

כנס: מקורות אנרגיה מתקדמים IFCBC, אוניברסיטת ת"א, 24.12.06

מה חדש בתחום תאי דלק המבוססים על אוקסידים, SOFC.

פרופ. אילן ריס

פקולטה לפיסיקה, טכניון, חיפה

riess@tx.technion.ac.il

תוכן:

1. הקדמה.
2. תאי דלק על בסיס אוקסידים, תכנון קונוונציונאלי, אתגרים והישגים.
3. תאי דלק על בסיס שכבות אוקסידים פרוזיביות תוך שימשו בתערובת אוויר עם דלק, יתרונות, אתגרים, הישגים.
4. מה נעשה בטכניון.

הקדמה:

1. שוק הדלק העולמי הוא מסדר גודל של 10^{12} \$ לשנה.
2. צריכת האנרגיה הולכת וגדלה, המקורות הקיימים הולכים ואוזלים דבר המביא לעליית מחירים שאת סופה עדיין לא ראינו. יש לזה גם השלכות פוליטיות.
3. מכאן כדאיות לפתח טכנולוגיות חדשות וביניהן:
כאלה המביאות לחיסכון באנרגיה בכלל,
וחסכון בהמרת אנרגיה בפרט, תוך שימוש בתאי דלק עם נצילות בערך כפולה מזו של מנועי שריפה פנימית.
4. הערכה שבשנת 2010 יקנו מערכות של תאי דלק (מסוגים שונים) בהיקף של 100 מיליארד \$.
5. תאי דלק מסוג SOFC המבוססים על תחמוצות ופועלים בטמפרטורות גבוהות ישמשו בעיקר לשלוש מטרות: (1) חשמל למתקני קבע, (2) לרכבים (3) לצרכים צבאיים.
6. 70% ממשקל התספוקת שהצבא (ארה"ב) משנע במלחמה זה דלק. לכן חיסכון של 50% משמעותו אדירה. לתאי דלק יתרון צבאי נוסף: עבודה שקטה.

6. קיים צורך באפשרות לנייד אנרגיה. הדרכים לכך:

א. לנייד את הדלק.

ב. לנייד אנרגיה חשמלית, קרי מצברים.

7. הדלק יבוא בתקופה הקרובה ממקור פוסילי, (שמן אדמה, גז, פחם), ביו גז, מהמרת אנרגיה שמש (אלקטרוליזה בעזרת אנרגיה השמש)

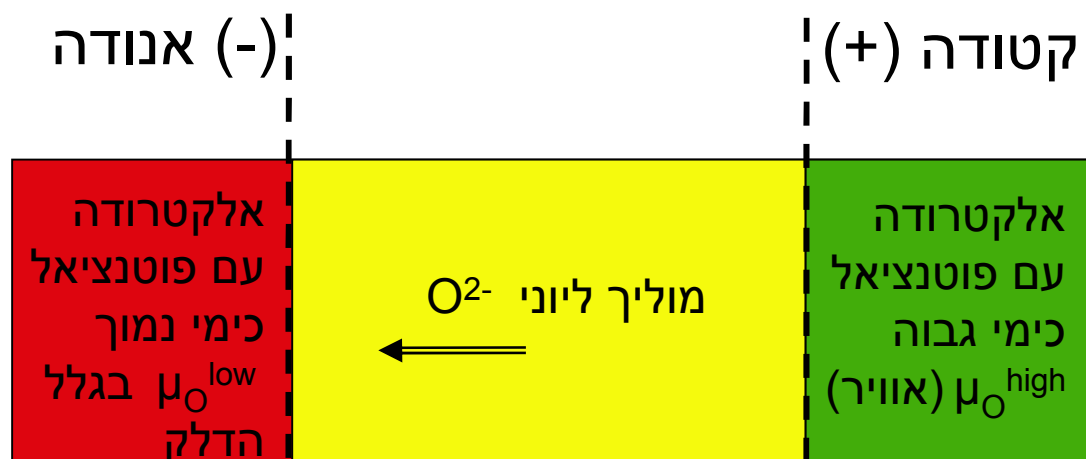
ובעתיד כתוצר מריאקציה גרעינית ואלקטרוליזה של מים ואז הדלק יהיה מימן.

אפשרות אחרת שהדלק יהיה דו שלבי: חומר כימי, כגון מתכת, העובר הפרדה והכנה במקום מרכזי, ע"י חשמל המוזן מכור גרעיני. חומר זה מנויד ומייצר מימן (בריאקציה חימצון של המתכת בעזרת המים) במקום אחר, in – situ, כפי שמציעה חברה ישראלית בשם: אנג'ינואיטי.

8. בשני המקרים בהם מעורב דלק יש צורך בהמרה יעילה של הצורה הכימית של האנרגיה לצורה החשמלית (ומכנית) ולכן תאי דלק יהוו חוליה חיונית במערך האנרגיה העולמי בעתיד, ככל שניתן לחזות אותו.

סוגים שונים של תאי דלק:

1. עקרון הפעולה כמו במצבר: מחיצה מוצקה או נוזלית המעבירה יונים אבל איננה מעבירה אלקטרונים משמשת להפרדת מטענים תחת גרדיינט פוטנציאל כימי.
2. בתא דלק הפוטנציאל הכימי הגבוה של החמצן הוא באוויר והפוטנציאל הכימי הנמוך הוא בצד הדלק בו החמצן מסולק ע"י הריאקציה עם הדלק.
3. תא הדלק הוא, סכמטית, אם היון העובר הוא של חמצן O^{2-} :

