland, H. (2011): Entwicklung von neuartigen thermoelektrischen Generatoren und ihr Einsatz in thermischen Solaranlagen. Dissertation an der Universität Duisburg-Essen.

[58] BHKW-Prinz (2016b): Produktinformationen, URL: http://www.bhkw-prinz.de/e-quad-power-systems-gmbh-mikrogasturbine-bhkw/1341 (accessed 23.1.2016).

[59] Energieinstitut (2012): Klima- und Energie-Modellregionen HansBergLand. Endbericht, B068981.

[60] BHKW-Prinz (2016c): Produktinformationen, URL: http://www.bhkw-prinz.de/whispergen-mikro-bhkw-mit-stirlingmotor/10 (accessed 25.1.2016).

[61] AK OÖ (2015): Richtig rechnen, http://media.arbeiterkammer.at/ooe/konsument/preisvergleiche/KI_2015_PV_Heizkosten.pdf (accessed 24.2.2016).

[62] Bio-Wasserstoff (2016): Energiekosten am Standort D, URL: http://www.bio-wasserstoff.de/h2/Energiekosten/energiekosten.html (accessed 23.2.2016).

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3-1. Darstellungen früher thermoelektrischer Generatoren 7
Abbildung 3-2. Typische Spannungswerte von metallischen Thermoelementen 9
Abbildung 3-3. Schematische Darstellung der Aufbauten....14
Abbildung 4-1. Spannungskennlinie bei Belastung des Festkörper – Thermoelementes....18
Abbildung 4-2. Vergleich der der Besetzungswahrscheinlichkeiten von Elektronen abhängig von der Energie relativ zum Fermi-Niveau für 900 K (rot) und 300 K (blau) 19
Abbildung 4-3. Darstellung der Elektronenmenge, die bei gegebenen T und einer Austrittsarbeit von 1eV austreten können. 21
Abbildung 4-4. Berechnung von U/I – Kennlinien sowie Leistungswerte für drei ausgewählte Materialien 23
Abbildung 4-5. Darstellung der U/I – Kennlinie bei BaO – Emitter bei 900 °C und einem Kollektor auf 600 °C....25
Abbildung 4-6. Vereinfachte Darstellung der Potentialbarriere 25
Abbildung 4-7. Optimaler Potentialverlauf trotz Barriere....26
Abbildung 4-8. Realer Verlauf bei Barriere an einer Elektronenröhre mit Angabe des Maximum Power Points (MPP)....27
Abbildung 4-9. Realer Verlauf der Barriere am Beispiel einer Elektronenröhre bei 100 µA 27
Abbildung 4-10. Aufnahme der geöffneten Vakuumkammer 28
Abbildung 4-11. Aufnahme der Manipulatorflansches von außen....29
Abbildung 4-12. Aufnahme der Pyrometermessung durch das Quarzfenster 30
Abbildung 4-13. 3D Konstruktionsdarstellung des Probenhalters....30
Abbildung 4-14. Aufnahme der unteren Probenhalters mit Probe....31
Abbildung 4-15. Aufnahmen von Schäden an der Heizplatte durch Überhitzung....32
Abbildung 4-16. Aufnahme des Temperaturverlaufes der Probe mit einer Wärmebildkamera 33
Abbildung 4-17. Aufnahmen der Experimente mit der LaB_6 Tablette....34
Abbildung 4-18. Emissionsstrom von LaB_6 mit unterschiedlichen Absaugspannungen und Temperaturen 34
Abbildung 4-19. Aufnahme des experimentellen Aufbaues mit dem BaO - Emitter 35
Abbildung 4-20. Arrhenius-Plot von BaO zu LaB6....36
Abbildung 4-21. Arrhenius-Plot von LaB6 zu LaB6 bei Saphirdistanzierung von 0,25mm 37
Abbildung 4-22. Aufnahmen der Fixdistanzierung durch Saphirelemente 38
Abbildung 4-23. Emissionsstrom bei konstanter Kollektortemperatur....39
Abbildung 4-24. Spannung/Strom Diagramm bei Fixdistanzierung LaB6 40
Abbildung 4-25. Aufnahme des Manipulators mit Stabmagnet....41
Abbildung 4-26. Spannung/Strom Diagramm bei Fixdistanzierung LaB6 42
Abbildung 4-27. Aufheizkurven und Abkühlkurven in beide Richtungen....42
Abbildung 4-28. Simulationsergebnisse für das Magnetfeld (Schnittdarstellung)....43
Abbildung 4-29. Arrhenius-Plot der Messung mit deutlichem Anstieg des Emissionsstromes 44

