

Ontwikkeling van cermetelektroden voor thermionische energie omzetting

Citation for published version (APA):

Metselaar, R. (1985). Ontwikkeling van cermetelektroden voor thermionische energie omzetting. *KGK, Tijdschrift voor Klei, Glas en Keramiek*, 5(3), 60-62.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1985

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

Ontwikkeling van cermetelectroden voor thermionische energieomzetting.

R. Metselaar

Laboratorium voor Fysische Chemie, Technische Hogeschool Eindhoven
Postbus 513, 5600 MB Eindhoven.

Thermionische emissie biedt de mogelijkheid warmte direkt om te zetten in elektriciteit. Toepassing van thermionische energie-omzetters in industriële branders blijkt zeer aantrekkelijk. Voor realisatie is echter materiaalontwikkeling nodig. De auteur geeft een overzicht van lopend onderzoek aan TH Eindhoven.

Thermionic emission offers a possibility of directly converting heat into electricity. Application of thermionic energy-converters in industrial burners looks very attractive. For realisation materials development is necessary. The author gives a survey of current investigations at the Eindhoven University of Technology.

Bij thermionische energieomzetting wordt warmte direkt omgezet in elektriciteit. In zijn eenvoudigste vorm bestaat een thermionische energie omzetter (TEO) uit een vacuümbuis met daarin twee elektroden. De emitter heeft een hoge temperatuur, meestal 1200-1400°C, de collector wordt op een relatief lage temperatuur gehouden, bijv. 600°C. Een TEO is een gelijkstroombron met een lage spanning van ca. 1 Volt, maar met een hoge stroomdichtheid van ca. 5 A/cm² electrode-oppervlak. Reeds in 1883 ontdekte Edison dat een materiaal bij voldoende hoge temperatuur elektronen gaat uitzenden. Verdere experimenten leidden in 1904 tot de uitvinding van de gelijkrichter diode door Fleming. Het idee elektronenemissie toe te passen voor energieomzetting werd in 1915 door Schlichter geopperd, maar eerst in de vijftiger jaren werd dit idee verder uitgewerkt. Dit hing samen met het begin van het ruimtevaartonderzoek. De combinatie van een TEO met een kernreactor als warmtebron leek in die tijd zeer aantrekkelijk. Vooral in de Sovjet-Unie is dit idee verder uitgewerkt. Door de afgenomen belangstelling voor kernreactoren is ook het onderzoek aan TEO's minder intensief geworden. De realisatie wordt voornamelijk bepaald door de ontwikkeling van geschikte hoge-temperatuurmaterialen.

In dit artikel wordt een overzicht gegeven van het onderzoek dat in Eindhoven wordt verricht in de werkgroep Hoge Temperatuur Materialen (HOTEMA) aan cermetelectroden voor TEO's.

Principe van thermionische energieomzetting

Door de hoge temperatuur gaat het emitter materiaal elektronen uitzenden, die door de collector worden opgevangen. Hierdoor ontstaat een potentiaal verschil tussen emitter en collector, dat uitwendig kan worden belast. Niet alle uitgezonden elektronen kunnen de collector bereiken: er ontstaat een elektronenwolk, die uitgezonden elektronen weer terugduwt naar het emitteroppervlak. Dit effect, het ruimteladingseffect, is er de oorzaak van dat een vacuum-TEO alleen werkt als de ruimte tussen de elektroden kleiner is dan 5 μm . Zo'n korte afstand levert in de praktijk problemen op omdat de emitter door zijn hoge temperatuur gaat vervormen, waardoor kortsluiting ontstaat. Dit probleem kan worden ondervangen door cesiumdamp tussen de elektroden aan te brengen, zie fig. 1. Aangezien cesium een lage ionisa-

