

DK 9501016

NET-DK--1760

Oktober 1994

Slutrapport for EFP-projektet

AMTEC termo-elektrisk konvertering

ENS. j.nr. 1443/91-0003

Henrik Christensen

MASTER

DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED
FOREIGN SALES PROHIBITED RB

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.

INDHOLD

1	INDLEDNING	2
1.1	Baggrund:	2
2	UDVIKLINGSOMRÅDER FOR AMTEC	5
2.1	Elektrolyt	6
2.2	Elektroder	7
2.3	Strømsamlere	7
2.4	Forsegling	8
2.5	Strømgennemføringer	8
2.6	Varmeskjold	8
3	INTERNATIONAL PROJEKTGRUPPE	9
4	MATERIALEVALG	10
4.1	Elektrolytmateriale	11
4.2	Elektroder	12
4.2.1	Anode	12
4.2.2	Katode	12
4.3	Strømsamlere	13
4.4	Forseglings- og konstruktionsmaterialer	15
4.5	Strømgennemføringer	16
4.6	Varmeskjold	17
5	EKSPERIMENTELT	17
5.1	Teststand/democelle	18
5.2	Elektrodepålægningsforsøg	19
5.2.1	Pastafremstilling	20
5.2.2	Pålægningsmetoder	21
5.2.3	Sintringsprocedure	23
5.2.3.1	Totrinssintring	23
5.2.3.2	Entrinssintring	23
5.3	Karakterisering	24
6	RESULTATER	25
6.1	Elektroder, mikroskopiske undersøgelser	26
6.2	Scanning elektronmikroskopi	27
6.3	Elektroder, resistivitet	27
6.4	Celletest	31
7	KONKLUSION	31
8	FREMTIDEN	33
9	REFERENCER	34

1 INDLEDNING

Formålet med projektet "AMTEC-termo-elektrisk konvertering" er at opbygge dansk know-how om og at fremstille celler til demonstration af principper og muligheder i den alkalimetalbaserede termo-elektriske konvertering, hvor varme direkte omdannes til elektricitet. En videreførelse af projektet kan på længere sigt danne basis for etablering af en dansk produktion af AMTEC-systemer eller dele heraf.

1.1 Baggrund:

Med alkalimetalbaserede termo-elektriske konverteringsceller (Alkali Metal Thermo-Electric Converter, AMTEC) muliggøres effektiv, direkte omdannelse af termisk energi til elektrisk energi.

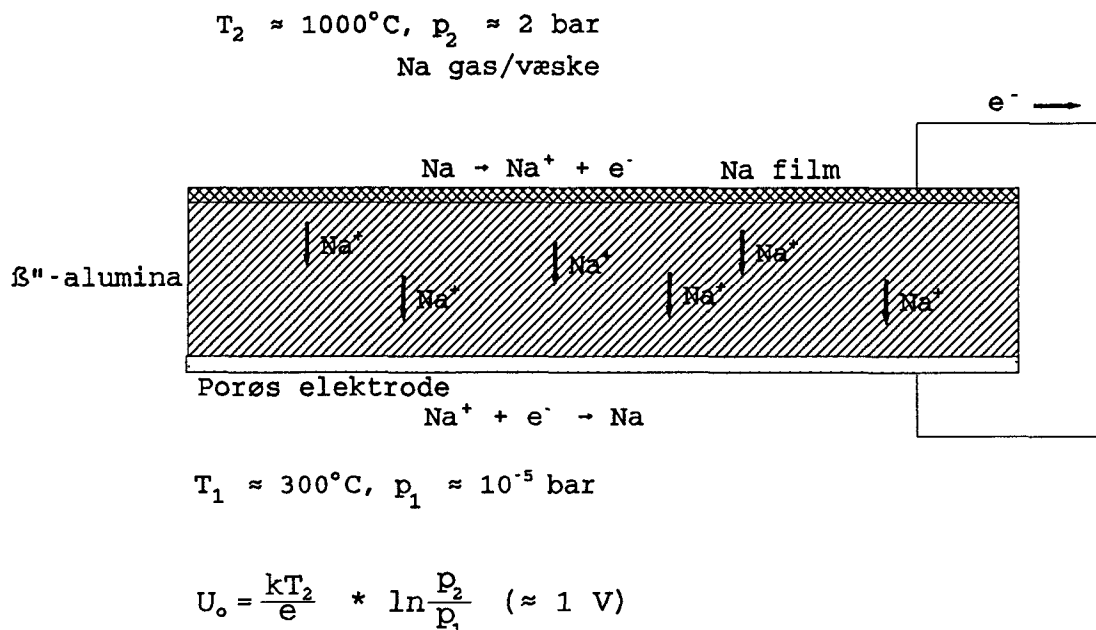
Systemet er baseret på en elektrokemisk koncentrationscelle. Den er bygget op omkring en β'' -alumina membran, der adskiller to kamre. β'' -alumina er et velkendt materiale. Det er en god natriumionleder og samtidig en dårlig elektronleder. Det er denne egenskab, der udnyttes i AMTEC-cellen.

I cellens to kamre, som er adskilt af β'' -alumina separatoren, er der mættet natriumdamp ved to forskellige temperaturer og derved to forskellige kemiske aktiviteter (mættede dampe). Den drivende kraft er natriumdampens ekspansion over membranen, hvor natriumionerne transporteres gennem membranen, mens elektronerne tvinges gennem det ydre kredsløb. (fig.1)

AMTEC-konceptet er første gang beskrevet i USA (1, 2). Asea Brown Boveri (ABB) Corporate Research i Heidelberg, Tyskland har videreudviklet konceptet til et system, hvori varmetransporten til den keramiske separator foregår via den mættede natriumdamp. I dette koncept anvendes ABB's β'' -alumina-rør, som produceres i stort antal til anvendelse i natrium-svovl-batterier.

Under udviklingsarbejdet har ABB arbejdet tæt sammen med Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Reaktorentwicklung.

AMTEC: elektrokemisk princip



Figur 1: Princippet i AMTEC-cellen. Ved natriums ekspansion over den ionledende membran tvinges elektronerne gennem det ydre kredsløb, hvor de kan udføre nyttearbejde.

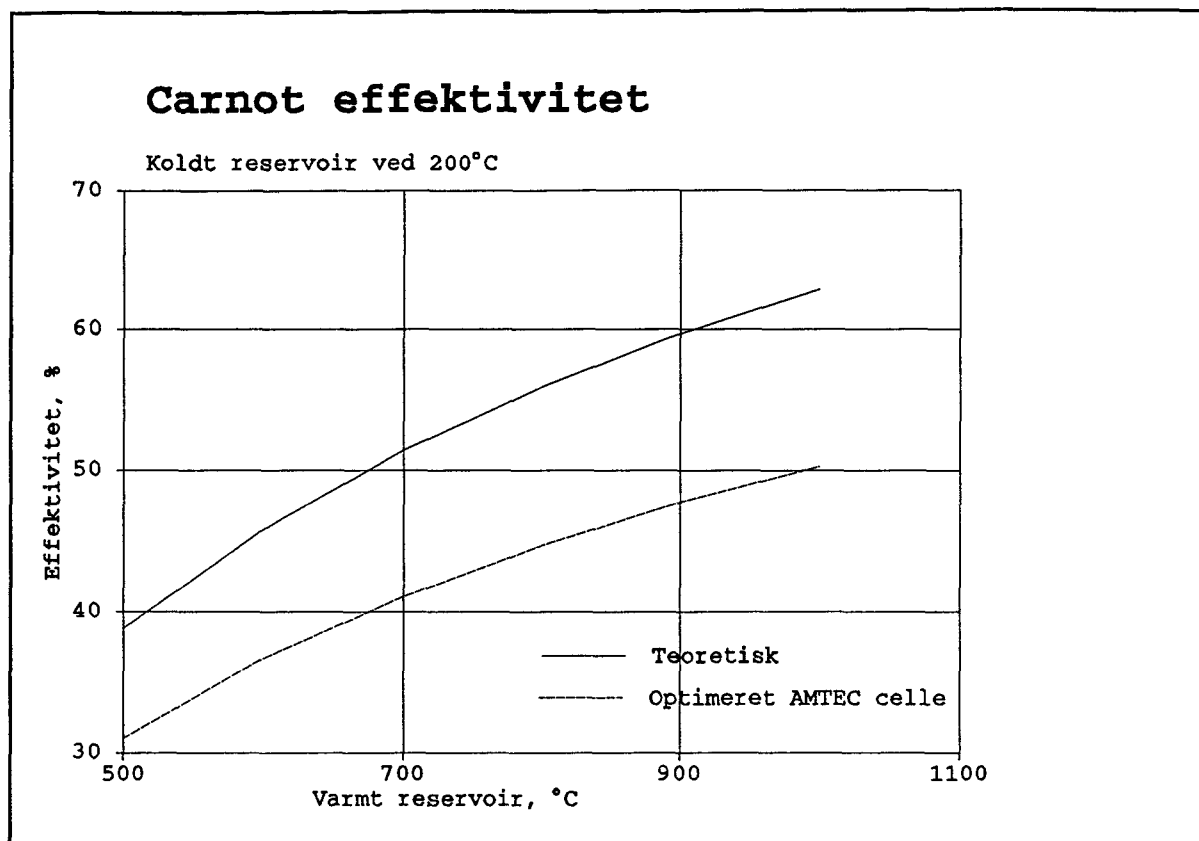
Udover ABB arbejder i Europa Chloride Silent Power (CSP) i England med udvikling af natrium-svovl-batterier og har derfor en løbende produktion af β'' -alumina rør. CSP er derfor en seriøs, alternativ leverandør af elektrolytmateriale til AMTEC-celler.