Abbildung 4-30. 3D Modell des simulierten Objektes 45
Abbildung 4-31. Simulative Momentaufnahme der Elektronenemission bei 1.500K 46
Abbildung 4-32. Momentaufnahme der Elektronenemission mit und ohne Blende 47
Abbildung 4-33. Analyse der Spannungsabhängigkeit der Elektronenemission 47
Abbildung 4-34. Time of flight der emittierten Elektronen bei unterschiedlichen Feldern 48
Abbildung 4-35. Simulation plane Oberflächen für Emitter und Kollektor....49
Abbildung 4-36. Simulation strukturierte Oberfläche für Emitter, plane Oberfläche bei Kollektor....49
Abbildung 4-37. Umfang der techno-ökonomischen Bewertung des TE-Systems. 52
Abbildung 4-38. Schematischer Aufbau einer in einem Pelletskessel integrierten thermoelektrischen Energieumwandlung über das Vakuum. 54
Abbildung 4-39. Darstellung der Kostenanteile an Gesamtmodulkosten am Bsp. BaO zu BaO. 56
Abbildung 4-40. Installierte Leistungen der untersuchten Benchmarksysteme bei 1.600 h/a....57
Abbildung 4-41. Jahresgesamtkosten für Wärmebereitstellung der untersuchten Benchmarksysteme bei 1.600 h/a. 58
Abbildung 4-42. Jahresgesamtkosten für Wärmebereitstellung der untersuchten Benchmarksysteme bei 4.000 h/a. 59
Abbildung 4-43. Jahresgesamtkosten für Wärme- und Strombereitstellung der untersuchten Benchmarksysteme bei 1.600 h/a. 60
Abbildung 4-44. Jahresgesamtkosten für Wärme- und Strombereitstellung der untersuchten Benchmarksysteme bei 4.000 h/a. 61
Abbildung 4-45. Jahresgesamtkosten für Wärmebereitstellung durch Pelletskessel+Thermionik, mit und ohne Lernrate bei 1.600 h/a. 62
Abbildung 4-46. Jahresgesamtkosten für Wärme- und Strombereitstellung durch Pelletskessel+Thermionik, mit und ohne Lernrate bei 1.600 h/a. 62
Abbildung 4-47. Strom- und Wärmegestehungskosten der untersuchten Benchmarksysteme, wärmegeführt, 1.600 bis 4.000 h/a Volllaststunden. 63
Abbildung 4-48. Stromgestehungskosten der untersuchten Benchmarksysteme, wärmegeführt, 1.600 bis 4.000 h/a Volllaststunden....64
Abbildung 4-49. Wärmegestehungskosten der untersuchten Benchmarksysteme, wärmegeführt, 1.600 bis 4.000 h/a Volllaststunden....65
Abbildung 4-50. Beispiele für historische Analysen zu TL. 67
Abbildung 4-51. Prognostizierte Umsätze mit TEG's auf dem Weltmarkt 71
Abbildung 9-1. Thermischer Jahresnutzungsgrad von Blockheizkraftwerken. 83
Abbildung 9-2. Elektrischer Jahresnutzungsgrad von Blockheizkraftwerken. 84
Abbildung 9-3. Spezifische Modulkosten von Blockheizkraftwerken....85
Abbildung 9-4. Instandhaltungskosten von Blockheizkraftwerken. 86

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1: Relevante thermoelektrische Materialkombinationen für die technoökonomische Bewertung 55
Tabelle 4-2: Daten einiger ausgewählter Thermoelektrischer Module 69
Tabelle 4-3: Kostenvergleich konkurrierender Stromerzeugungstechnologien 70

9 Anhang

9.1 Technoökonomische Bewertung und Benchmarking

9.1.1 Referenzsysteme

Jahresnutzungsgrad thermische Energieerzeugung

Für den Pelletskessel wird gemäß [52] ein thermischer Jahresnutzungsgrad von 82,8 % angewendet, während für die Mikrogasturbine 52 % [53], die Brennstoffzelle 53 % [54] und die BHKW-Systeme je nach Systemgröße und Technologie zwischen 53,2 % und 65,6 % (siehe nachfolgende Abbildung) herangezogen wurden.