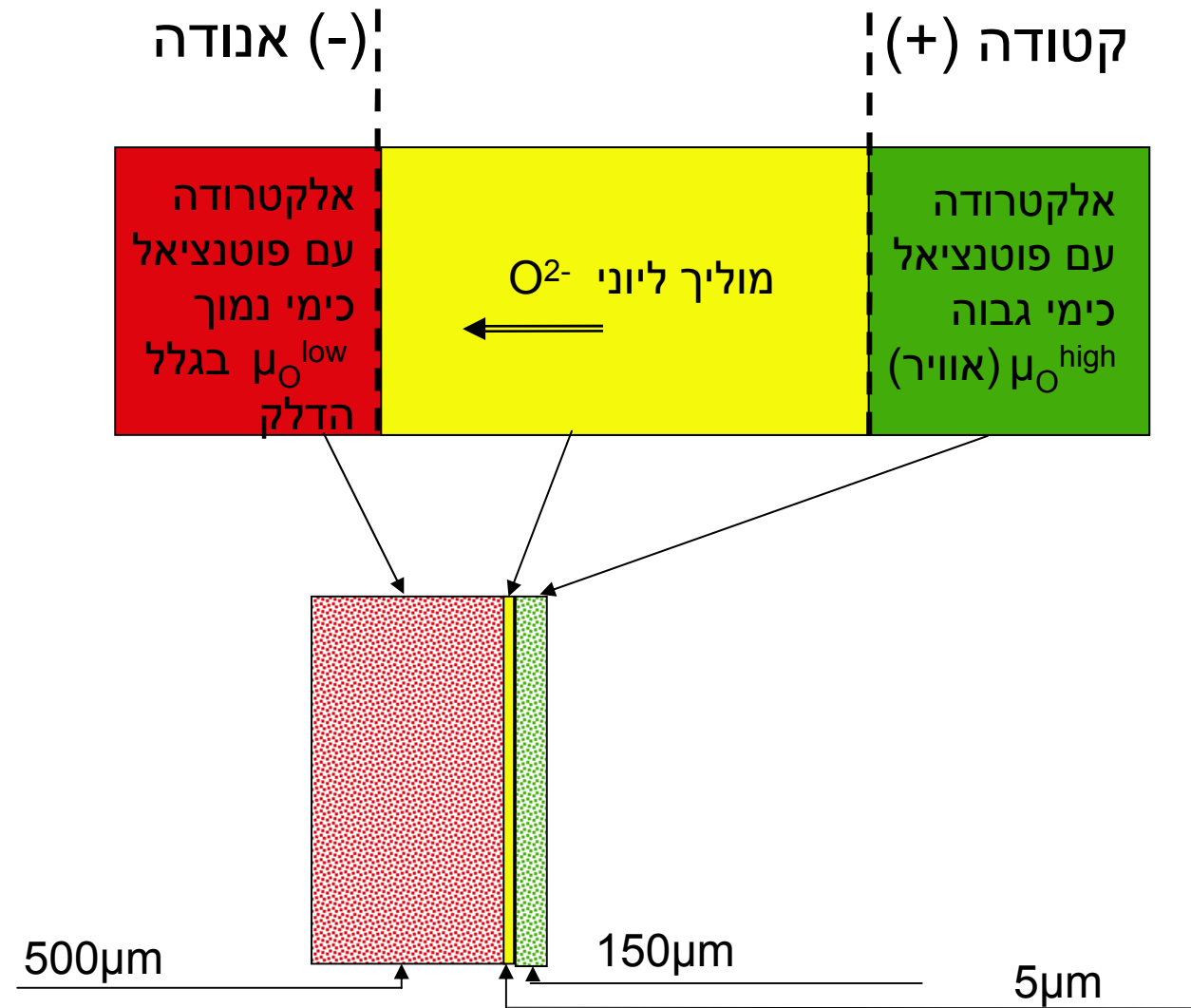


4. תאי הדלק נבדלים בחומרים מהם עשויים האנודה, הקטודה והאלקטרוליט ולכן גם בטמפרטורת העבודה. היונים הניידים יכולים להיות יוני חמצן במחיצות קרמיות, פרוטונים בפולימרים ובחומצות, CO_3^{2-} בקרבונטים מותכים, וקבוצות OH^- בבסיסים.
5. הסוגים העיקריים כיום: (א) על בסיס פולימרים עליהם ידבר פרופ. פלד, (ב) על בסיס תחמוצות הנידונים כאן. (ג) Molten carbonate FCs (ד) PAFC (H_3PO_4)

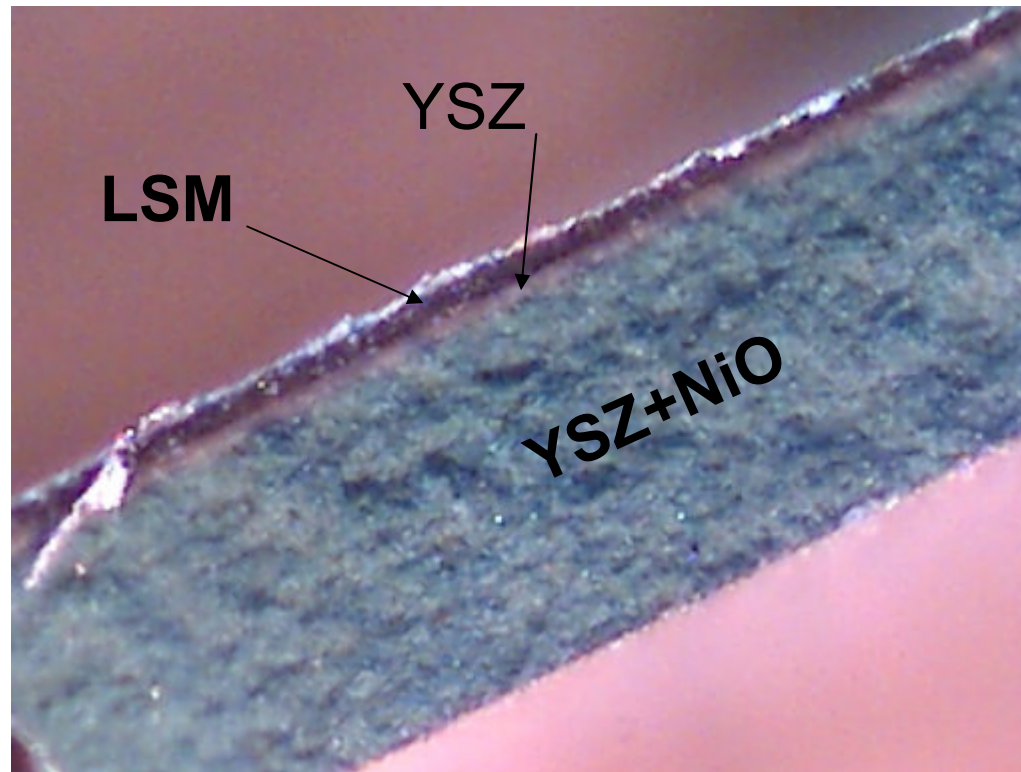
תא דלק על בסיס תחמוצת (קרמיקה), Solid Oxide Fuel Cell - SOFC

1. האלקטרוליט:
ישנן תחמוצות המוליכות, בטמפרטורות גבוהות, יוני חמצן או פרוטונים.
2. עיקר המאמץ מוקדש לאלה המוליכות יוני חמצן.
3. תחמוצות עיקריות: $\text{Y}_2\text{O}_3|_{0.1} \text{ZrO}_2|_{0.9}$ (YSZ) או הרכבים קרובים.
 $\text{CeO}_2|_{0.9} \{\text{Gd}_2\text{O}_3|_{0.1} \text{ or } \text{Sm}_2\text{O}_3|_{0.1}\}$ (GDC or SDC) או הרכבים קרובים.
4. תחום טמפרטורת העבודה יורד עם השנים ככל שניתן לייצר שכבות דקות יותר.
הסיבה שהתנגדות הסגולית של השכבה עולה עם ירידת הטמפרטורה וזה מתקזז ע"י דיקוק השכבה.
5. בעבר העובי היה 1 מ"מ וטמפרטורת העבודה 1000 מ"צ. כיום עובי השכבה ירד ל- 5 מיקרון וטמפרטורת העבודה ל- 700 מ"צ עבור YSZ ול- 550 מ"צ ל- GDC.
6. גם האלקטרודות מכילות תחמוצות מוליכות.
האנודה היא תערובת של האלקטרוליט עם ניקל.
הקטודה היא למשל עבור YSZ: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-x}$ (LSM). תחמוצת זו היא מתכת על פי הגדרה של מתכות.