AMTEC-konceptet er termodynamisk set baseret på en termisk ekspansion af natrium over β'' -alumina membranen, og er dermed underlagt Carnot-begrænsningen for størrelsen af det maksimalt opnåelige nyttearbejde, der i dette system svarer til det maksimalt opnåelige eludbytte (ligning 1).

$$1) W = \Delta T/T_2 = (T_2 - T_1)/T_2$$

(T_2 og T_1 er defineret i fig. 1)

Eludbyttet er derfor afhængigt af temperaturforskellen mellem de to kamre. Den teoretiske Carnot-effektivitet fremgår af fig 2.



Figur 2: Carnot-effektivitet som funktion af temperaturforskellen. Effektiviteten af den optimerede AMTEC-celle er antaget at være 80% af Carnot-effektiviteten.

I praksis vil eludbyttet, på grund af polarisering i elektroderne og varmetab til omgivelserne, være mindre end det teoretisk opnåelige og totale el-effektiviteter på 25-40% (op til 80% af Carnot-effektiviteten) kan forventes.

Det er muligt at opnå forholdsvis høje strømtætheder, op til 2 A/cm₂. Dette betyder, at der kan fremstilles forholdsvis kompakte enheder med stort strømodbytte.

Udover den høje ydeevne har konceptet fordele i form af modulær opbygning, et frit valg af varmekilde og lav grad af forurening. Systemet har ingen bevægelige dele, er vedligeholdelsesfrit og kræver ikke hjælpeudstyr til opstart. Spildvarmen fra systemet er af en sådan temperatur (200-300°C), at den kan anvendes som procesvarme eller simpelt hen til opvarmningsformål. Den samlede energiudnyttelse fra en AMTEC-celle kan derfor komme væsentligt højere op end de anslåede 40% eludbytte. Totalt udbytte af el og varme vil kunne komme op på 80-90%.

Konverteringscellen vil i stor udstrækning kunne substituere diesel- eller gasdrevne generatorer til decentral kraft-varme produktion. Systemet kan også indsættes til at dække

spidsbelastning i konventionelle kraftværker.

Af andre mulige anvendelser kan nævnes:

- # Omsætning af biogas til elektricitet, hvor de problemer, som observeres i forbindelse med biogas-drevne gasmotorer, vil kunne undgås med AMTEC-konceptet. Eksempelvis skal biogassen renses for svovlkomponenter før den kan føres til en gasmotor. Med en AMTEC-celle kan fjernelsen af svovlkomponenter udføres som en rensning af røggassen, hvilket er en væsentligt enklere og billigere proces.
- # Stand-alone anlæg i forbindelse med konvertering af solenergi. Solenergien koncentrerer i en parabol eller lignende system og benyttes til opvarmning af AMTEC-cellen. Dette vil give en væsentlig højere udnyttelsesgrad af solenergien end traditionelle solcelleanlæg.

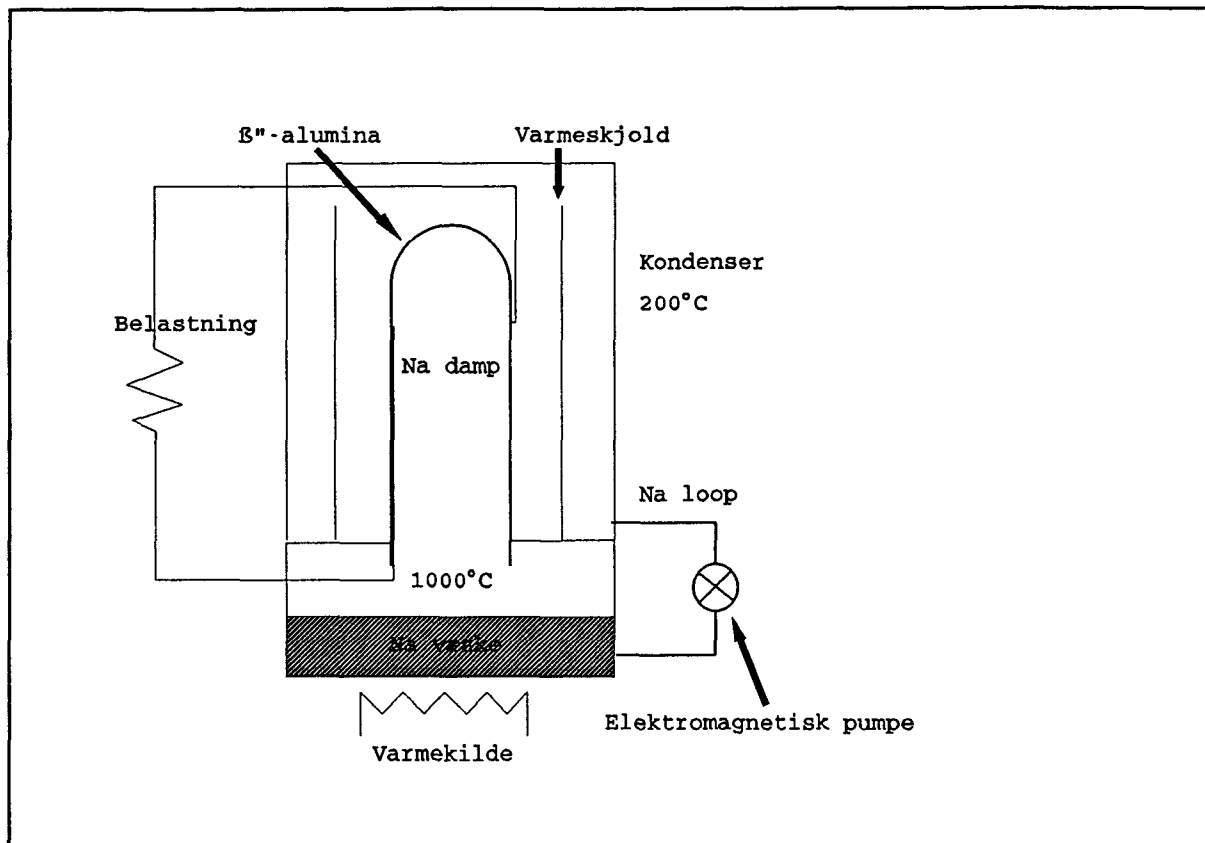
AMTEC-systemet er oplagt til modulær opbygning. Med basis i det af ABB anvendte rørdesign til Na/S-batterier og det af ABB og KfK foreslåede to-fase fødesystem (opvarmning af Na i separat kammer, Na-gas som den aktive substans i selve elektrodekammeret) kan et enkeltcellemodul opbygges som skitseret i fig. 3.

Konceptet vil i øvrigt nemt kunne konverteres til en ændret geometrisk udformning af elektrolytten.

2 UDVIKLINGSOMRÅDER FOR AMTEC

Udvikling af en produktionsklar AMTEC-enhed falder i to områder. I dette projekt er der kun arbejdet med det område, der dækker opbygning af det enkelte modul, det vil sige materialevalg og udvikling samt udvikling af produktions- og samlingsmetoder.

Det andet område er systemopbygningen, udvikling og udformning af brændersystem eller anden varmekilde, distribution af varme, udstødsgasser og lignende, håndtering af strøm, indkapsling, sikkerhedssystemer og lignende. Disse ting ligger naturligt i forlængelse af udviklingen af et modul. De er ikke behandlet intensivt i dette projekt, men overvejet til det punkt, at de ikke forventes at give alvorlige problemer for udvikling af AMTEC-konceptet. Punkterne vil naturligt kunne tages op i et efterfølgende demo-program.



Figur 3: Principskitse af to-fase AMTEC-celle, der fødes med natrium damp.

2.1 Elektrolyt

Hidtil er der blevet anvendt β'' -alumina som natriumionledende elektrolyt til AMTEC-celler. Dette elektrolytmateriale, der som nævnt fremstilles i serieproduktion i forbindelse med udvikling af natrium/svovl-batterier, synes at fungere tilfredsstillende. Ledningsevnen er tilstrækkelig høj (ca 1 S/cm ved 1000°C (3)) til at det ohmske tab bliver minimalt, og levetiden synes at være god, selv under høj temperatur og strømtæthed i den kraftigt reducerende natrium-atmosfære.

På nuværende tidspunkt skønnes en videreudvikling af elektrolytmaterialet derfor ikke at have høj prioritet, da det er fuldt ud anvendeligt. På længere sigt kan levetiden af den færdige enhed måske forbedres ved en målrettet optimering af elektrolytmaterialet.

Desuden kan det af praktiske, håndteringsmæssige årsager måske vise sig hensigtsmæssigt at udvikle et nyt elektrolytmateriale, der ikke er fugtfølsomt. β'' -alumina suger fugt fra atmosfæren og nedbrydes herved langsomt. Det kan derfor kun kortvarigt håndteres i

almindelig atmosfære, men skal opbevares i tør atmosfære. Dette komplicerer fremstillingsprocessen lidt.

Udover de nævnte to europæiske producenter af β "-alumina, findes der flere japanske og amerikanske firmaer, der producerer det.

2.2 Elektroder

Elektroderne er et vigtigt udviklingsområde i AMTEC-celler. Det hidtil mest velkarakteriserede system: Molybdænelektroder fremstillet ved sputtering, har ikke tilfredsstillende langtidsstabilitet. Andre elektrodematerialer er testet med lovende resultater; men langtidsstabiliteten og ydeevnen skal dokumenteres.

Hidtil har næsten udelukkende været benyttet sputtering til elektrodepålægningen. Udvikling af en hurtigere og billigere pålægningsmetode vil være essentiel for en rentabel kommerciel fremstilling af AMTEC-celler.

2.3 Strømopsamlere

På grund af de forudsete høje strømtætheder er strømopsamler-systemet af væsentlig betydning for AMTEC-enhedens funktion.