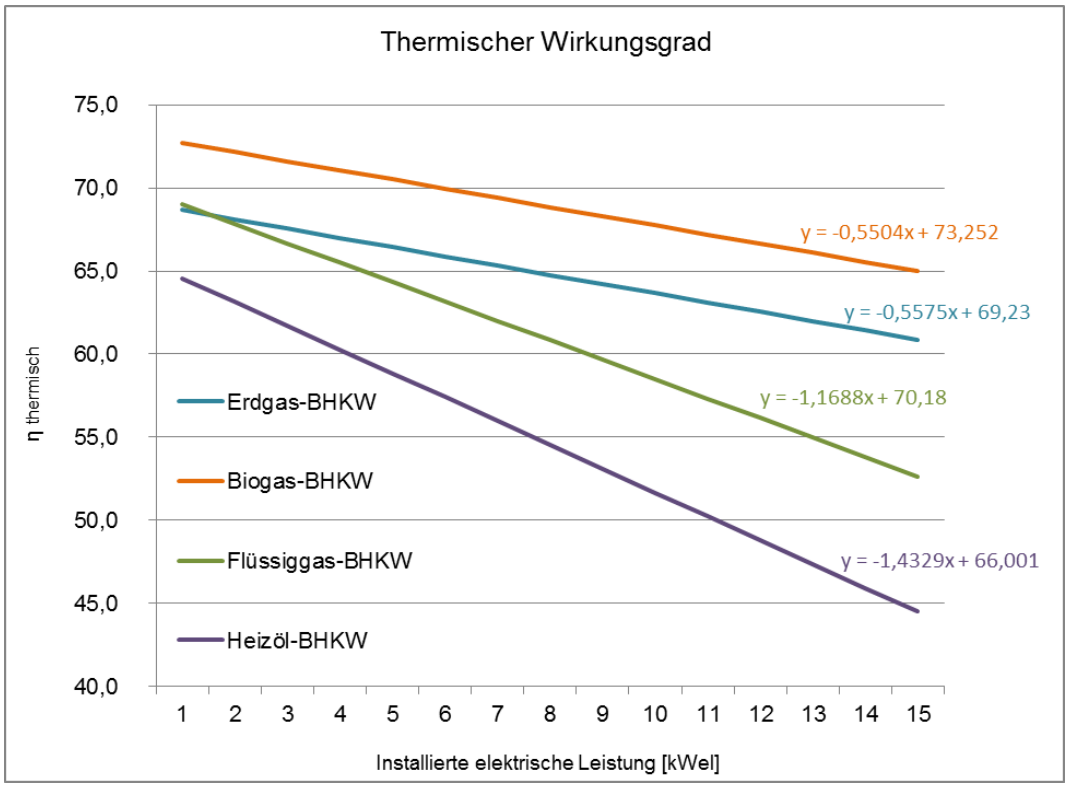


Abbildung 9-1. Thermischer Jahresnutzungsgrad von Blockheizkraftwerken.

Quelle: Eigene Darstellung gemäß [55]

Jahresnutzungsgrad elektrische Energieerzeugung

Während für die Mikrogasturbine 28 % [53], für die Brennstoffzelle 37 % [54] und den Stirlingmotor 6,4 % [56] als elektrischer Jahresnutzungsgrad herangezogen werden, liegen diese für die BHKW-Systeme im Bereich zwischen 26,6 % und 29,9 %, wie in der nachfolgenden Abbildung zu sehen ist.