מבנה אלמנט אחד של תא SOFC שטוח עם אנודה פרוזיבית כבסיס



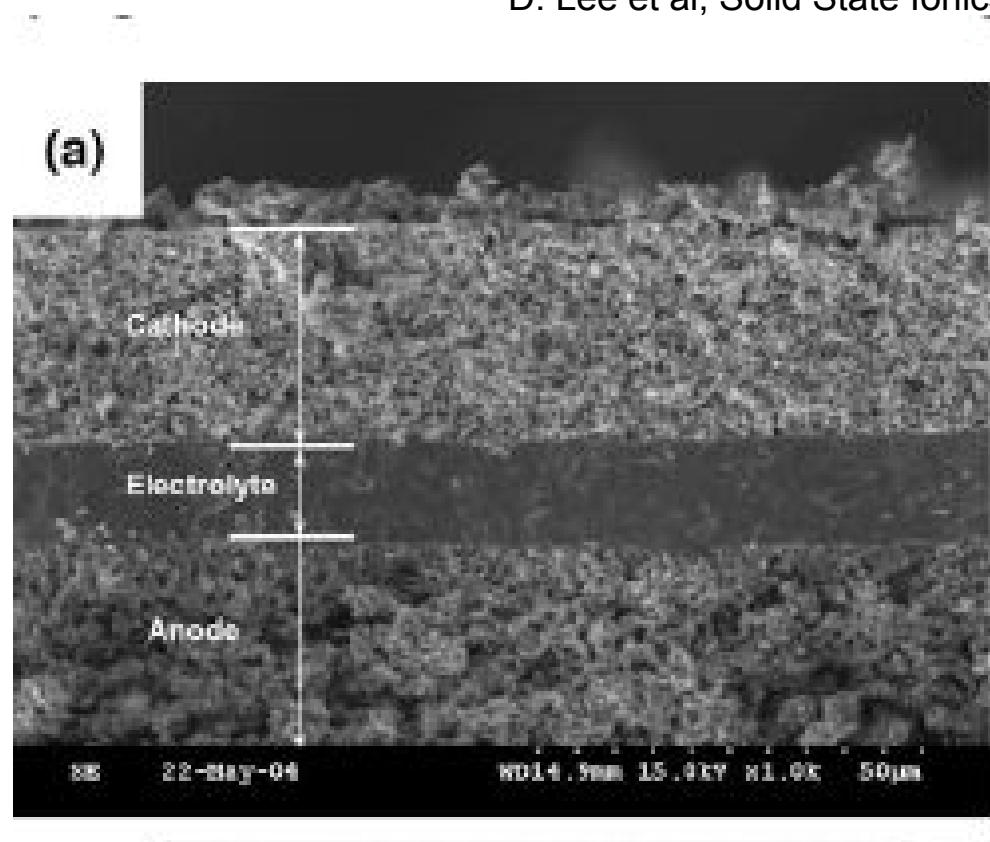
שלוש השכבות של תא אלמנטרי מבוסס על YSZ בעובי של 1 מ"מ. (טכניון).



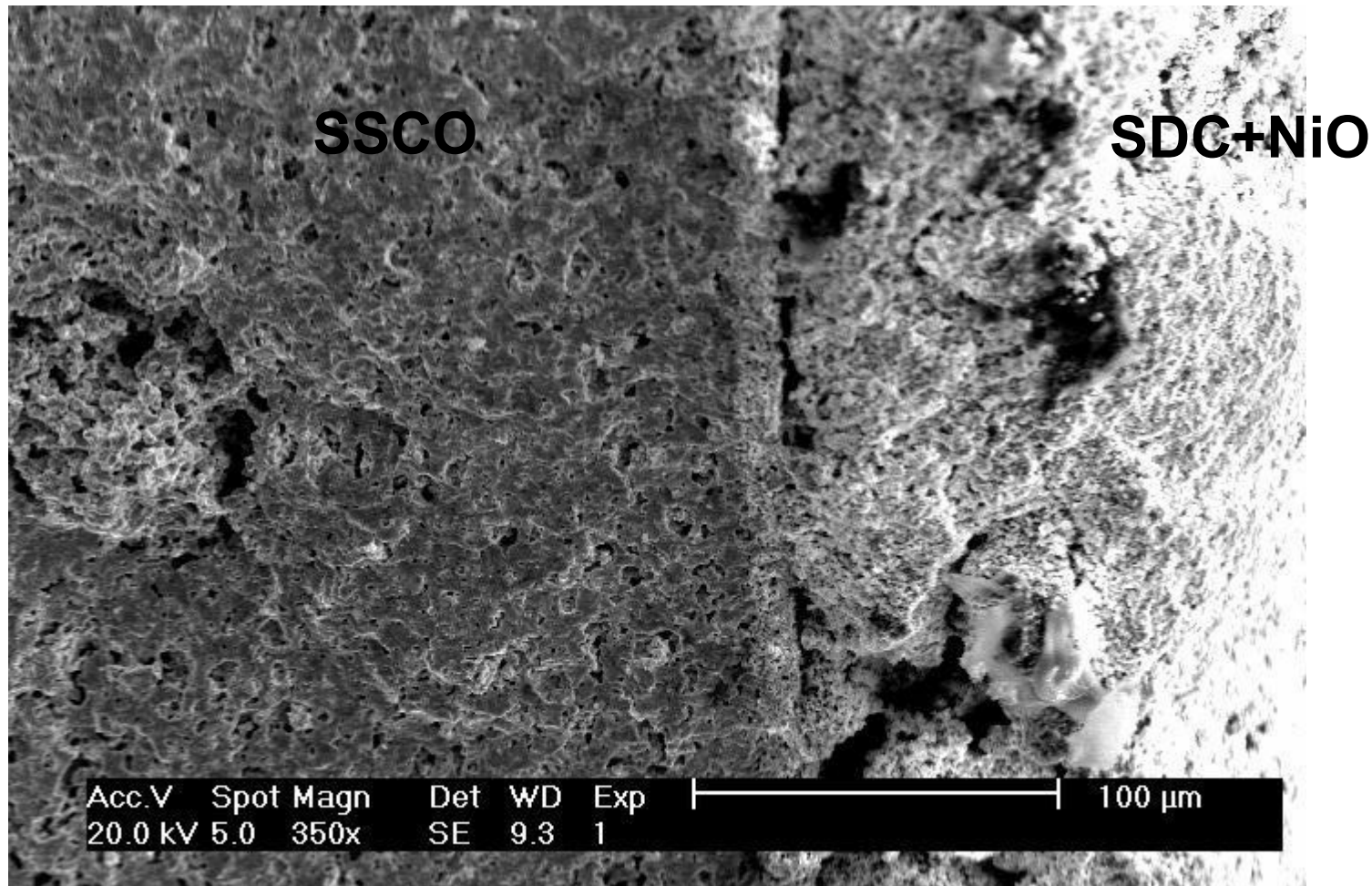
הערה: תחמוצת הניקל מתחזרת בנוכחות הדלק לניקל.