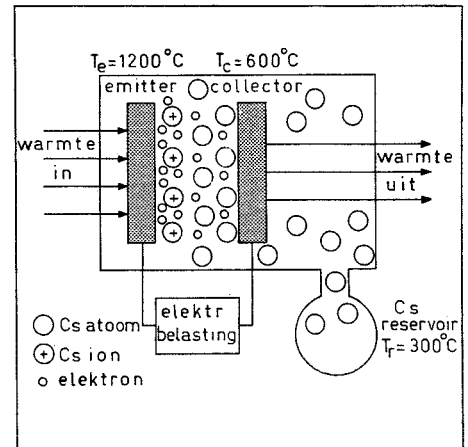


Fig. 1. Schets van een thermionische energie omzetter.

tiepotentiaal heeft, zal het bij het emitteroppervlak gedeeltelijk ioniseren. De positieve ionen van het gevormde cesiumplasma neutraliseren nu het ruimteladingseffect, met als gevolg dat de electrodeafstand tot 1 à 2 mm kan worden vergroot zonder de werking van de TEO nadelig te beïnvloeden. Het enige nadeel van de cesiumdamp is dat de inwendige weerstand van de TEO groter wordt. De dampdruk van cesium wordt ingesteld d.m.v. de temperatuur van het cesiumreservoir.

De belangrijkste eisen die men aan de electrodematerialen stelt zijn: goede elektrische en thermische geleidbaarheid, lage uittreepotentiaal, lage verdampingssnelheid en een goede cesiumresistentie bij hoge temperatuur. In praktijk gebruikt men als emitters voornamelijk refractaire metalen zoals wolfram, molybdeen of rhenium. Als collector materiaal gebruikt men metalen zoals nikkel, molybdeen of niobium. Metalen zoals W en Mo hebben in vacuum een uittreepotentiaal van ca. 4,6 eV. Dit is te hoog voor een emitter die bij 1200 °C gebruikt moet worden. Onder invloed van Cs daalt echter de uittreepotentiaal tot een waarde van 2,5 eV. Een nog verdere daling treedt op bij de collector, waar de temperatuur veel lager is (ca. 600°C).

Wanneer naast cesium ook nog een kleine hoeveelheid zuurstof aanwezig is, kan de uittreepotentiaal bij de collector dalen tot 1,4 eV. Het verschil in uittreepotentiaal tussen emitter en collector komt beschikbaar als klemspanning van de omzetter. Alle spanningsverliezen (bijvoorbeeld in het Cs plasma en in de bedrading) moeten we hierop in mindering brengen. Het huidige rendement van een TEO met een emittertempera-

tuur van 1200°C en een collector temperatuur van 500°C is ongeveer 15%, d.w.z. ongeveer 15% van de ingebrachte warmte wordt omgezet in electriciteit. Doel van ons onderzoek is het ontwikkelen van een nieuw emitter materiaal waardoor dit rendement kan worden verbeterd. Daarbij is gekozen voor een emitter van Mo of W bedekt met een cermet d.w.z. een materiaal bestaand uit een keramische en een metaalfase. De metallische fase in onze cermets is Mo of W, de keramische fase bestaat uit een mengkristal $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

Electrodenonderzoek

De metallische fase verzorgt de electronenemissie. De keramische fase levert zuurstof waardoor in combinatie met cesium de uittreepotentiaal verlaagd wordt. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ mengkristallen hebben echter een laag geleidingsvermogen. Het is bekend dat de weerstand van een cermet abrupt afneemt wanneer de metaalconcentratie een kritische grens V_c overschrijdt. We hebben dit geverifieerd voor het systeem $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$. De resultaten zijn weergegeven in fig. 2.

Omdat alleen het oppervlak van de emitter van belang is voor de electronenemissie, kunnen we ook werken met cermet coatings. We zijn er nu in geslaagd cermet coatings te maken met een eutectische morfologie.

pervlak. Van boven af gezien ziet deze structuur eruit als in fig. 3. De diameter van deze naaldjes is ca. 0.1 μm . Door de verhoogde veldsterkte ter plaatse van de naaldpunten wordt een verhoogde electronenemissie verwacht. Dit veldemissie