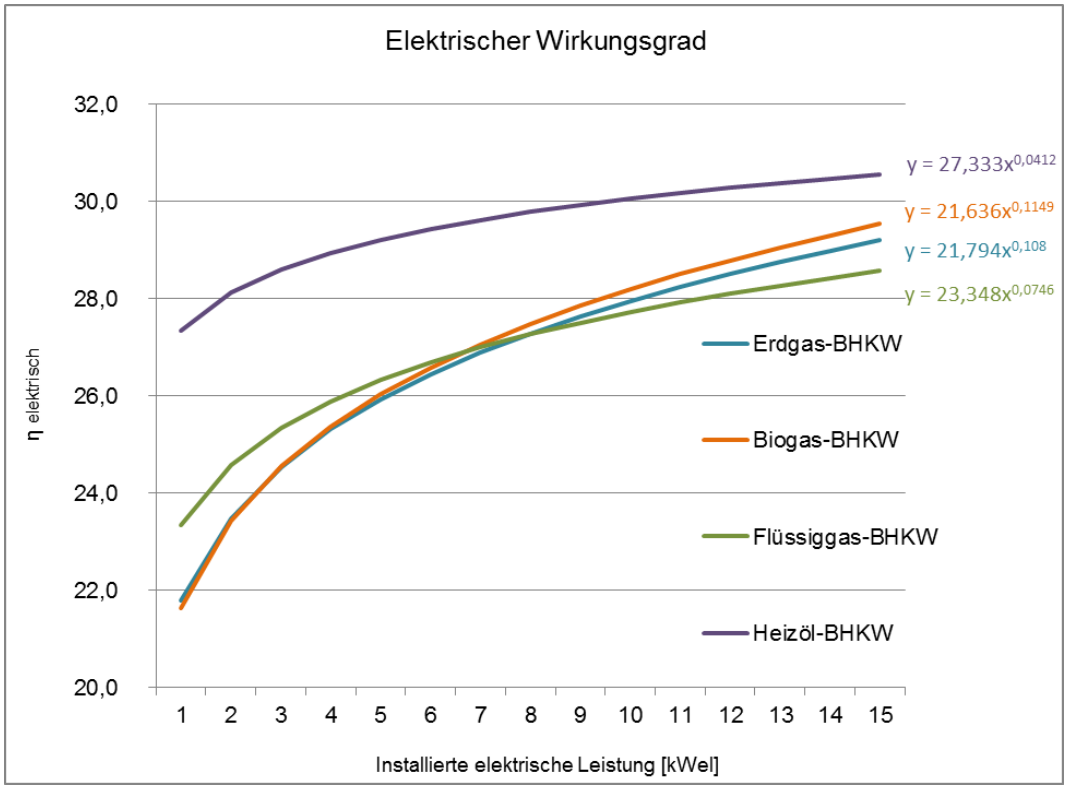


Abbildung 9-2. Elektrischer Jahresnutzungsgrad von Blockheizkraftwerken.

Quelle: Eigene Darstellung gemäß [55]

Im Falle der Technologiekonfiguration Pelletskessel+Thermoelektrischer Generator wird schließlich ein Jahresnutzungsgrad von 5 % [57] herangezogen, wobei hier die elektrische Ausgangsleistung des Generators auf den lokalen Wärmestrom (vor dem Wärmetaucher des Pelletskessels) bezogen wird. Bezogen auf den Brennstoffeinsatz für die Befeuerung des Pelletskessels ergibt sich ein Wirkungsgrad von 4,1 %.

Kapitalgebundene Kosten

Gemäß [24] liegen die spezifischen Investitionskosten (inkl. Transport und Installation) für einen Standard-Pelletskessel bei 740 EUR/kW Nennwärmeleistung, während für die Mikrogasturbine 1.040 EUR [58], für die Brennstoffzelle 2.340 EUR [59] [60] und dem Pelletskessel inkl. Stirling 1.400 EUR [60] je kW Nennwärmeleistung angesetzt wurden. Für die BHKW-Systeme sowie die Mikrogasturbine wurden dabei gemäß [55] Zusatzkosten von 50 % für die Installation des Moduls berücksichtigt.