שלוש השכבות של תא אלמנטרי מבוסס על YSZ

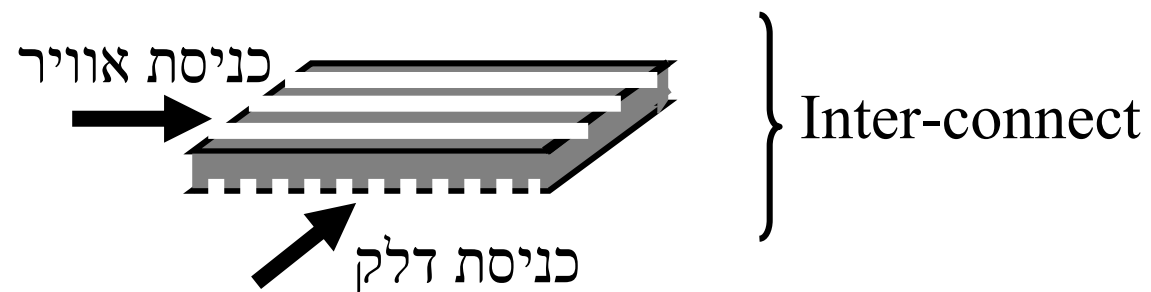
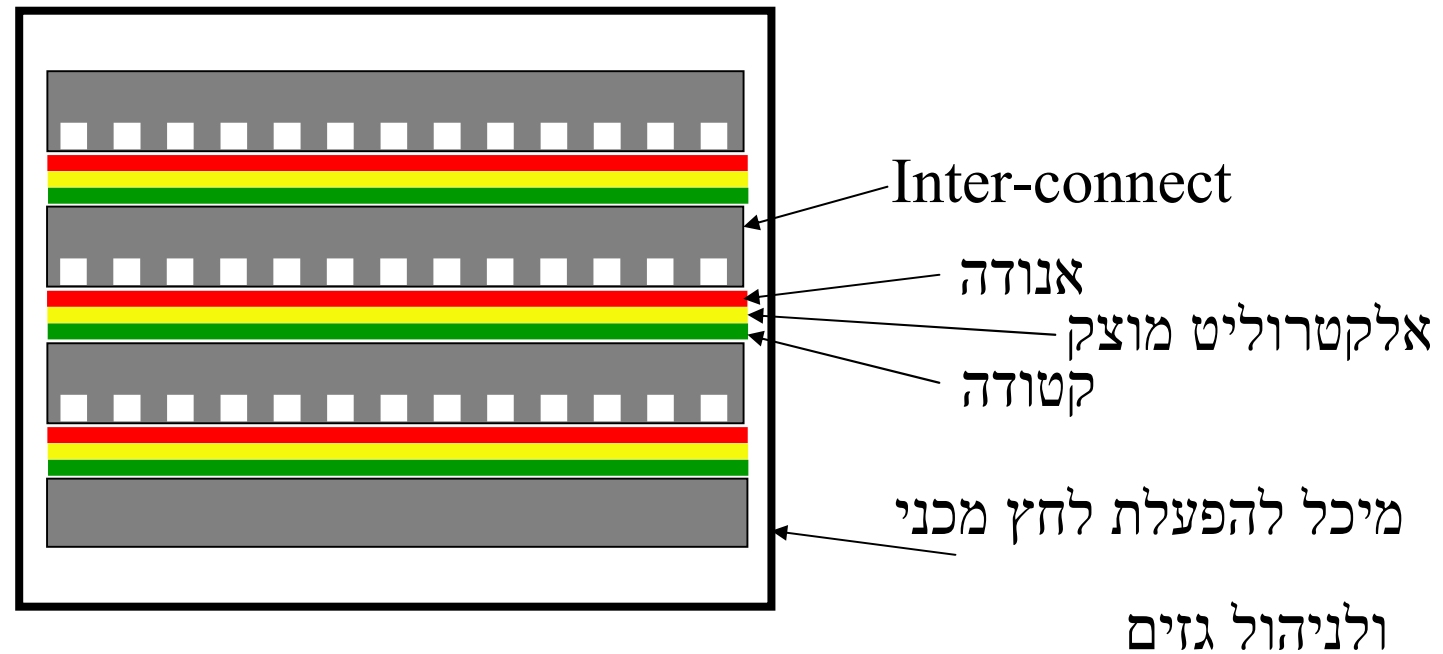
D. Lee et al, Solid State Ionics, 176 (2005) 1021

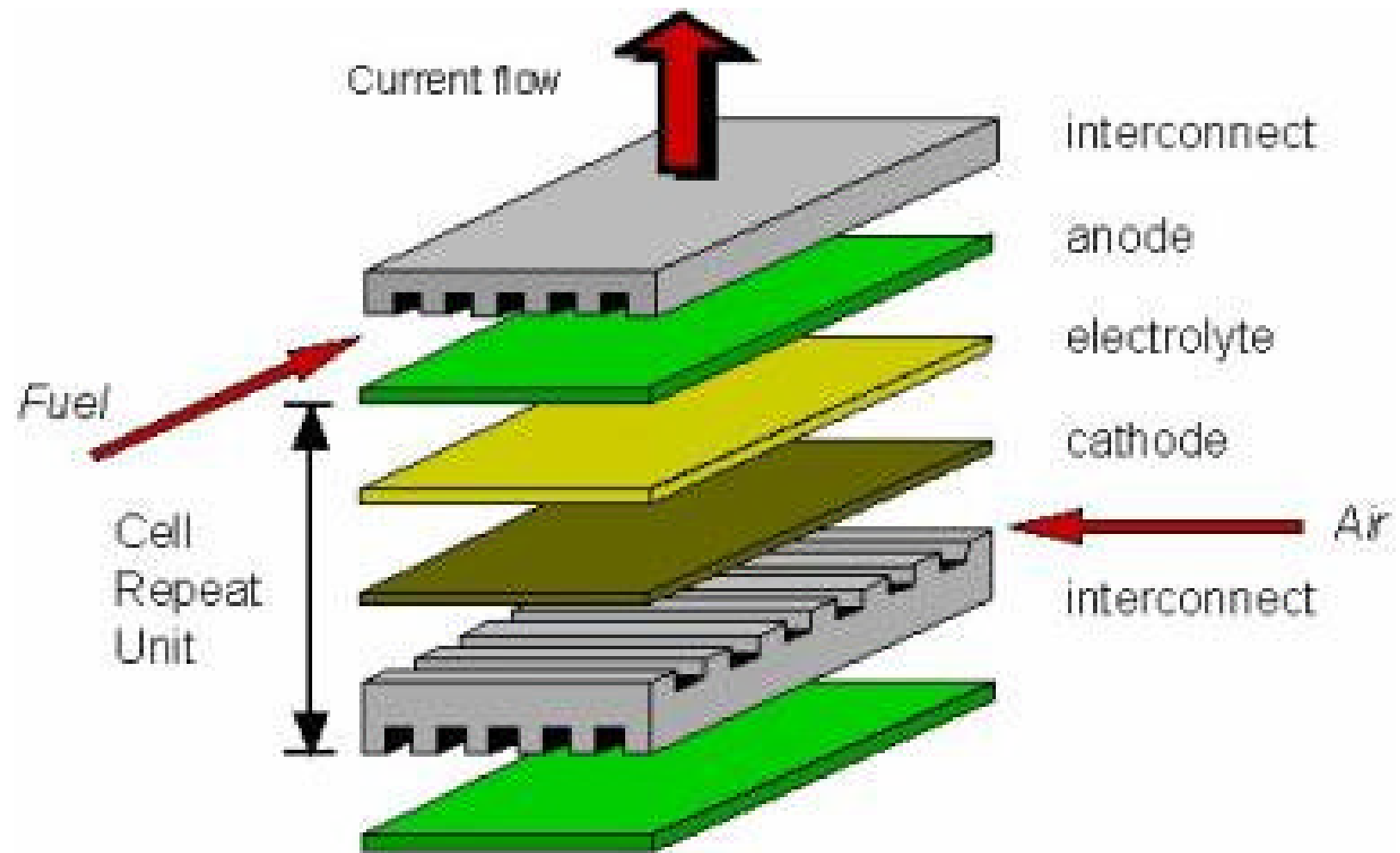


בתמונה הבאה רואים שלוש שכבות שהוכנו אצלנו בסינטור יחיד: שכבת SDC+NiO פורוזיבית מימין, שכבה אטומה, דקה של SDC וקטודה (SSCO) לא מספיק פורוזיבית משמאל. מיעוט הפורוזיביות בקטודה, עם טמפרטורת סינטור נמוכה יחסית, מצביע על קושי שנתקל בו גם בהמשך. (טכניון)