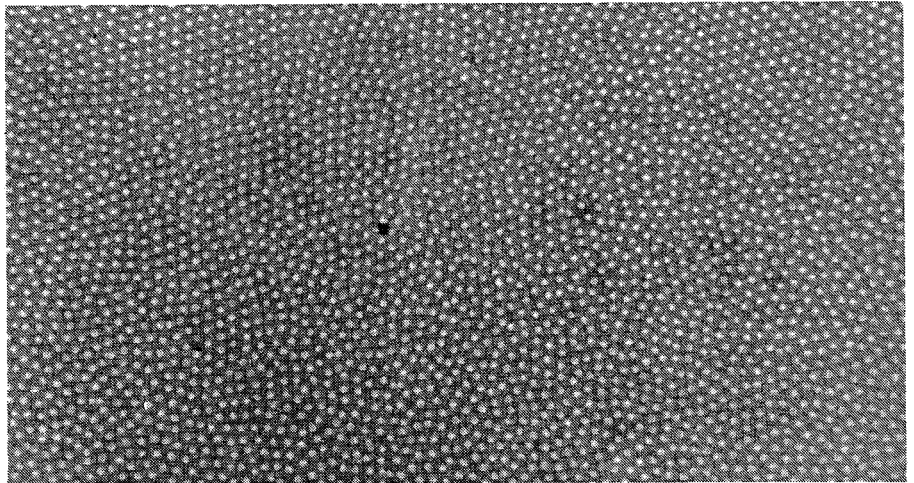


Fig. 3. Cermet met eutectische morfologie, Mo naaldjes in een keramische matrix (vergroting 2000x)

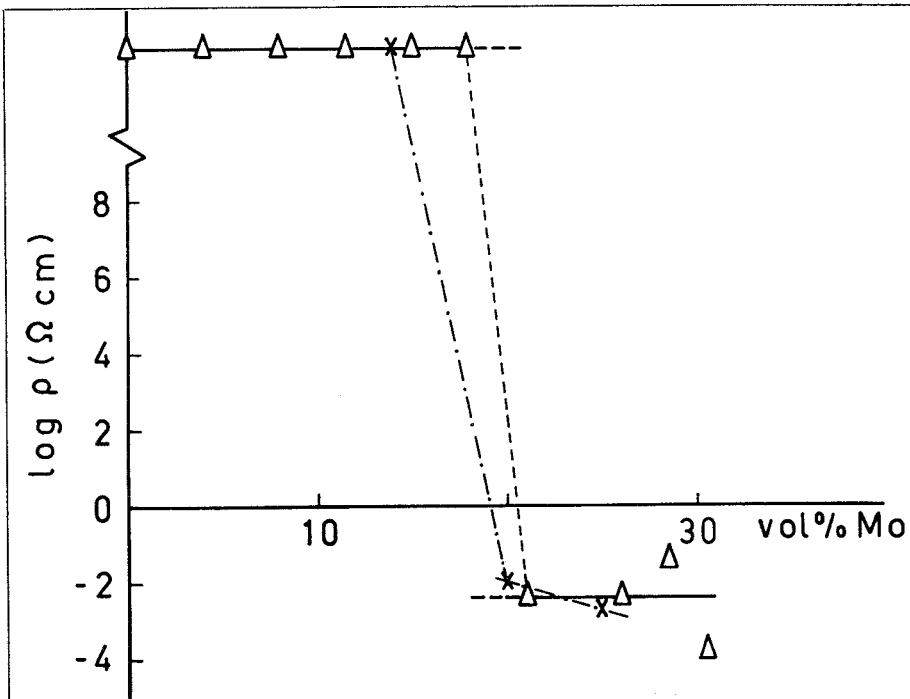


Fig. 2. Elektrische weerstand van een $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ cermet als functie van de Mo concentratie

We zien uit die figuur dat V_c bij 15-20 vol% Mo ligt. Dit is in overeenstemming met literatuurresultaten voor andere cermets.