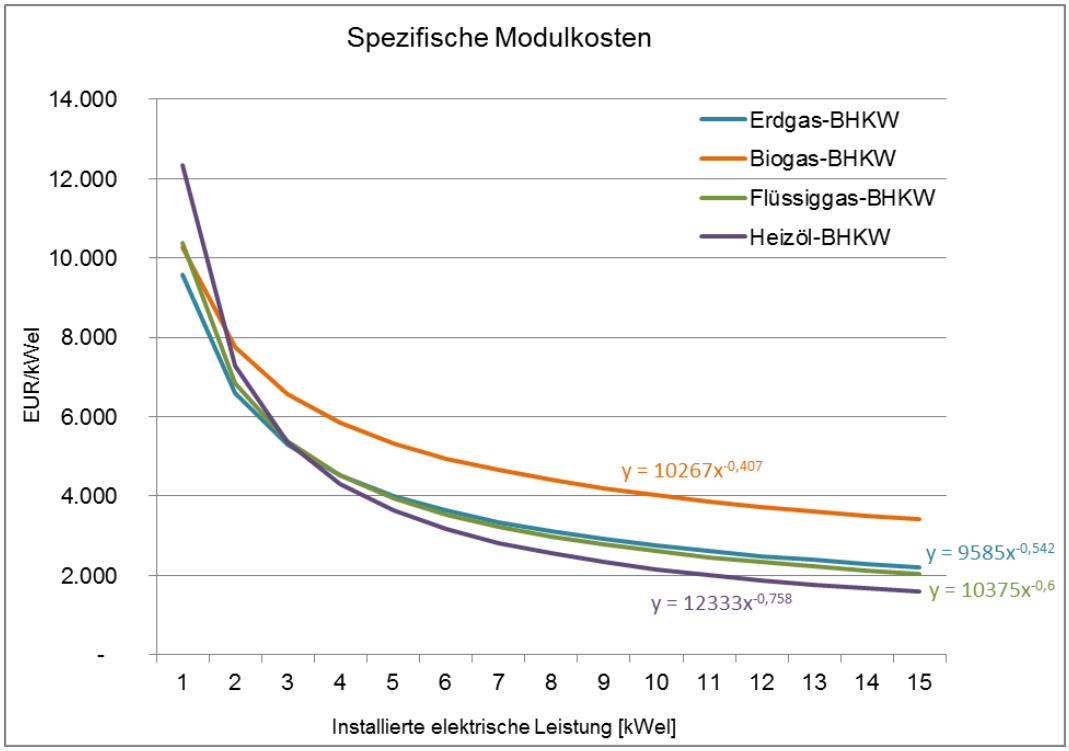


Abbildung 9-3. Spezifische Modulkosten von Blockheizkraftwerken.

Quelle: Eigene Darstellung gemäß [55]

Zu Quantifizierung der Kosten des thermoelektrischen Generators wurde eine umfassende Literaturrecherche durchgeführt sowie Herstellerangaben herangezogen, auf Basis dessen eine Bandbreite zwischen 5,0 und 54,2 EUR/W_{el} [30] [34] [57] (ohne Wärmetauscher- bzw. Integrationskosten) ermittelt wurde. Für weiterführende Berechnung wurde ein Mittelwert von 27,2 EUR/Wel verwendet sowie ein typischer Aufschlag von 50 % für die Systemintegration (siehe Kapitel 4.3.3), sodass sich für den Pelletskessel mit thermoelektrischem Generator ein Gesamtinvest von 2.430 EUR/kW_{th} ergab.

<u>Verbrauchsgebundene Kosten</u>

Als Kosten für Wartung und Instandhaltung wurden gemäß [24] 1,2 Cent/kWh Nutzwärme für Pelletkesselbasierte Systeme und gemäß *Energieinstitut (2012)* für die Mikrogasturbine 1,3 Cent und für die Brennstoffzelle 2,2, Cent/kWh_{th} angesetzt. Wie in folgender Grafik dargestellt belaufen sich die verbrauchgebundenen Kosten für die untersuchten BHKW-Systeme auf 1,9 bis 3, 0 Cent/kW_{th} bzw. auf 4,6 bis 7,4 Cent/kW_{el}.