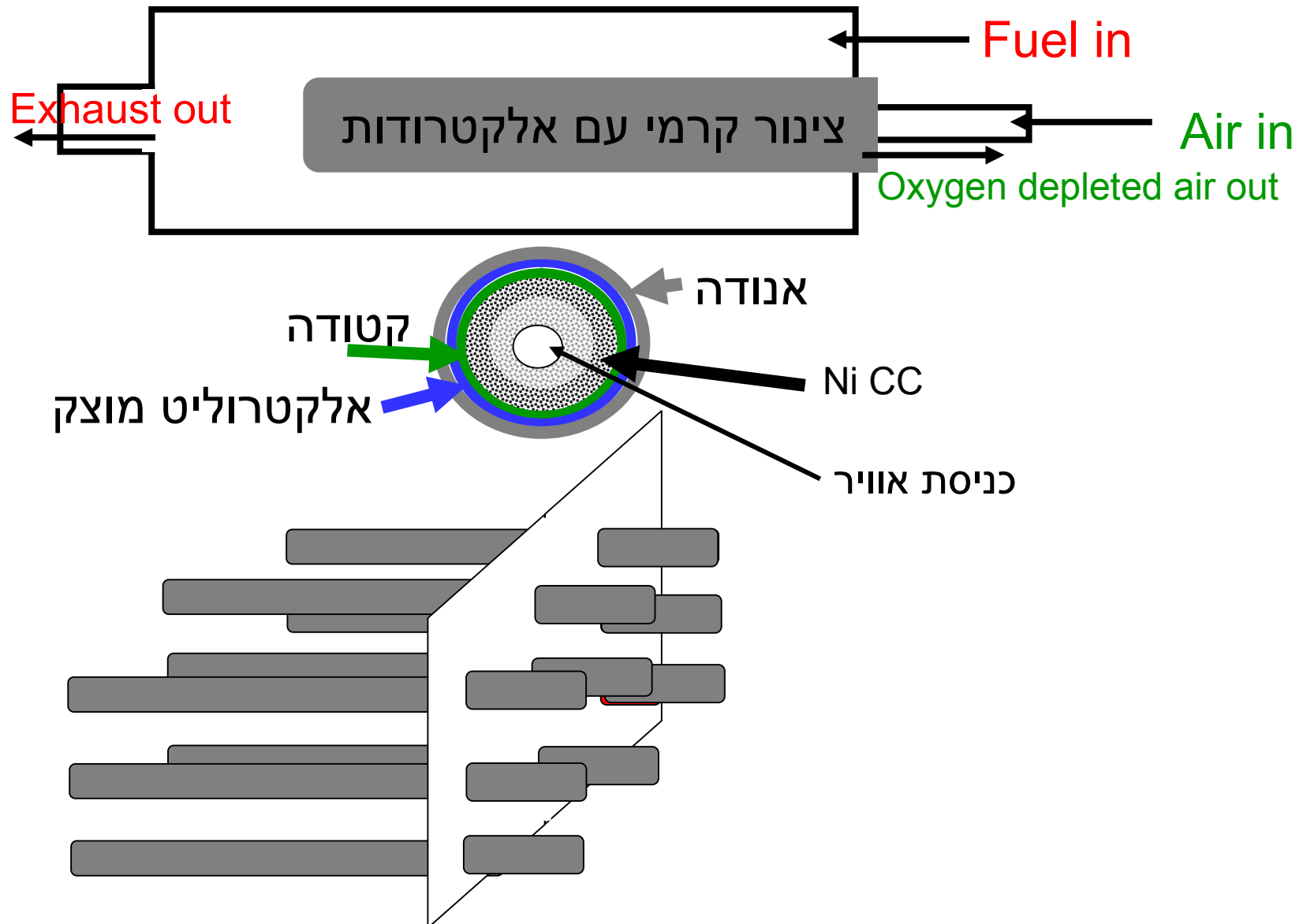


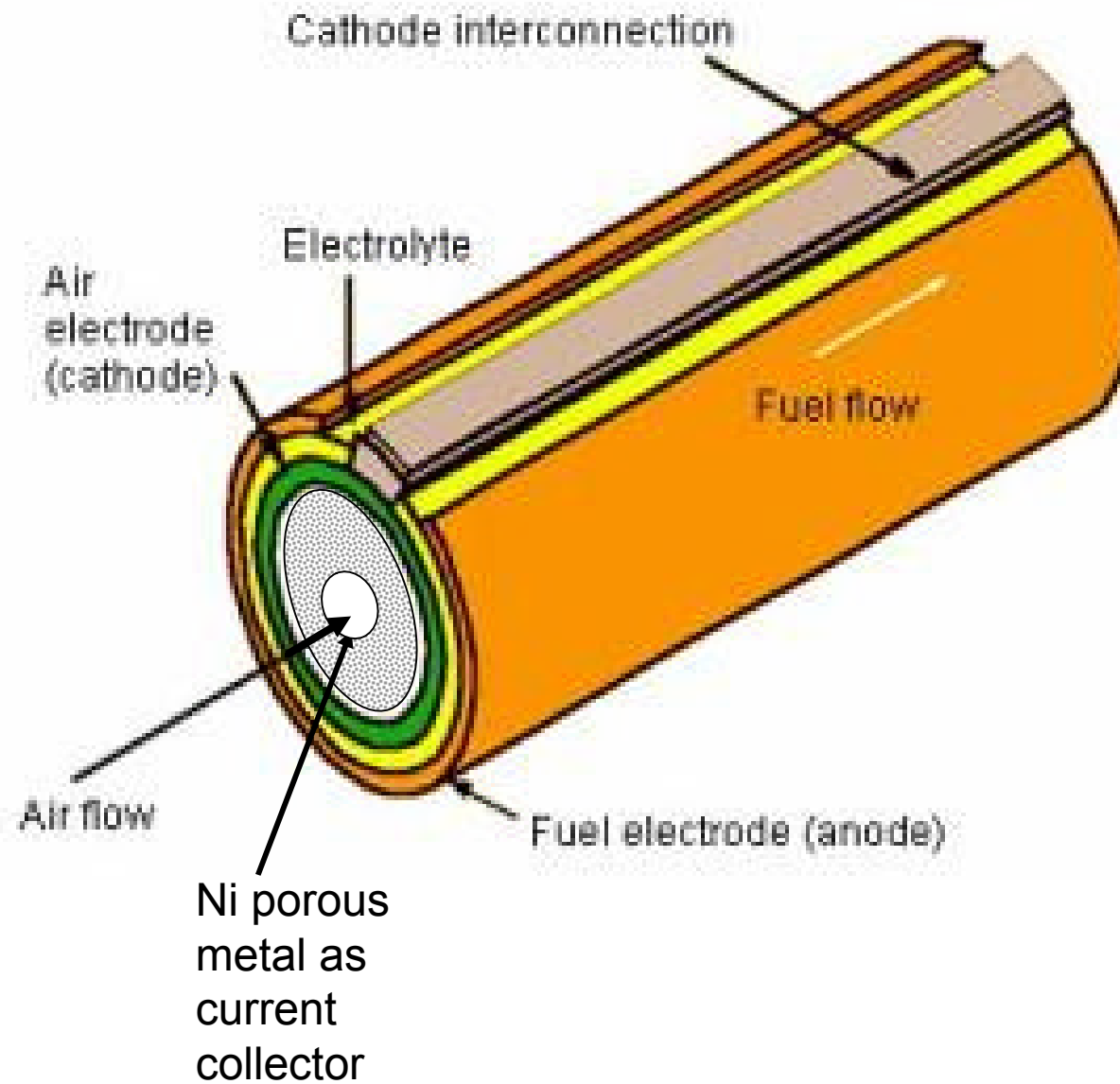
ד. תאים שטוחים (Planar SOFC). ציור חתך:





Tubular SOFC:







Flattened tubular (Simens):



A proof-of-concept HPD Delta 9 stack
(picture courtesy of Siemens)

MHI:

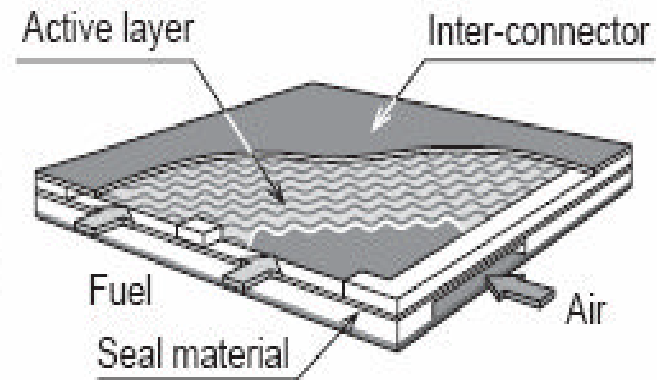
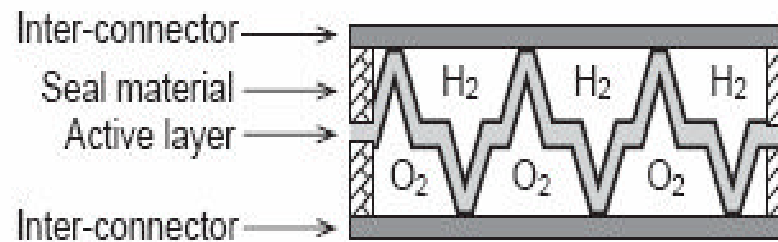
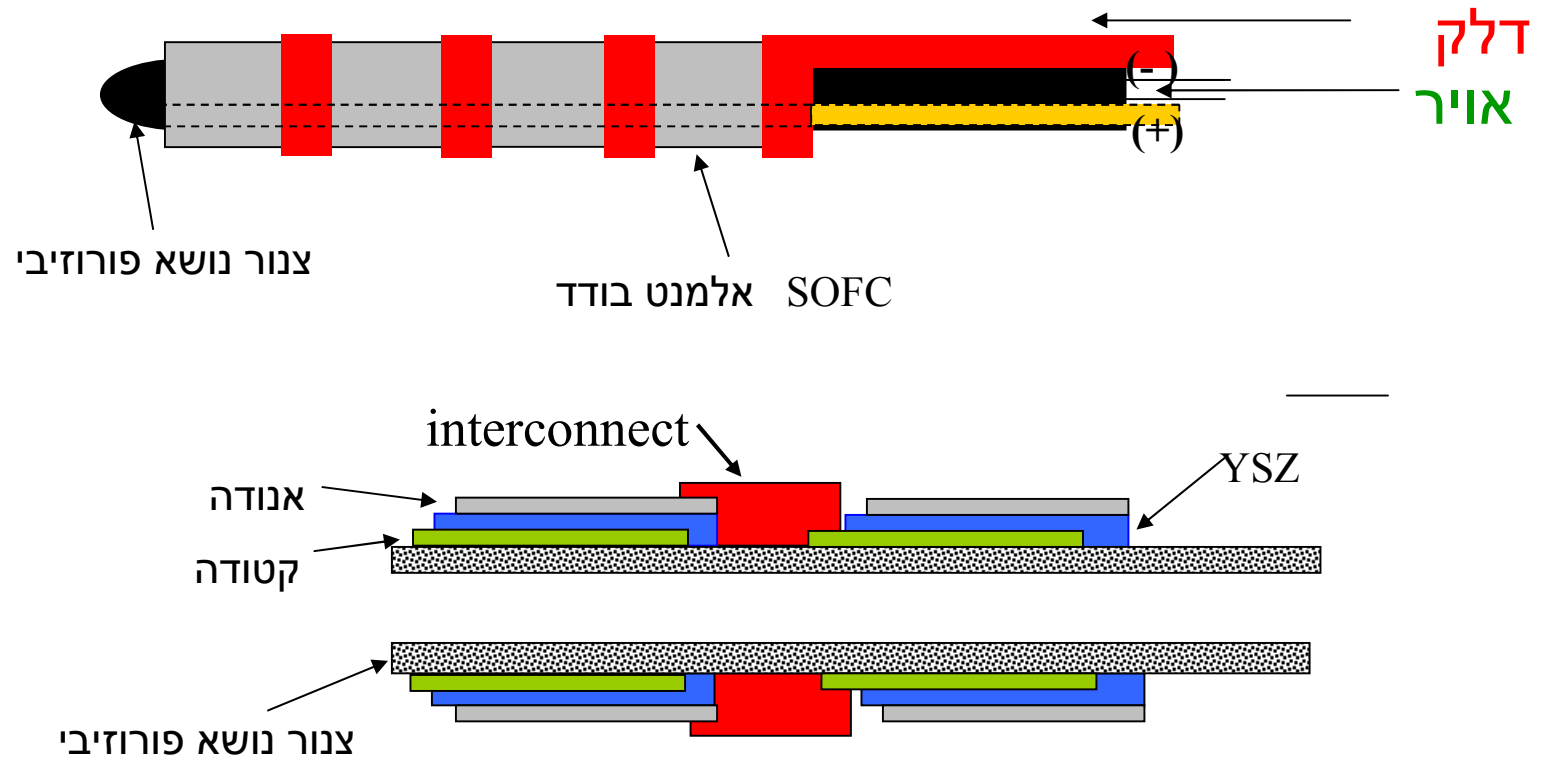


Fig. 9 Structure of MOLB Type SOFC

- ג. צינור קרמי פורוזיבי ועליו מספר אלמנטים של תא דלק מחברים בטור (רולס-רויס, EPDC& MHI יפן):



יתרונות וחסרונות של תא דלק מסוג SOFC:

החסרונות:

1. כפי שניתן להבין, תהליך הפיתוח להכנת התא איננו פשוט וגם לאחר שנקבעה הדרך תהליך ההכנה דורש מקצועיות רבה בתחום הקרמיקה המתקדמת.
2. בתא הבנוי על אלמנטים שטוחים:
 - א. יש צורך לערם אותם לערימה (stack),
 - ב. להוסיף שכבות ביניים מוליכות תוך יצירת מגע חשמלי טוב ותוך הזרמת הגז המתאימים לכל אנודה, כאשר כל השכבות קשיחות למדי.
 - ג. וזאת תחת אטימות מירבית כנגד דליפת גזים מצד לצד.
3. התא יקר יחסית. כרגע אוסף הזרם (current collector) המהווה מקשר חשמלי בין התאים האלמנטרים וגם כסעפת לגזים, הוא החלק היקר ביותר.
4. עובי כל אלמנט יחד עם אוסף הזרם כ- 5 מ"מ.
5. ההספק הניתן להוציא מסמ"ר הוא כ- 1 ואט. מלוח של 10X10 סמ"ר כ- 100 ואט. לכן הליבה להתקן של 10kW גובהה 50 ס"מ והנפח שלה 5 ליטר. (הנפח של ההתקן גדול יותר בגלל הבידוד הטרמי, מעטפת עם חיזוקים, מערכת ניהול הגזים, מערכות חשמליות להמרת זרם ישר בזרם חילופין ובד"כ גם רפורמר חלקי לדלק פחמני).¹⁶