Dit betekent dat er een structuur ontstaat van dunne metaalnaaldjes ingebed in de keramische matrix. Deze naaldjes zijn geleidend met het metaalsubstraat verbonden en lopen door tot aan het op-

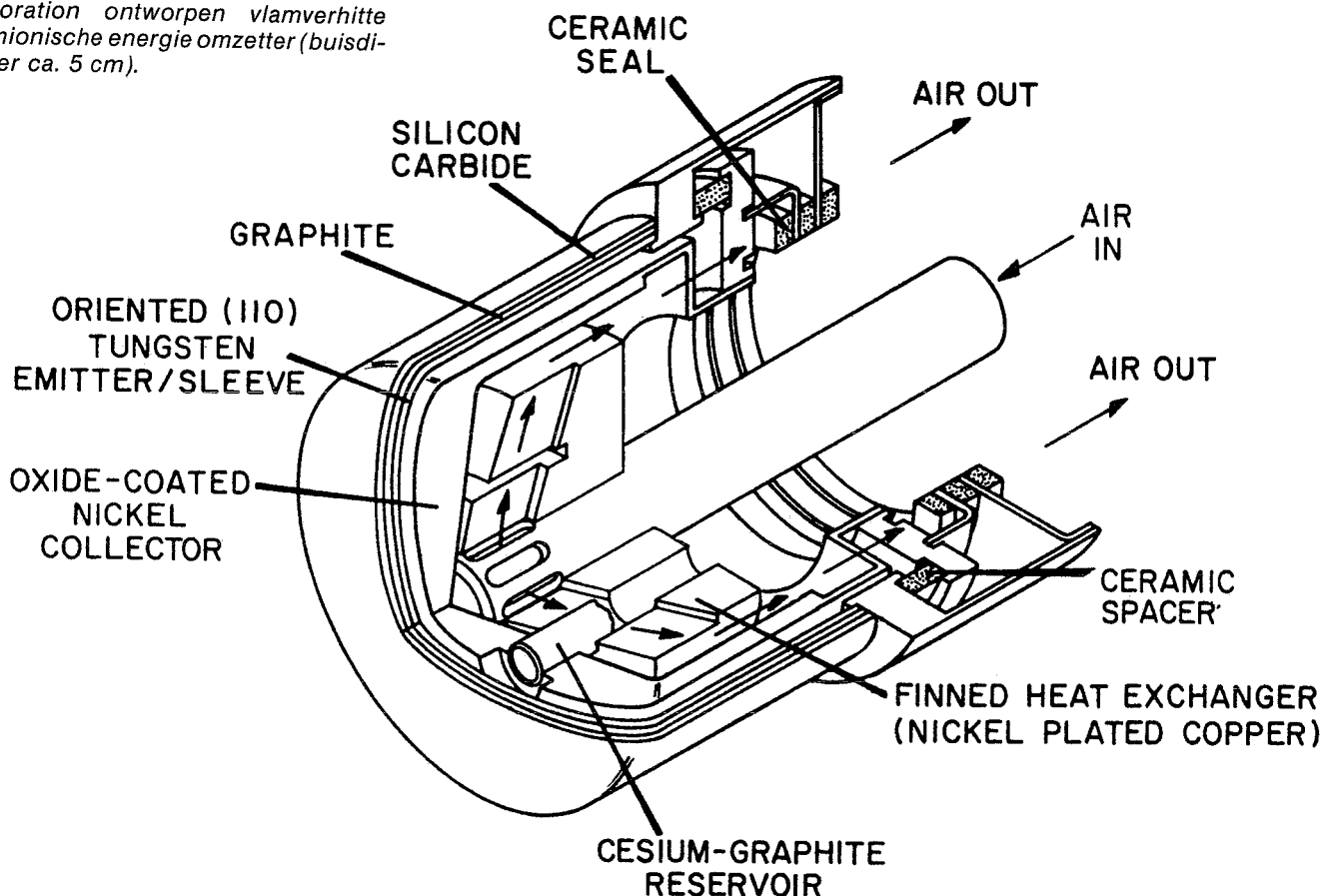
effect zal kunnen bijdragen tot een rendementsverbetering van de TEO.

Ons onderzoek concentreert zich op het bereiden van de cermetcoatings en het vaststellen van de optimale samenstelling daarvan. Hiertoe worden verschillende emittermaterialen aan diverse analysetechnieken onderworpen zoals electronenmicroprobeanalyse, textuurgoniometrie, en verschillende methoden voor het bepalen van de uittreepotentiaal. Tevens temperaturen onder invloed van cesiumdamp.