Kravene er, at der er en god elektrisk kontakt til elektroden, høj elektrisk ledningsevne (i praksis metallisk ledning), kort strømvej parallelt med overfladen gennem elektroden, der er forholdsvis tynd og derfor har forholdsvis høj flade-modstand. Endelig kræves en lav overfladedækning for at give den mindst mulige modstand mod natriumdiffusionen væk fra elektroden.

Hidtil er benyttet net, tråd eller filt/svamp af metaller, oftest nikkel eller molybdæn, der mekanisk er viklet og spændt om elektroden. En sådan kontaktering er forholdsvis langsommelig at fremstille og skal optimeres både med hensyn til princip og fremstillingsmetode i forbindelse med en serieproduktion. Desuden forårsager de små ujævnheder, der uvægerligt er i elektrode og elektrolyt, at kontakten i praksis kun opnås i adskilte

punkter og ikke i hele trådens længde.

Det er derfor væsentligt at kunne udvikle en konnekteringsmetode, hvor ujævnhederne i elektroden kan udfyldes, så der skabes bedre elektrisk kontakt.

2.4 Forsegling

Det kritiske punkt i forseglingen i en AMTEC-celle er overgangen fra den keramiske elektrolyt til den metalliske indkapsling.

Forseglingen kan i testcellen, hvor samlingen holdes kold, foretages med almindelige O-ringe.

I den færdige enhed, hvor samlingen bliver varm (se fig. 3), skal forseglingen formentlig laves som en aktiv, keramisk lodning. Mekanisk trykforsegling er dog også en mulighed, der bør efterprøves.

2.5 Strømgennemføringer

Idet AMTEC-enheden tænkes indkapslet i et metallisk hus, er det nødvendigt at indføre nogle elektrisk isolerende strømgennemføringer. Af hensyn til den kemiske og termiske stabilitet, skal der benyttes keramisk isoleringsmateriale. Det største problem er dog at undgå kondensering af natriumdampen på isolatoren, med deraf følgende elektrisk kortslutning.

2.6 Varmeskjold

Det ligger implicit i strukturen af AMTEC-cellen, at elektrolytten ikke kan varmeisoleres på traditionel vis.

Idet varmetabet fra elektrolytten direkte modsvares et tab i elektrisk nyttevirkning af

enheden, er det væsentligt at etablere et alternativt system til mindske af varmetabet.

Ved den anvendte drifttemperatur og med anbringelsen i et evakueret kammer, sker den væsentligste del af varmetabet i form af stråling. En skærm eller et varmeskjold, der reflekterer strålingen, vil derfor være et effektivt værn mod varmetab.

Et sådant varmeskjold kan etableres i form af en struktur af polerede stålplader, der er udformet som en labyrint, for at tillade diffusion af natriumdamp til kondenseringsområdet. Ved optimering af temperaturfordelingen i systemet, kan stålpladerne bringes til at blive dækket af en flydende natriumfilm. Dette vil forbedre reflektiviteten væsentligt.

3 INTERNATIONAL PROJEKTGRUPPE

Innovision A/S deltager i et internationalt samarbejde om udvikling af AMTEC-konceptet. Der er i februar 1993 blevet indsendt en ansøgning om støtte fra EF's Brite EuRam program.

Projektforslaget drejer sig om udvikling af fremstillingsteknologien og specifikation af materialer for fremstilling af et AMTEC modul med følgende specifikationer:

- # El-effekt på 0,5 kw
- # Eludbytte > 30%
- # Strømtæthed > 1 A/cm² ved 0,7 V
- # Levetid > 50.000 timer

Projektdeltagerne er følgende:

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Reaktorentwicklung, Tyskland (KfK). Afdelingen har arbejdet tæt sammen med ABB under deres AMTEC-udvikling.

KfK skal hovedsageligt beskæftige sig med systemstudier og materialestudier samt udvikling af kondensator og reflektor-systemer og udføre korttids- og langtidstest.

British Gas, England (BG) skal foretage markedsundersøgelser samt lave systemstudier, kvalitetssikring og forberedelser til storskalaproduktion. Yderligere skal BG beskæftige sig med udformning af strømgennemføringer.

University of Oxford, Departement of Materials, England (UO) skal primært beskæftige sig med udvikling af samlinger og forseglingsteknikker til at danne forbindelse mellem elektrolyt og den omgivende struktur.

Innovision A/S: skal i det internationale projekt hovedsageligt beskæftige sig med udvikling og fremstilling af elektroder og strømopsamlere ved sputtering og ved alternative metoder som for eksempel serigrafiske teknikker. Innovision A/S skal derudover beskæftige sig med korttidstest og modellering af strukturen bestående af elektrolyt, elektrode og strømopsamler.

Chloride Silent Power, England (CSP) Står som underleverandør af B"-alumina rør til elektrolyt. Leverancerne indeholder fremstilling, test og kvalitetskontrol af elektrolytmaterialet.

Alle projektdeltagerene vil deltage i arbejdet med definition og udvælgelse af materialer og i systemstudier.

4 MATERIALEVALG

Som nævnt i indledningen er AMTEC-cellens strømeffektivitet afhængig af temperaturforskellen mellem det varme og det kolde kammer. Det varme kammer skal derfor være så varmt som muligt, for at opnå en god effektivitet.

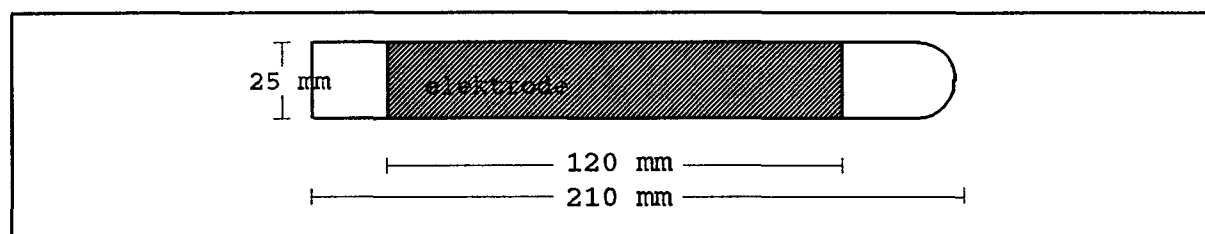
I praksis regnes med T_2 på 1000°C og T_1 på 300°C (fig. 1). Dette stiller store krav til de anvendte materialer. De skal selvfølgelig være termisk stabile ved disse temperaturer, og

samtidig skal de være stabile overfor det meget reducerende miljø med natrium væske og damp ved 1000°C.

4.1 Elektrolytmateriale

β'' -alumina er velkendt som natriumionleder og er det normalt anvendte elektrolytmateriale til Na/S-batterier. Det fremstilles derfor i forholdsvis store styktal i serieproduktion i forbindelse med udviklingsprojekter for Na/S-batterier. I Europa har især ABB og CSP været involveret i fremstilling af β'' -alumina i rørform.

I starten af indeværende projekt var der et samarbejde med ABB. Som elektrolytmateriale blev derfor anvendt deres standard rørelektrolyt med dimensioner som angivet i fig 4. Dette



Figur 4: β'' -alumina-rør med elektrode.

elektrolytmateriale har været anvendt igennem hele projektet.

ABB har imidlertid med udgangen af 1991 stoppet sit arbejde med udvikling af AMTEC. Ved en eventuel videreførelse af projektet, forventes det derfor, at der efter allerede etableret kontakt til RWE/Chloride Silent Power vil blive anvendt elektrolytmateriale fremstillet hos dette firma.

Den anvendte β'' -alumina har udvist en tilfredsstillende ledningsevne ved den forudsete drifttemperatur (ca 1 s/cm ved 1000°C (3)), samt en tilfredsstillende mekanisk styrke og kemisk bestandighed under driftbetingelser for AMTEC (2)

4.2 Elektroder

4.2.1 Anode

Natrium i sig selv vil normalt kunne fungere som anode på elektrolyttens varme side i en AMTEC-celle.

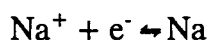
I det anvendte koncept for test- og demo- celle (fig. 5), vil der indvendigt i røret, der er den varme side, stå flydende natrium. Denne kontaktes direkte ved at en ledning dyppes ned i natriumet og virker som strømaftag.

I det skitserede tofasesystem (fig. 3), hvor natrium tilføres i form af damp, vil der dannes en natriumfilm på indersiden af røret. Dette skyldes, at elektrolytten er den koldeste komponent i den varme del af dette design. Na vil derfor kondensere her og danne en film, der vil fungere som elektrode. Strøtopsamlingsen kan så foregå via løst pakket carbon-uld, der fyldes i elektrolyt-røret.