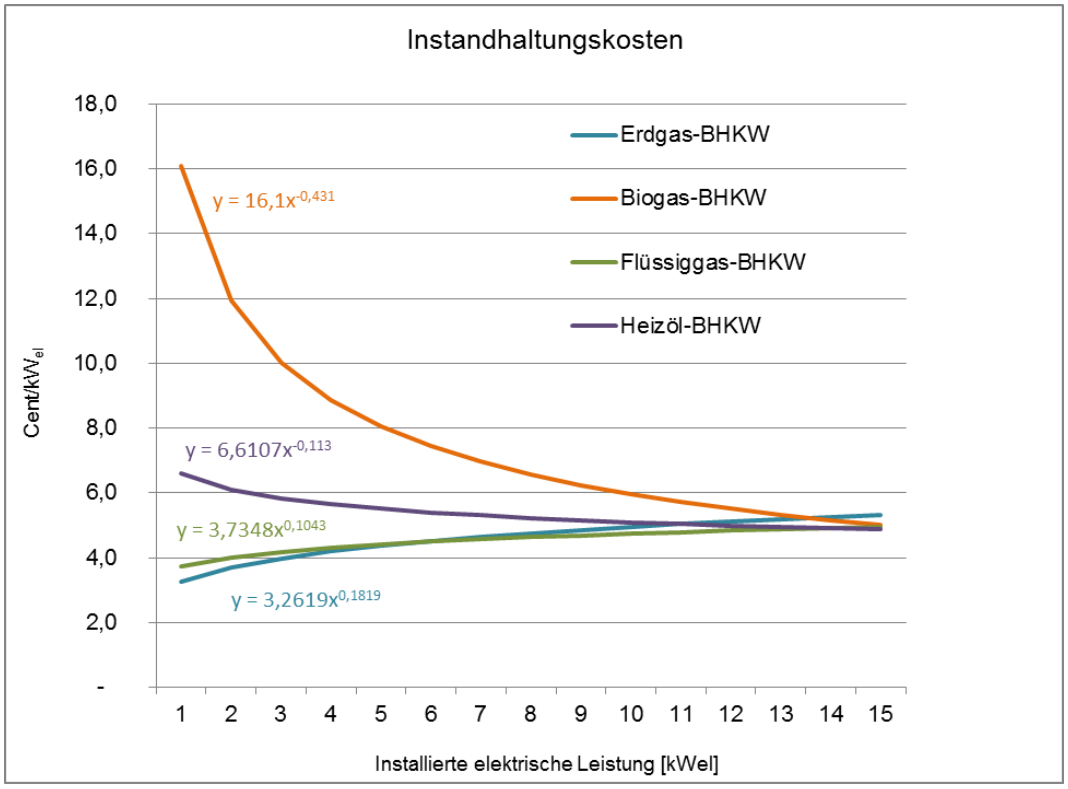


Abbildung 9-4. Instandhaltungskosten von Blockheizkraftwerken.

Quelle: Eigene Darstellung gemäß [55]

Anmerkung: Für Biogas-BHKW standen ausschließlich Daten zwischen 10 und 100 kW_{el} zur Verfügung, sodass diese Kostenfunktion für den Leistungsbereich zwischen 1 bis 10 kW_{el} übernommen wurde.

Betriebsgebundene Kosten

Für jene Heiztechnologien bzw. KWK-Systeme mit Pellets als Brennstoff wurden 4,7 Cent/kWh [35] Brennstoff als betriebsgebundene Kosten angewendet. Für Erdgas bzw. Biogas ergeben sich gemäß Tarifkalkulator der E-Control 7,3 Cent/kWh (Stand Oktober 2015), während gemäß [61] für Flüssiggas 9,4 Cent und für Heizöl 9,5 Cent/kWh sowie für Wasserstoff 5,0 Cent/kWh [62] angesetzt wurden.

10 Kontaktdaten

Antragsteller:	Energieinstitut an der Johannes Kepler Universität Linz
Kontakt:	Dipl.Ing. (FH) Johannes Lindorfer
Telefon:	+43 732 2468 5653
e-mail:	lindorfer@energieinstitut-linz.at
Adresse:	Altenberger Strasse 69, 4040 Linz
Ideengeber & Unternehmenspartner:	te+ e.U.
Kontakt:	Dipl.Ing.(FH) Michael Schneiderbauer
Telefon:	+43 7230 20614
e-mail:	michael@teplus.at
Adresse:	Quellenweg 33, 4203 Altenberg
Wissenschaftlicher Partner:	Institut für Experimentalphysik, Johannes Kepler Universität
Kontakt:	Dr. Michael Hohage
Telefon:	+43 732 2468 5334
e-mail:	michael.hohage@jku.at
Adresse:	Altenberger Strasse 69, 4040 Linz