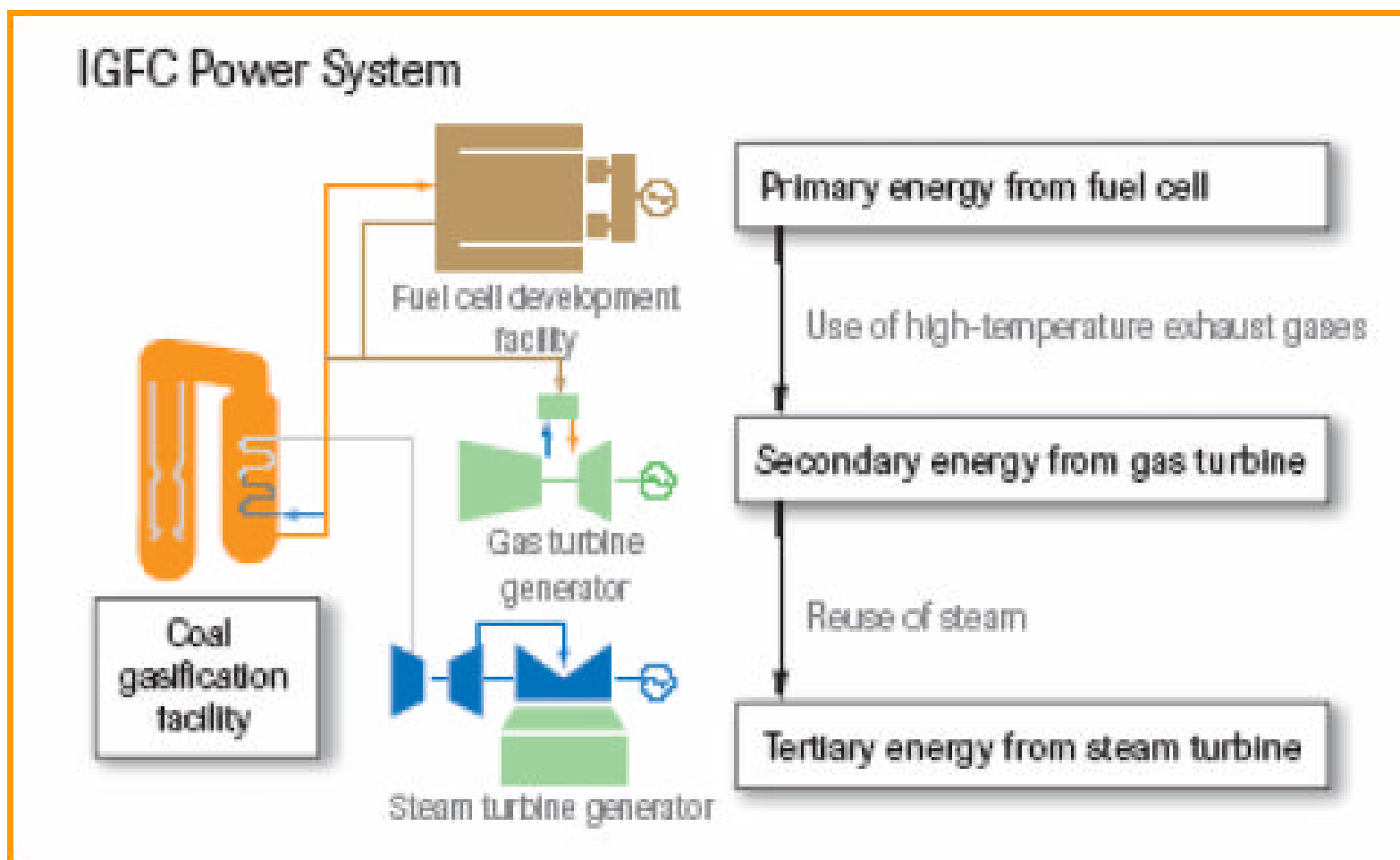
יתרונות:

1. איננו זקוק לקטליזטורים יקרים, משום שהוא עובד בטמפרטורות גבוהות.
2. החומרים מאד יציבים כימית ולאורך זמן בטמפרטורות מתחת ל- 800 מ"צ.
3. רגישותם לזיהומים מסוימים לא קיימת. למשל, CO מהווה דלק.
4. רגישותם למזהמים אחרים פחותה, למשל ל-S, וניתן לנקותם ע"י חימצון יזום מדי פעם.
5. ניתן, עקרונית, להפעיל את התא ישירות על מתן (CH_4) ללא רפורמר.
6. הגזים הנפלטים מתאים אלה חמים ויכולים לשמש למטרות נוספות, למשל ליצור חשמל נוסף. דבר זה מעלה את הנצילות המשולבת ליצירת חשמל ל- 70%.
7. השאלה היא: האם ניתן לנצל את היתרונות של תא דלק מסוג SOFC תוך הוזלה ניכרת בתהליך ההכנה וביטול הגבלות על אטימות לדליפת גזים פנימית וללא רפורמר.
8. התשובה: כן. לצורך זה נבחן עקרון פעולה קצת שונה ואת ההישגים עד כה.

- DOE's Solid State Energy Conversion Alliance (SECA).
- Coordinated: DOE and Pacific Northwest National Laboratory.
- Target: modular, low-cost, near-zero emissions SOFC systems, using coal syngas, natural gas, or hydrogen.
- Cleanest coal-based power plant, most abundant and underutilized resource.
- 3-10 kW power generation SOFC system, at \$400/kW, by 2010.
- Currently six projects are funded:
 - 1) sulfur poisoning of SOFCs.
 - 2) glass-based SOFC seal.
 - 3) "self-healing" glass seals
 - 4) interconnect.
 - 5) multi-layered nano coating of SOFC interconnect.
 - 6) diesel (סולר) injector and mixing chamber technology for reformer.

- Interconnect materials for different T range:
- 900-1000 C range: nickel base alloys Inconel 600.
- At or below 800 C: ferritic steels.
- Below 700 C: stainless steels.

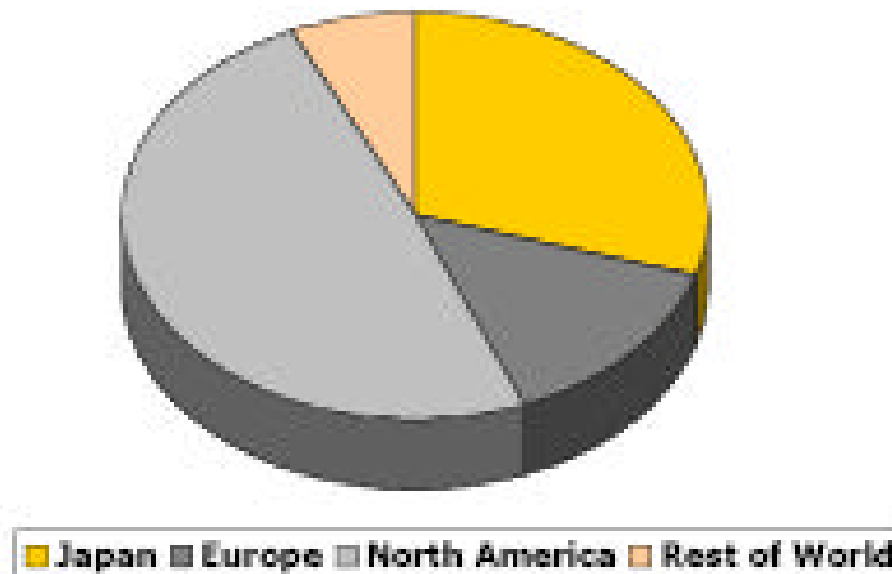
- Current trend: Hybrid system, SOFC + Turbine generator
- Siemens: first proof-of-concept, solid oxide fuel cell/gas turbine hybrid system.
- Total output of 220 kW, 200 kW from SOFC, 20 kW from microturbine generator.
- Electrical efficiency: 53 percent.
- Other companies developing SOFC hybrid systems:
GE Energy
Rolls Royce
- 25% of the SOFC systems developed to day are hybrid.