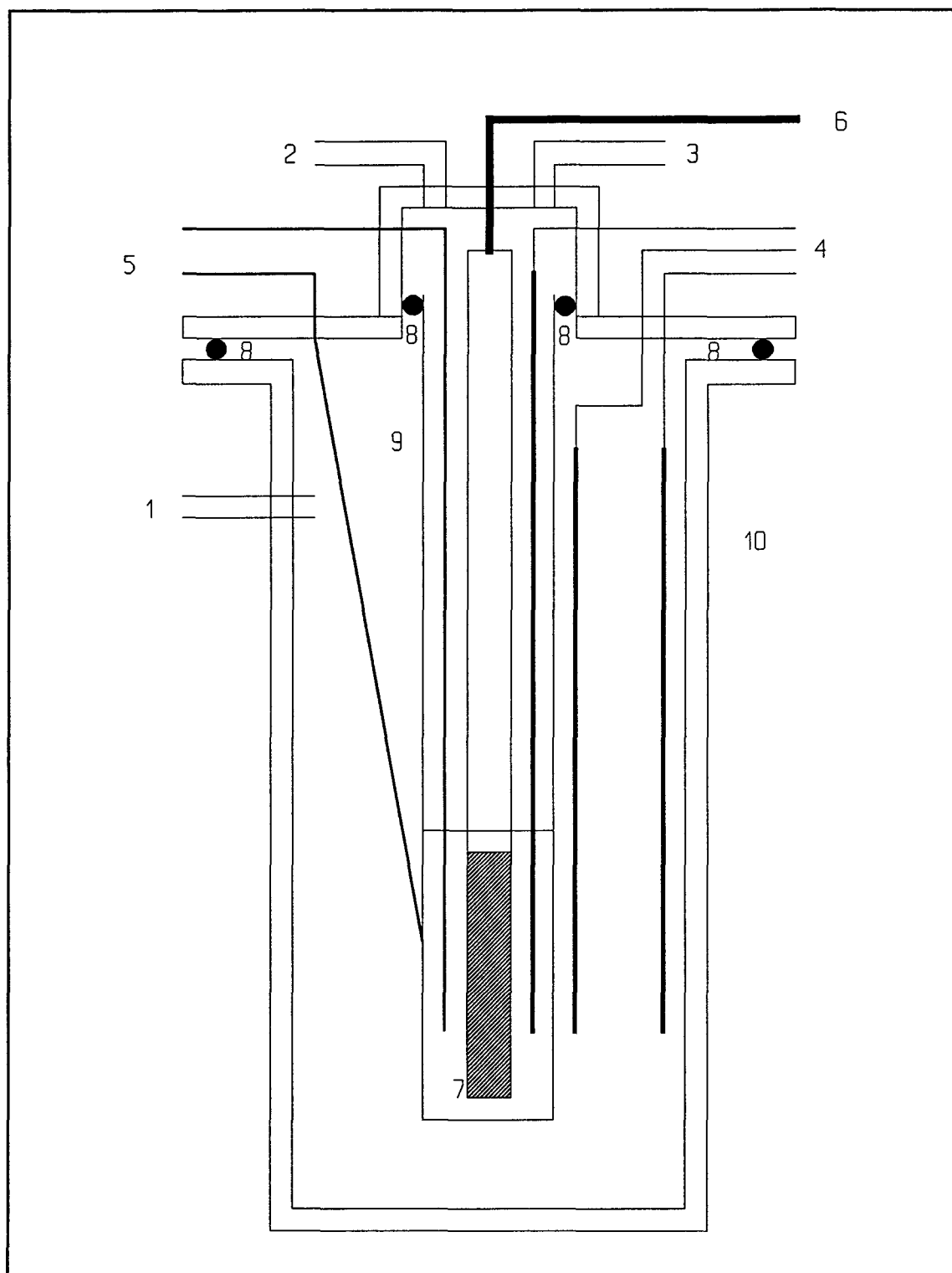
4.2.2 Katode

Der stilles følgende krav til katodematerialet i en AMTEC-celle:

- * God gennemtrængelighed for natriumdamp og/eller natriumioner.
- * Høj elektrisk ledningsevne.
- * Kemisk og mekanisk stabilitet under driftbetingelserne: drifttemperatur op til 1000°C og kraftigt reducerende betingelser i form af natriumdamp.
- * Langtidsstabilitet.
- * God elektrokatalytisk aktivitet overfor reaktionen:



Ved drifttemperaturer over nogle få hundrede °C, vil det sidste krav praktisk taget altid være opfyldt. Udvælgelsen kan derfor koncentreres om de øvrige krav.



Figur 5: Skitse af testcelle. 1) Vacuumgennemføring, 2) Argon ind, 3) Argon ud, 4) Termoelementer, 5) Strømuftag fra AMTEC-celle, 6) Varmestav, kort aktiv del (skraveret), 7) Flydende natrium, 8) Forsegling med VITON O-ringe, 9) β "-alumina rør, 10) (Kølet) flange, 11) (Kølet) kondenser-kammer.

Den reducerende atmosfære forårsager, at metaller normalt vil være stabile, i hvert fald redox-mæssigt. Udvalgelsesarbejdet kan derfor koncentreres om metalliske og metalagtige forbindelser på grund af deres generelt gode elektriske ledningsevne i forhold til eksempelvis oxidkeramikker.

Mange metaller vil imidlertid ikke være stabile overfor natrium ved drifttemperaturen, men legere med det. (4).

Molybdæn pålagt ved sputtering i lagtykkelse på nogle få μm er det elektrodemateriale, der er blevet bedst undersøgt. Det giver nogle gode egenskaber med højt strømudbytte fra de fremstillede celler. Imidlertid er langtidsstabiliteten af molybdænelektroder for dårlig. Efter højst nogle få hundrede timer, begynder strømudbyttet at falde kraftigt (5). Dette antages at skyldes, at atmosfæren under fremstillingen af elektroden ikke har været fuldstændig iltfri, så der er dannet en fase af ikke veldefineret natriummolybdat i elektroden. Disse natriummolybdate har en høj ledningsevne for natriumioner. Transporten af natrium væk fra elektrolytten vil så for en stor del foregå i form af natriumioner der løber gennem molybdatfasen. Molybdatfasen er dog ikke stabil, men vil langsomt fordampe ved den høje drifttemperatur. Den herved tilbageblevne mere rene molybdænelektrode vil yde større modstand mod natriumdifusionen, og cellens effekt vil derfor langsomt aftage.

Denne hypotese underbygges af, at hvis en molybdænelektrode, der er degraderet efter nogle hundrede timers drift, udsættes for en let oxidation, vil egenskaberne ofte forbedres, og ydeevnen nå op på næsten samme niveau som for den nyfremstillede elektrode.

Af øvrige metaller, der potentielt er anvendelige og som er blevet afprøvet, har især wolfram og platinmetallerne vist sig lovende.

En anden gruppe materialer, der har påkaldt sig stor opmærksomhed, er nitrider og carbider af overgangsmetallerne. Disse materialer har generelt en høj, metallisk ledningsevne og god kemisk stabilitet. En gennemgang af egenskaberne viser, at TiN nok er det mest egnede materiale. (4). På grund af prisen er dette materiale mere attraktivt end især platinmetallerne.

TiN er derfor udvalgt som det elektrodemateriale, der primært vil blive satset på fremover, i det internationale samarbejde, hvori Innovision A/S deltager.

4.3 Strømopsamlere

Strømopsamleren skal bære ret store strømme (designværdi: 100-200 A fra en standardcelle). Ledningsevnen skal derfor være høj, hvilket i praksis begrænser mulighederne for valg af materiale til metaller. Samtidig skal strukturen være meget åben for at tillade diffusionen af Na-dampe. Heldigvis er miljøet stærkt reducerende, så oxidation ikke er et problem. Forholdsvis uædle og dermed billige metaller kan derfor anvendes. Oftest nikkel eller molybdæn i form af tråd eller net, eventuelt filt. Molybdæn eller nikkel anvendes kun i den varmeste del af strukturen. Hvor temperaturen lidt væk fra elektroden er faldet noget, er det mere fordelagtigt at fortsætte med en leder af kobber, på grund af dette metals højere elektriske ledningsevne.

Den mekaniske kontakt til elektroden er meget væsentlig. En overgangsstruktur mellem elektrode og strømopsamler til at ud-fylde ujævnhederne vil derfor være særdeles værdifuld. Den kan for eksempel fremstilles ved, at der trykkes et mønster af en metallisk leder ved en serigrafisk teknik, og strømopsamleren dernæst monteres i den endnu bløde trykpasta.

Forsøg har vist, at afstanden fra et punkt på elektroden til strømopsamleren ikke må overstige 0,5 cm, hvis væsentlige ohmske tab i elektroden skal undgås (6). Dette er en væsentlig parameter for definition af geometrien i en strømopsamler, idet det angiver den største tilladelige afstand mellem to tråde eller lameller i strukturen.

4.4 Forseglings- og konstruktionsmaterialer

Der kan stilles en række krav til konstruktionsmaterialerne i en AMTEC enhed.

- # Kontruktionen skal kunne modstå et indvendigt tryk på 2-3 bar svarende til damptrykket af natrium ved drifttemperaturen.
- # På grund af den høje temperatur skal udvidelseskoefficienterne af β'' -alumina og det materiale, det skal støde op til matches, for at der ikke skal opstå termiske spændinger med brud til følge.
- # De to sider af elektrolytten skal være elektrisk isoleret fra hinanden.

- # Materialerne skal være stabile overfor natriumdampe ved drifttemperaturen.
- # Ydervæggene i såvel det varme reservoir, hvor varme tilføres fra den primære energikilde, og i det kolde reservoir, hvor overskudsvarmen skal ledes væk, skal have en god varmeledningsevne.
- # Bortset fra isolationen mellem elektrolyttens sider, er der ingen krav om elektrisk ledningsevne eller isolationsevne til konstruktionsmaterialerne.

α -alumina kan anvendes til tætning og isolering mod β -alumina og forbindelsen og tætheden etableres ved en aktiv keramisk lodning eller ved en metallisk kompressionsforsegling.

Den resterende konstruktion vil typisk kunne udføres i specialstål med god termisk stabilitet. Et passiverende overfladeoxid vil ikke skabe problemer; men af korrosionsmæssige årsager ligefrem være en fordel.

4.5 Strømgennemføringer

Den ydre kappe af AMTEC-enheden vil således typisk være fremstillet af metal (stål). Der skal derfor etableres elektrisk isolerede gennemføringer for udtagning af strømmen. Den kemiske og termiske stabilitet af materialerne skal kunne modsvare forholdene i AMTEC-cellen, og der skal samtidig træffes forholdsregler, så gennemføringerne ikke kortsluttes elektrisk af en kondenserende natriumfilm.

En sådan gennemføring kan etableres med en struktur i stil med tændrøret i en forbrændingsmotor, hvor en strømførende elektrode er indlejret i en elektrisk isolerende keramik.