Uitvoering van een TEO

In onze groep wordt vooralsnog geen aandacht besteed aan de bouw van TEO's. Toch liggen ook hier grote materiaalproblemen verborgen. De elektroden moeten electricch geïsoleerd van elkaar worden ondergebracht in een behuizing die door middel van een vlam kan worden verhit. Voor dit doel wordt samengewerkt met een Amerikaans bedrijf Thermo Electron Corporation (TECO) in Waltham, Massachusetts. Fig. 4 geeft een schets van een door dit bedrijf ontwikkelde vlamverhitte thermionische omzetter. De omhulling bestaat daarbij uit drie lagen. Men begint met een grafiethuls. Daarop wordt door middel van chemical vapour deposition (CVD) een laag SiC aangebracht. Aan de binnenkant wordt vervolgens eveneens uit de dampfase het emittermateriaal aangebracht. De cilindrische collector wordt lucht-gekoeld.

Fig. 4.
Schets van een door Thermo Electron Corporation ontworpen vlamverhitte thermionische energie omzetter (buisdiameter ca. 5 cm).



Toepassingsmogelijkheden

Zoals gezegd, wordt gedacht aan toepassing van fossiele brandstoffen als energiebron, waarbij de emitter direct door vlammen wordt verhit. De toepassing richt zich vooral op zgn. "cogeneration". Hiermee wordt het volgende bedoeld. In de procesindustrie zijn de vlamtemperaturen in een brander meestal veel hoger dan de benodigde proces-temperatuur. Wanneer men nu de hoge vlamtemperatuur gebruikt om de emitter te verwarmen en de collector opneemt in het luchtvoorverwarmingscircuit dan kan daarmee naast proceswarmte ook electriciteit worden opgewekt.

Voor de Amerikaanse markt zijn door TECO enkele voorbeelden doorgerekend. Het eerste voorbeeld betreft een staalwalsenrij met een capaciteit van 140 ton staal per uur. De bijbehorende oven heeft 36 branders met een totaal vermogen van 118 MW. Wanneer deze branders uitgerust zouden worden met TEO's, dan zou 2,7 MW elektrisch vermogen worden verkregen dat ter plaatse

kan worden benut voor de energievoorziening in het bedrijf.

Een tweede voorbeeld: in de U.S.A. wordt ca. 60% van de eetbare vetten verkregen door katalytische hydrogenering van olie. Daarbij wordt de benodigde waterstof voor een deel verkregen door water electrolyse. Cogeneration zou hierbij zeer voordelig kunnen zijn omdat de electriciteit van de TEO's direct voor de electrolyse gebruikt kan worden. Berekend werd dat voor een fabriek waarin jaarlijks 0,14 M ton vet werd geproduceerd, cogeneration ongeveer 13 miljoen kWh elektrische energie zal opleveren.

Uiteindelijk zullen TEO's toepassing kunnen vinden als voorschakelsysteem bij electriciteitsopwekking in een electriciteitscentrale. De hoge-temperatuur warmte die vrijkomt bij de verbranding van fossiele brandstof kan dan met behulp van groepen TEO's worden omgezet in electriciteit.

De afvalwarmte van de TEO's wordt benut voor de conventionele stoomcyclus. Wanneer men er in zou slagen TEO's te

maken met een rendement van 20% dan zal hierdoor het rendement van een centrale, dat thans 40% is, verhoogd kunnen worden tot ca. 52%. Het zal echter duidelijk zijn dat nog veel materiaalontwikkelingswerk verricht zal moeten worden voordat men in staat is TEO's met voldoende hoog rendement en voldoende lange levensduur te maken.

Wij hopen met het onderzoek in Eindhoven hieraan een bijdrage te leveren.

Literatuur

- L.R. Wolff, C.J.H. Heijnen and G.P. v.d. Wouw, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ as a thermionic emitter material, High Temp.-High Pressures 13, 69 (1981).
V.R. Kane, Thermionic converters turn waste heat into electricity, Popular Science 79, 72 (1979).