Strukturen kan så varmeisoleres let på ydersiden, så den bliver holdt varmere end den omgivende natriumkondensator. Dette vil forhindre natriumkondens og dermed elektrisk kortslutning.

Et tændrør kan dog ikke anvendes direkte, idet det hertil anvendte keramiske materiale ikke er tilstrækkeligt stabilt over for natrium, og fordi ledningsevnen af selve elektroden er for lav til at bære den høje strømstyrke fra en AMTEC-celle.

Kravene til varmeskjoldet, der skal fungere som den primære termiske isolering af elektrolytrøret, er dels, at det er kemisk stabilt i den natriumholdige atmosfære, dels at det har en god refleksionskoefficient for varmestråling. Poleret metalplade synes derfor at være det mest fordelagtige materiale. Temperaturen på varmeskjoldet forventes ikke at komme over nogle få hundrede grader, altså væsentligt under elektrolyttemperaturen. Stål er derfor et fuldt anvendeligt materiale. Refleksiviteten af den polerede metaloverflade vil kunne forbedres yderligere, hvis temperaturforholdene og diffusionsforholdene kan styres på en sådan måde, at varmeskjoldet bliver dækket af en tynd, flydende natriumfilm, da en sådan film er meget mere jævn på det mikroskopiske plan end selv den bedste polerede overflade, og dermed har en væsentlig højere refleksionskoefficient.

Den mekaniske udformning af varmeskjoldet er af væsentlig betydning. Den skal være sådan, at refleksionen tilbage mod elektrolytten optimeres og spredningen af varmestrålingen minimeres. Samtidig skal strukturen være så åben, at diffusionen af natriumdamp fra elektrolytten til kondensatoren hindres mindst muligt (7, 8).

5 EKSPERIMENTELT

Den eksperimentelle del af projektet har været koncentreret om udviklingen af en serigrafisk baseret metode til pålægning af elektroder som et mere produktionsvenligt alternativ til den hidtil anvendte sputtering.

Med henblik på muligheden for direkte sammenligning med elektroder fremstillet ved sputtering, er molybdæn blevet valgt som modelmateriale.

Arbejdet har bestået af udvikling af en trykpaste, udvikling af en pålægningsmetode og endelig udvikling af en varmebehandlingsmetode til at fjerne hjælpestoffer og sikre at den færdige elektrode består af ren metallisk molybdæn.

Kravene til processen er, at lagtykkelsen skal kunne styres, så der kan pålægges tilstrækkeligt tynde lag, vedhæftningen skal være god, og morfologien skal kunne styres, så strukturen kan laves porøs, således at natriumdampe kan diffundere væk fra elektrolytoverfladen.

De fremstillede elektroder er blevet karakteriseret ved måling af tykkelser og måling af elektrisk flademodstand. Mikrostrukturen er blevet undersøgt ved optisk mikroskopi og for enkelte prøvers vedkommende ved scanning elektronmikroskopi (SEM). Der er desuden blevet opbygget en teststand til korttidstest af AMTEC-celler og enkelte celler er blevet testet.

5.1 Teststand/democelle

Følgende krav kan stilles til en opstilling til korttidstest af AMTEC-celler:

- * Enkel (hurtig) opsætning og udskiftning af celler.
- * Forseglingsområdet holdes ved lav temperatur, så forseglingen kan foretages enkelt under anvendelse af O-ringe.
- * Natrium holdes under inert atmosfære.
- * Lavtemperatursiden (kondenseringsområdet) kan sættes under vacuum.
- * Strømutag, der kan bære store strømme (~100 A)

Som udgangspunkt for teststanden er blevet anvendt designs, der er blevet udviklet og anvendt hos ABB og KfK. Dette er skitseret i fig 5.

Kravene til teststanden er, at den skal være nem at sætte op og modificere. Den er derfor indrettet således, at den åbne ende af elektrolytrøret holdes så koldt, så pakning kan foretages med almindelige O-ringe i Viton i stedet for med en keramisk lodning eller lignende. Dette begrænser den maksimale effektive elektrodælængde på røret til ca 5 cm. Dette er dog fuldt tilstrækkeligt til karakterisering af elektroden og indebærer samtidig den fordel, at strømstyrken begrænses til maksimalt 70-100 A i stedet for 200 A i en celle i fuld længde.

Testcellen er opbygget i en handskeboks, så den kan køre i inert atmosfære. Det mindsker kravene til tætheden i systemet.

I praksis har der været problemer med tætheden af boksen, hvorfor celler kun er blevet testet op til 300°C.

Opvarmningen foregår med et simpelt, stavformet varmelegeme. Det begrænser den maksimalt opnåelige temperatur til 700-800°C. Det er derfor under overvejelse at skifte til et snoet koaksial-varmelegeme.

Strømopsamlingen foregår ved på den varme side at dyppe en kraftig leder ned i den smeltede natrium. På kondensersiden (β "-alumina rørets yderside) er til strømopsamling benyttet porøst nikkelskum eller i nogle tilfælde nikkel net, der med nikkeltråd er spændt omkring elektroden. Strømmen føres så ud gennem en kraftig ledning via metalbunden i kammeret (se fig. 5).

Der er ikke foretaget systematiske forsøg på at optimere systemet.

5.2 Elektrodepålægningsforsøg

Det primære formål med elektrodepålægningsforsøgene har været at udvikle en billig pålægningsmetode, der egner sig til opskalering.

Sputtering har traditionelt været den mest anvendte pålægningsmetode for elektroder til AMTEC-celler (9). Metoden er forholdsvis nem at gå til. Apparaturl findes på mange laboratorier, og det er let at skifte mellem forskellige elektrodematerialer. Metoden er derfor velegnet til udviklingsformål. Den kræver imidlertid forholdsvis dyrt specialapparaturl og pålægningsprocessen er langsommelig, 1-3 timer for pålægning af en 3 μm tyk elektrode. Samtidig er den mekaniske vedhæftning forholdsvis dårlig.

Ved etablering af en produktion i stor skala af AMTEC-celler kræves det derfor, at der udvikles en alternativ elektrodepålægningsmetode, der egner sig til storskalaproduktion.

Serigrafiske metoder er veletablerede til pålægning af tynde lag på et substrat. Der findes således på markedet udstyr, der automatisk kan trykke veldefinerede strukturer med hensyn til form og tykkelse på selv forholdsvis komplicerede emnefaconer.

Metoden har derfor fundet anvendelse ved fremstilling af for eksempel faststofoxidd brændselsceller (10) og batterier af forskellig type og vist sig velegnet til denne type produkter.

Der er derfor blevet benyttet forskellige varianter af serigrafiske pålægningsmetoder. Disse

metoder er karakteriseret ved, at det aktive elektrodemateriale påføres emnet i form af en pasta, der indeholder en række hjælpestoffer i form af organiske bindere, opløsningsmidler og diverse additiver. Disse hjælpestoffer skal efter pålægningen atter fjernes ved en termisk efterbehandling, og det aktive stof skal eventuelt omsættes kemisk til den korrekte form i elektroden.

Hvis der anvendes en metalelektrode, kan den pålægges enten i form af det frie metal i pulverform, eller som et oxid, der efter pålægning og fjernelse af binderfasen, reduceres til det frie metal ved hjælp af opvarmning i en brintatmosfære.

5.2.1 Pastaframstilling

Silketrykspastaer er blevet fremstillet efter samme retningslinier som for fremstilling af pastaer til SOFC-elektroder (10). Optimering af det anvendte dispergeringsmiddel er foretaget ved Daniels wet/flow-point metode, og bindemidlet er gennem forsøg og vurdering af befugtningsforhold blevet udvalgt, så der kommer god vedhæftning mellem substrat og elektrode. Forsøgene har vist, at vedhæftningen af den færdige, reducerede elektrode uden resterende organisk binderfase i meget høj grad er afhængig af, om vedhæftningen af den oprindelige pasta har været god. Dette kræver igen, at pastaen kan fugte elektrolyt-materialet.

De øvrige additiver er blevet anvendt for at justere viskositeten og tixotropien af pastaen for at opnå optimale trykegenskaber og undgå segregering af det aktive materiale.

Af hensyn til at β "-alumina er fugtfølsomt og langsomt nedbrydes i fugtig atmosfære, er der udelukkende blevet anvendt organiske, ikke vandige systemer.

Der er blevet fremstillet ialt 12 blandinger baseret på molybdænoxid (MoO_3) for at optimere de rheologiske egenskaber.

Receptur for den endelige pastaformulering fremgår af tabel I.

MoO_3 (Aldrich 26,785-6) blev blandet i en opløsning af dispergeringsmidlet i opløsningsmiddel-blandingen under omrøring. Dispergering blev foretaget ved at blande på kuglemølle i 20 timer med zirkonia-malelegemer i en polyethylen-flaske.

Tabel I

Komponent	Mængde/g	Type
Xylene	66,7	Solvent
I-butanol	9,3	Solvent
Sulfynol CT-136	5,5	Dispergeringsmiddel
MoO ₃	65,7	Oxide
Ethylcellulose	1,4	Fortykningsmiddel
Alftalat AC371	2,0	Binder
Maprenal MF800	1,2	Binder
Thixatrol ST	1,3	Thixotropimiddel
MPA 2000X	3,0	Antibundfældningsmiddel
Dibutylphthalat, DBP	0,6	Blødgører

Binderfasen blev opløst i opløsningsmiddel-blanding og justeret med additiver (fortykningsmiddel, tixotropimiddel, antibundfældningsmiddel) på high speed disperser. Additiverne blev aktiveret ved opvarmning til 50°C.

MoO₃ dispersionen blev tilsat under omrøring på high speed disperser. Blandingen blev ældet mindst 16 timer før den blev anvendt til trykning.

Efter ældning var blandingen stabil over adskillige måneder. Efter længere tids henstand skulle der kun foretages en let omrøring med håndkraft, før pastaen atter var trykkeklar.

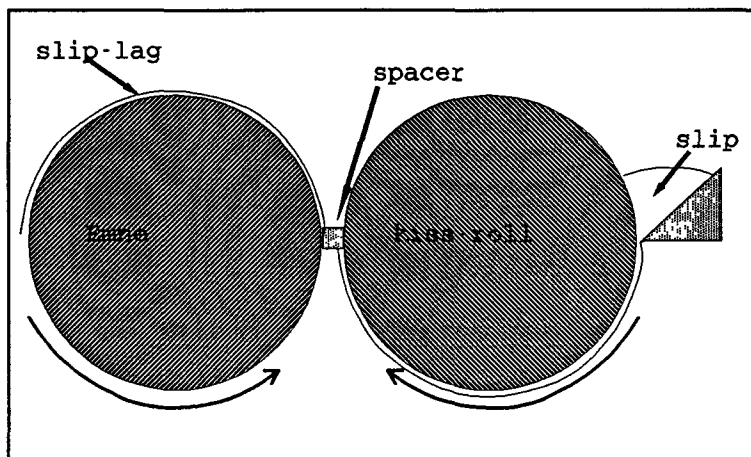
5.2.2 Pålægningsmetoder

I dette projekt er der blevet anvendt 3 forskellige, pastabaserede pålægningsmetoder.

Traditionel silketrykning er blevet anvendt ved fremstilling af plane testelektroder til udvikling af pasta og varmebehandlingsmetoder med α -alumina som modelmateriale. Med en rundtryks-maskine kan resultaterne direkte overføres til trykning på et cylinderformet emne. Der er blevet anvendt forskellige finheder af væv for at variere lagtykkelse og

overfladefinish. Jo finere vævet er, jo tyndere vil det pålagte lag være, og jo mere jævn vil overfladen blive. Som regel kan vævsmønstret erkendes ved mikroskopisk undersøgelse af den trykte overflade, selv efter varmebehandlingen.

Der har i projektet ikke har været adgang til en rundtryksmaskine. Derfor er der blevet anvendt en kiss-roll teknik til at håndtere cylinderformede emner. Ved denne teknik fordeles pastaen på en gummivalse og overføres herfra ved rulning til emnet (fig. 6). Resultater fra metoden er sammenlignelige med resultater fra standard silketrykning.



Figur 6: Princippet i "kiss-roll" teknikken.

Sprøjtemaling har været prøvet som alternativ pålægningsmetode, for at blive i stand til at påføre tyndere lag. Sprøjtemaling er blevet foretaget på såvel plane α -alumina plader som på β "-alumina rør. Til forsøgene med sprøjtemaling er blevet anvendt samme grundpasta som til silketrykning, og viskositeten er blevet justeret ved tilsætning af opløsningsmiddel.

I projektet er udelukkende blevet anvendt molybdænelektroder fremstillet ved pålægning af MoO_3 med påfølgende reduktion til frit, metallisk molybdæn. Dette er gjort for at kunne lave en direkte sammenligning med elektroder fremstillet ved sputtering. Molybdæn er her det mest veldokumenterede elektrodemateriale, og det, hvor den oprindelige samarbejdspartner, ABB, og senere KfK har den største erfaring. Der kan derfor foretages en direkte kvalitetvurdering af de serigraferede elektroder, idet kun pålægningsmetoden og ikke materialet er blevet ændret.

På grund af β "-aluminas fugtfølsomhed er der udelukkende blevet arbejdet med trykpastaer baseret på organiske opløsningsmidler og for at sikre fuldstændig pyrolyserbarhed, er der blevet arbejdet med organiske bindere og additiver med lavt askeindhold.

5.2.3 Sintringsprocedure

Betegnelsen sintring anvendes i det følgende selvom det egentlig ikke er den rette betegnelse for den termiske efterbehandling af de serigraferede elektroder.

Der foregår to forskellige ting under den termiske behandling. For det første skal organiske komponenter i trykmiksen (binder, dispergeringsmiddel, øvrige additiver) fjernes, og dernæst skal den anvendte MoO_3 reduceres til frit molybdæn.

Dette skal forgå sådan, at den geometriske afgrænsning af elektroden bevares, hæftningen på elektrolytten forbliver tilfredsstillende og struktur og morfologi i den færdige elektrode bliver tilfredsstillende, det vil sige en porøs struktur med god gennemtrængelighed for natriumdamp og med en god overfladeledningsevne, for at få en effektiv strømopsamling.

Varmebehandlingen er blevet foretaget efter to forskellige metoder med henholdsvis ét og to procestrin.

5.2.3.1 Totrinssintring

For at sikre en fuldstændig fjernelse af de organiske komponenter i blandingen opvarmes emnet med elektroden i ilt eller atmosfærisk luft til så høj en temperatur som muligt. Af hensyn til flygtigheden af MoO_3 er der ikke anvendt temperaturer over 500°C . Denne temperatur holdes i 24 timer. Herefter skiftes til en reducerende atmosfære, formiorgas med 10% brint i kvælstof. Elektroden reduceres i 6 timer ved 500°C , hvorefter der køles til stuetemperatur, stadig under reducerende atmosfære.

5.2.3.2 Entrinssintring

For at forenkle processen og mindske forflygtigelsen af MoO_3 blev der udviklet en entrinssintringsproces.

Emnet opvarmes langsomt, i løbet af 8 timer, til 600°C under formiorgas-atmosfære (10%

brint i kvælstof). Temperaturen holdes på 600°C i 20 timer, hvorefter der køles til stuetemperatur.

Afhængigt af det anvendte bindemiddel og additiver er der ved denne metode lidt større risiko for, at der dannes tungt fordampelige nedbrydningsprodukter, der forbliver i elektrodestrukturen.

Det er i projektet ikke blevet undersøgt, om dette er tilfældet i det aktuelle bindersystem.

5.3 Karakterisering

De fremstillede elektroder er blevet karakteriseret ved måling af tykkelse og elektrisk ledningsevne samt ved undersøgelse i optisk mikroskop. Tykkelsen blev målt med mekanisk måleure og ved mikroskopi. Vedhæftningen til substratet blev bedømt ved simpel kradsetest med en skalpel og ved en tapetest, hvor et stykke selvklæbende tape (3M, Scotch Magic) trykkes fast på elektroden og trækkes af igen umiddelbart efter. Herefter undersøges, hvor meget elektrodemateriale, der sidder fast på tapen. Dette er et mål for elektrodens vedhæftning på emnet.

Den elektriske ledningsevne blev målt ved stuetemperatur som fladeledningsevnen i elektrodens plan. Der blev anvendt en 4-elektrode opstilling med 10 mm mellem spændingsmåleelektroderne. Resultatet er middeltal af 4 til 6 enkeltmålinger. Til målingerne blev anvendt et Philips System Multimeter, PM 2534. De angivne værdier er de direkte målte modstande.

Der er ikke målt modstand gennem strukturen af elektrolyt/elektrode.

I enkelte tilfælde er der blevet udført sammenlignende scanning elektronmikroskopi (SEM) af elektrodestrukturen på en serigraferet elektrode og en elektrode fremstillet ved sputtering og der er foretaget elektrisk celletest på enkelte prøver med serigraferede elektroder. ABB, Heidelberg har været behjælpelig med disse målinger.

Det udførte eksperimentelle arbejde har vist, at der er væsentlige forskelle på elektroder pålagt ved de forskellige anvendte metoder. Silketrykte og Kiss-roll pålagte elektroder havde sammenlignelige egenskaber med hensyn til lagtykkelse, vedhæftning og ledningsevne, hvis de var blevet varmebehandlet efter samme procedure. Vedhæftningen af disse elektroder var god. Kun ganske lidt elektrodemateriale kunne fjernes ved kradning, og ved tapetest sad der kun enkelte metalpartikler fast på tapen.

Elektroder pålagt ved sprøjtemaling havde en helt anden karakter. Vedhæftningen af disse elektroder var meget dårlig. Elektrodematerialet kunne let kradses af, og ved tapetesten sad det meste fast på tapen. Mikroskopiundersøgelse viste ligeledes forholdsvis dårlig integriteten i filmplanen. Dette er i god overensstemmelse med, at fladeledningsevnen var væsentligt lavere end for andre elektroder, og at den ikke var veldefineret, men varierede kraftigt fra sted til sted og nogle målinger kunne ikke gennemføres på grund af kraftige fluktuationer i måleværdierne, formentlig som følge af kontaktproblemer i elektroden.

Elektroder fremstillet ved sputtering havde vedhæftning, der lå mellem vedhæftningerne for de to typer af serigraferede elektroder.

Sintringsproceduren, en- eller tottrinssintring viste sig at have en meget udtalt indflydelse på elektrodernes morfologi.

Entrinssintrede prøver fremstod med en dyb, blåsort farve og forholdsvis høj porøsitet, mens tottrinssintrede fremstod mere metalgrå i farven og havde væsentligt mindre porøsitet. De tottrinssintrede elektroder lignede i farve og struktur mest elektroder fremstillet ved sputtering.

Vedhæftningen af étrinssintrede elektroder var lidt dårligere end vedhæftningen af tottrinssintrede. Vedhæftningen er dog stadig væsentligt bedre end for elektroder fremstillet ved sputtering.

6.1 Elektroder, mikroskopiske undersøgelser

Strukturen af elektroder fremstillet ved henholdsvis tottrins-sintring og entrins-sintring viste sig at være væsentligt forskellig.

Tottrinsprocessen gav en forholdsvis lukket struktur bestående af afrundede korn med størrelse op til 10-20 μm . Mikrostrukturen af de enkelte korn kunne ikke bedømmes på grund af den begrænsede opløsningsevne i det anvendte optiske mikroskop.

Éttrinsprocessen gav en væsentlig mere åben struktur bestående af mere trådformige krystallitter.

Disse iagttagelser stemmer overens med prøvernes direkte fremstræden ved betragtning med det blotte øje. Den mere metalgrå farve af tottrinssintrede emner tyder på en tættere struktur.

I tabel II ses tykkelse før og efter sintring af en serie samples fremstillet ved èn- og tottrinssintring. Alle samples er trykt med standard silketrykning. Tykkelsesmålingerne udviser store fluktuationer; men herudover er hovedtendensen, at tykkelsen aftager under sintringen for tottrinssintringen mens den stiger for éttrinssintringen. Dette bekræfter, at der indbygges en væsentlig større porøsitet i strukturen ved éttrinssintringen. Det antages, at ekspansionen under éttrinssintringen skyldes en udvikling af gasser under pyrolysen af binderfasen samt at strukturen forholdsvis hurtigt bliver stiv og mekanisk låst som følge af reduktionen af MoO_3 til frit Mo. Opvarmningshastighedens indflydelse på ekspansionen er ikke undersøgt.

Vedhæftningen var for begge elektrodetyper god. Tapetesten efterlod kun enkelte korn på tapen og kradsetesten gav kun ubetydelig afskalning af elektroderne. Vedhæftningen på tottrinssintrede emner var en smule bedre end på énttrinssintrede.

Det ovenstående gælder for silketrykte og kiss-roll trykte elektroder. For sprøjtemalede prøver var forholdene anderledes. Tykkelse og struktur var tilsyneladende som for silketrykte emner; men vedhæftningen var meget dårlig. Næsten hele elektroden blev fjernet ved såvel kradsetest som ved tapetest. Dette gjaldt både for éttrinssintrede og tottrinssintrede emner.

6.2 Scanning elektronmikroskopi

SEM-billede af strukturen af henholdsvis en sputtered og en serigraferet elektrode fremstillet med kiss-roll teknik og ved tottrinssintring ses i fig. 7 A og B. Det fremgår, at strukturen er væsentlig forskellig for de to elektroder. Den serigraferede elektrode er væsentligt tykkere, ca 10 μ mens sputterelektroden er ca 3 μ . Sputterelektroden består af søjleformede krystaller, der går fra elektrolytoverfladen hele vejen igennem elektroden. Den serigraferede består af mere ækvidimensionelle korn med diameter op til 2-3 μ og fordelt tilfældigt. Denne struktur antyder, at natriumtransporten gennem sputterelektroden vil være hurtigere, da vejlængden gennem kanalerne mellem kornene vil være væsentligt mindre i denne end i den serigraferede elektrode.

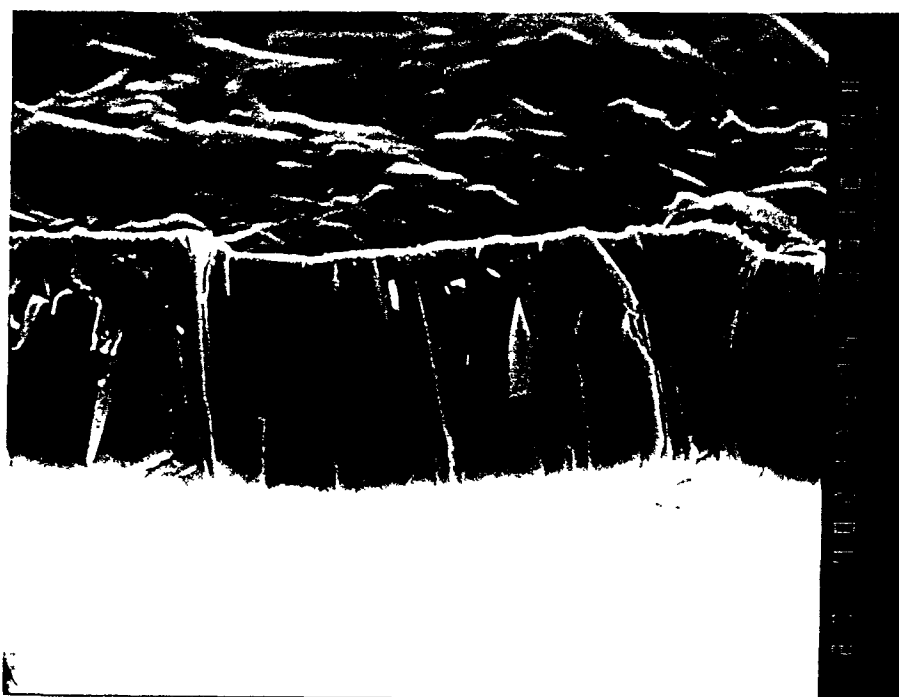
6.3 Elektroder, resistivitet

Tabel over resistivitet for en serie af prøvesamples og rør ses i tabel II. Det fremgår af tabellen, at modstanden af elektroder fremstillet ved éttrinssintring er væsentligt højere end modstanden af prøver fremstillet ved tottrinssintring (alle prøverne er fremstillet ved standard silketrykning). Dette er i god overensstemmelse med, at éttrinssintrede emner har væsentligt højere porøsitet, idet modstanden er proportional med porøsiteten.

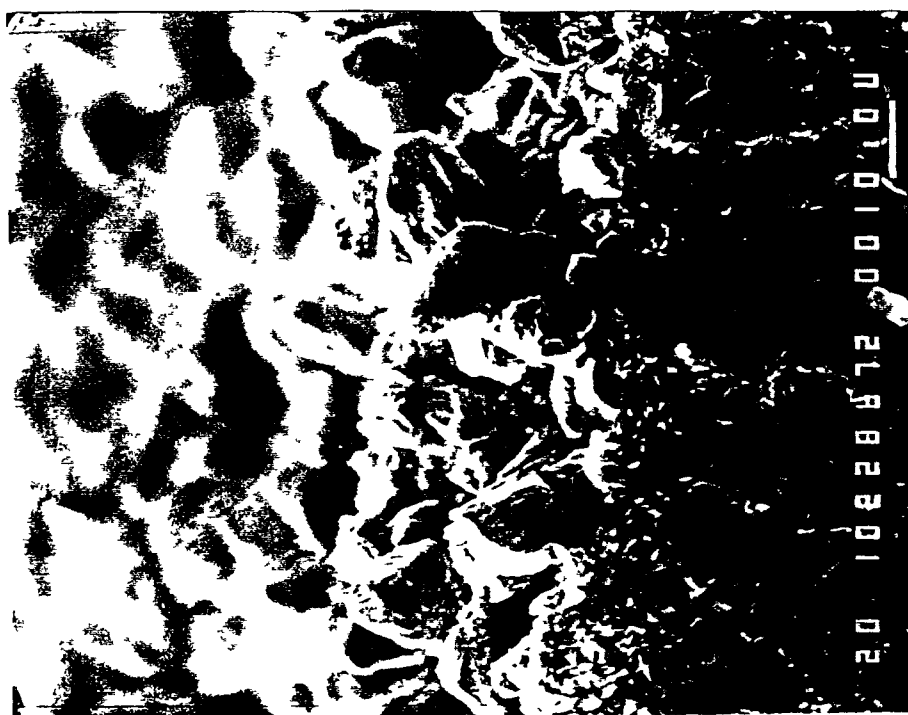
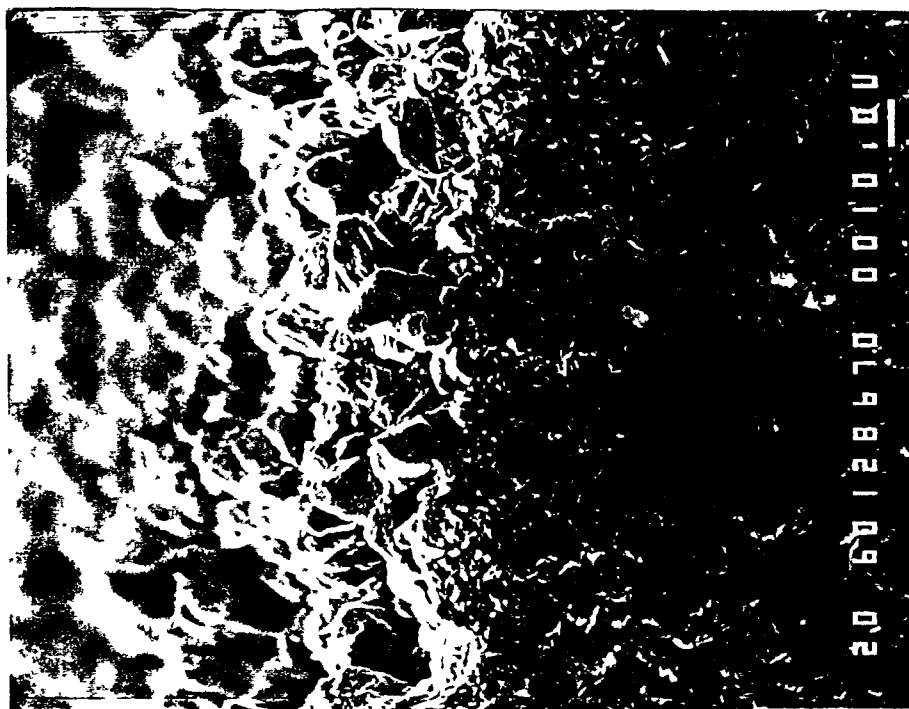
To identiske serier af prøvetryk med forskellige lagtykkelser fremstillet på plane α -alumina plader blev varmebehandlet efter de to beskrevne metoder. Forskellene mellem dem var udprægede.

I fig 8 ses ledningsevnen som funktion af lagtykkelsen. De fordeler sig i to markante grupper, hvor den høje ledningsevne modsvarer de emner, der er blevet varmebehandlet ved en tottrinsproces. Måling af den sintrede lagtykkelse og den mikroskopiske undersøgelse viste, at årsagen til dette er, at de entrins-behandlede emner har væsentlig større sintret lagtykkelse, svarende til en væsentlig større porøsitet (se tabel). Desuden stiger modstanden med lagtykkelsen for entrinssintrede. Dette kan skyldes, at porøsiteten stiger med lagtykkelsen.

Modstandsmålinger udført på B"-alumina rør forsynet med elektroder fremstillet ved kiss-



Figur 7 A: Struktur af molybdænelektrode fremstillet ved sputtering (ABB).



Figur 7 B: Struktur af molybdænelektrode fremstillet ved serigrafi og totrinsintring.

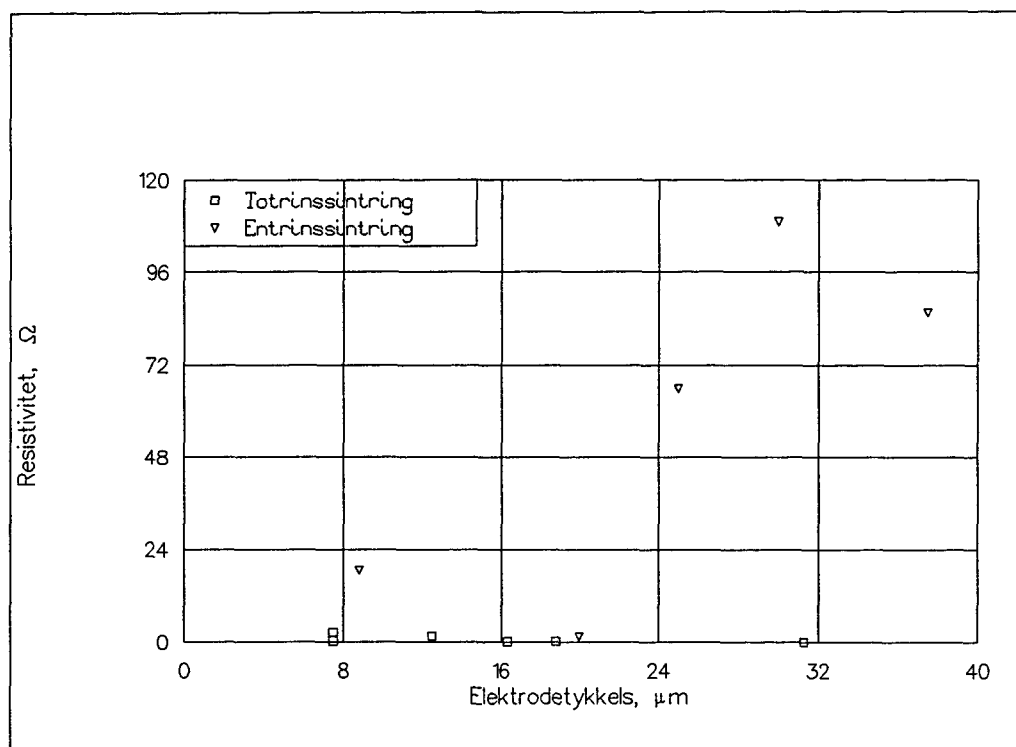
Tabel II

Sample Plade	Elektrode- pålægning	Tykkelse		Flademod- stand, ohm	Sintring	Mikroskopi/struktur
		Grøn	Sintret			
200193-1-1	Tryk, 1 lag	15	12,5	1,51	2-trin	Afrundede korn 20%
200193-1-2	Tryk, 2 lag	10	18,8	,023	2-trin	Afrundede korn 25%
200193-1-3	Tryk, 3 lag	35	31,3	0,09	2-trin	Afrundede korn 25%
200193-1-4	Tryk, 1 lag	10	7,5	2,57	2-trin	Afrundede korn 25%
200193-1-5	Tryk, 2 lag	30	7,5	0,28	2-trin	Afrundede korn 25%
200193-1-6	Tryk, 3 lag	30	16,3	0,15	2-trin	Afrundede korn
200193-2-1	Tryk, 1 lag			Emne tabt	1-trin	
200193-2-2	Tryk, 2 lag	15	25	66	1-trin	Afrundede korn 40%
200193-2-3	Tryk, 3 lag	20	37,5	86	1-trin	Afrundede korn 35%
200193-2-4	Tryk, 1 lag	5	8,8	18,7	1-trin	Nåleformede korn 50%
200193-2-5	Tryk, 2 lag	20	30	108	1-trin	Nåleformede korn 40%
200193-2-6	Tryk, 3 lag	35	20	1,44	1-trin	Nåleformede korn 40%
Rør						
080393-2-1	Sprøjtem.	-	-	150-750	1-trin	Nåleformede korn 40%
080393-2-2	Kissroll	-	-	6,9	1-trin	Nåleformede korn 30%

roll teknisk var sammenlignelige med disse værdier.

Der er ikke udført sikre målinger på sprøjtemalede samples. Forsøg på målinger på sådanne elektroder fremstillet efter såvel étrins- som tottrinssintring viste stærkt varierende resultater, og instrumentvisningen fluktuerede kraftigt under den enkelte måling. Dette antages at hænge sammen med den dårlige vedhæftning. Der antages simpelt hen ikke at være kontakt mellem de enkelte molybdænparkler i elektroden.

De usikre målinger indikerer dog væsentligt højere modstandsværdier end for silketrykte elektroder.



Figur 8: Modstand som funktion af lagtykkelse for to sæt af prøver. det fremgår klart, at modstanden af entrinssintrede prøver er markant højere end modstanden af totrinssintrede.

6.4 Celletest

Enkelte fremstillede rør er blevet testet som AMTEC-celler. Resultat af den mest gennemgribende test, udført hos ABB, Heidelberg, fremgår af tabel III.

7 KONKLUSION

De udførte forsøg har vist, at det er muligt at fremstille AMTEC-elektroder ved serigrafisk pålægning. Metoden er hurtig og den mekaniske vedhæftning af elektroderne er god. Den elektriske ydeevne af AMTEC-celler med serigraferede elektroder har dog i de indledende forsøg været væsentligt dårligere end for tilsvarende sputter-elektroder.

Forskellen i ydeevne kan skyldes den forskellige lagtykkelse, der er forholdsvis let at

Tabel III

Elektrodetype	Serigraferet	Sputtered
Lagtykkelse	~10 μm	~3 μm
Struktur	Kugleformet	Søjleformet
Modstand	28 Ωcm^2	1 Ωcm^2
Max strøm	1,9 A	70 A
Vedhæftning	God	Middel
Svækker β "-alumina	Nej	Nej

kontrollere via justering af trykkeproceduren og justering af pulverindholdet i trykpastaen.

Morfologien af laget kan i vid udstrækning styres via sintringsproceduren og valg af formen på udgangsmaterialet.

Der har i det gennemførte projekt udelukkende været anvendt udgangsmateriale i form af oxid. Anvendes i stedet metallisk udgangsmateriale, vil morfologien og styringen af den blive helt anderledes.

Ved den anvendte elektrodepålægning, hvor der anvendes en lang række hjælpestoffer, der senere skal fjernes igen ved binderuddrivning og reduktion, kan der ske en udfældning af fremmedstoffer i elektroden. Det kan være ikke fordampelige uorganiske reststoffer fra de organiske komponenter, eller, især ved den direkte reduktion, hvor hele varmebehandlingen foregår under reducerende atmosfære, forkullede tungt fordampelige rester af de organiske komponenter. Disse reststoffer/fremmedstoffer kan have en ukendt indflydelse på elektrodens funktion. Der er i dette projekt ikke blevet undersøgt, om der er sådanne reststoffer og fremmedfaser i elektroden eller i interfacen og deres eventuelle indflydelse er ikke blevet vurderet.

Der er opbygget en teststand til test af AMTEC-celler.

Hele AMTEC-konceptet er blevet grundigt vurderet. Der er en række uløste tekniske problemer omkring materialevalg og fremstillingsmetoder. Der er dog ingen af problemerne, der synes uoverskuelige at løse og sikkerhedsproblemerne ved drift af et anlæg synes heller ikke uløselige.

No Page 33 located in original document.

9 **REFERENCER**

- 1): N. Weber: Energy Convers. **14**, 1 (1974).
- 2): T.K.Hunt, N.Weber, T.Cole, i "Solid State Ionics" Vol. 5, J.B.Bates og G.Farrington, Ed, p. 263, North Holland Publishing Co, Amsterdam (1981).
- 3) M.Fritz, M.R.Barbosa, G.Staikov, W.J.Lorenz, M.Steinbrück og R.Knödler: "Electronic conductivity of Na β "-alumina ceramics at high temperatures" Solid State Ionics **62** (1993) 273-277.
- 4) Qi Fang, Privat meddelelse.
- 5) R.M. Williams et al: "The Role of Oxygen in Porous Molybdenum Electrodes for the Alkali Metal Thermoelectric Converter", Journal of the Electrochem Soc. **133** (8) (1986).
- 6) R. Knödler et al: "Characterization of porous AMTEC electrodes operating at 800°C" Submitted for Journal of the Electrochem Soc. 1991.
- 7) J.R. McBride et al: "Advances in Design and Performance of SHE System Components" Proceedings of the 24th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Washington DC, August 6-11, 1989, p 683.
- 8) J. Crowley Christopher: "Condenser Design for AMTEC Power Conversion" Proceedings of the 26th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Boston, Massachusetts, August 4-9, 1991, v. 5, p. 456.

- 9) Privat meddelelse, Friderich Harbach, ABB.
- 10) DK-SOFC-R9, Rapporter for juni-december 1991 fra projektdeltagerne i DK-SOFC programmet, 2. del, 2-I, Risø, marts 1992.