**A schematic of the IGFC under development at J-Power
(picture courtesy of J-Power)**

שני שלבים נוספים של טורבינות.

Region of Operation



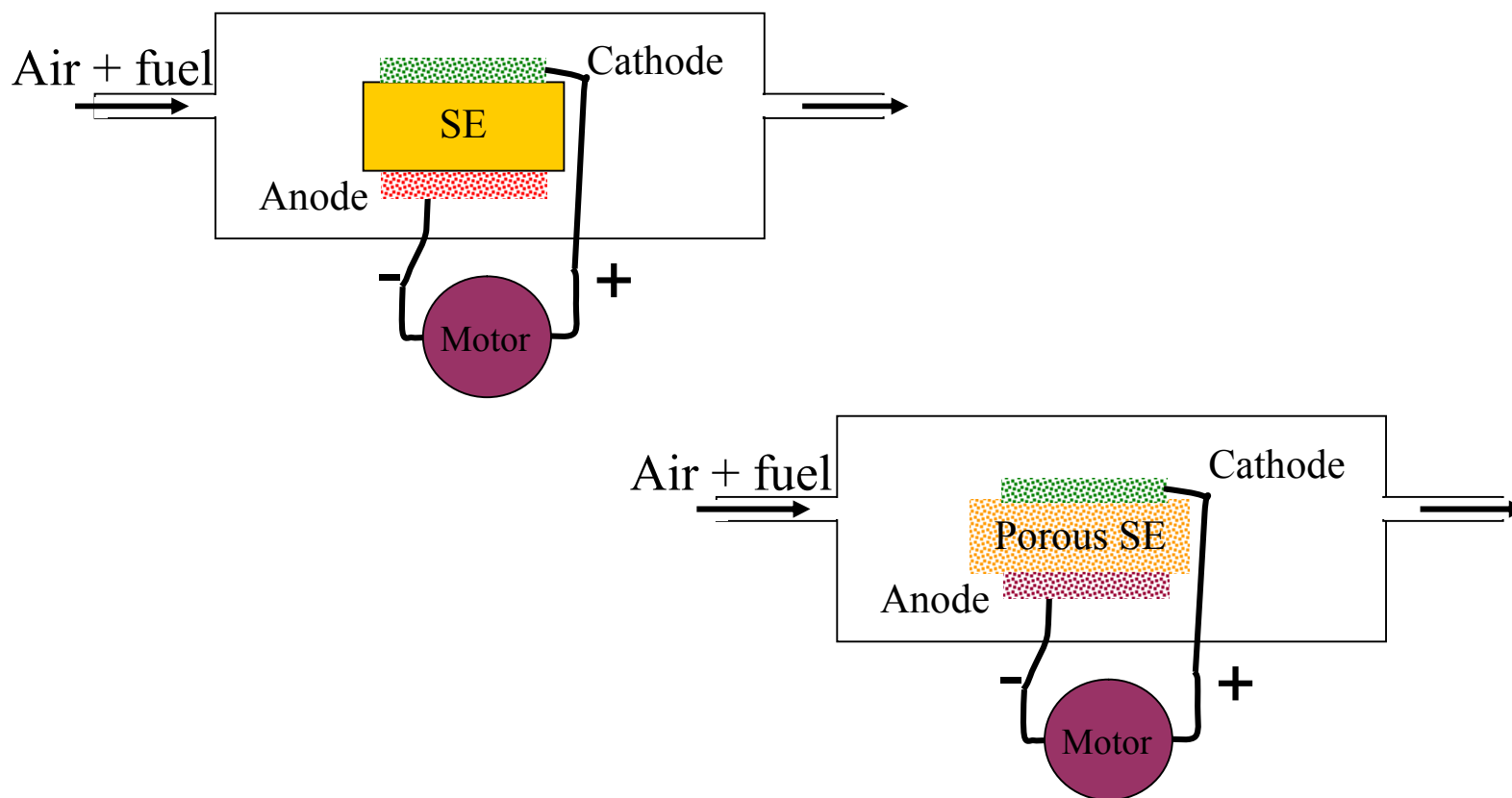
1) ארה"ב+קנדה 50%, 2) יפן, 3) אירופה 4) השאר (בעיקר קוריאה).

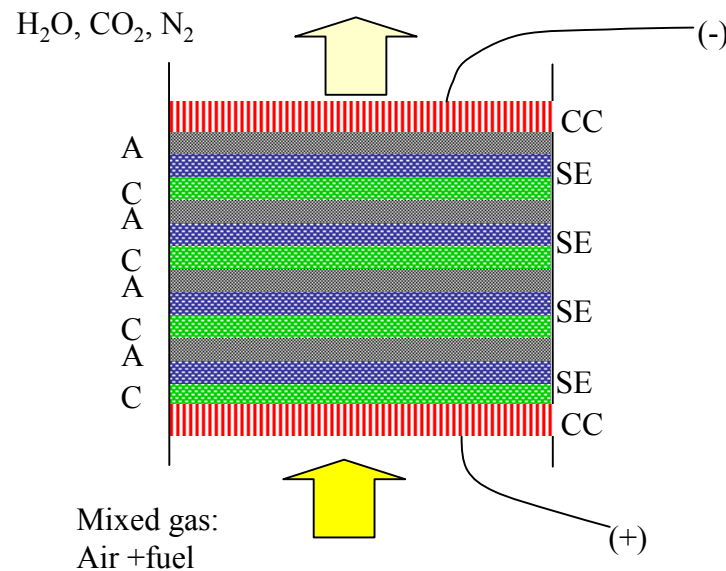
- Companies developing SOFCs (out of 20 companies developing all four types of FCs):
 - GE energy (USA)
 - Acumentrics (USA)
 - Siemens (USA)
 - Ztek (USA)
 - Versa Power Systems (USA/CANADA)
 - MHI (Mitsubishi heavy Industry) + J. Power
 - MHI + Electric power development (EPDC)
 - MHI + Chubu Electric Power
 - MHI and University (+NEDO): Planar SOFC.
 - Rolles-Royce (UK).
-
- Types of SOFCs: all versions.
 - Power: 1kW – few MW

תא דלק הפועל על תערובת של אוויר עם דלק:

תנאי הכרחי לכך: סלקטיביות של האלקטרודות כך שאחת תזרז את תהליך האנודי והשניה את התהליך הקטודי ויחד עם זאת הן לא תזרזנה את התהליך האחר ולא את הריאקציה הכימית הישירה של שריפת הדלק עם החמצן! אלה דרישות מחמירות.

I. Riess, P.J. v-d Put and J. Schoonman, Solid State Ionics, 82 (1995) 1.





תכנון חדשני של תא דלק מנצל את הפורוזיביות של כל השכבות. תערובת של אוויר עם דלק מוזרקת לתוך התא מצד אחד ועוברת דרך כל האלמנטים המונחים זה על גבי זה.

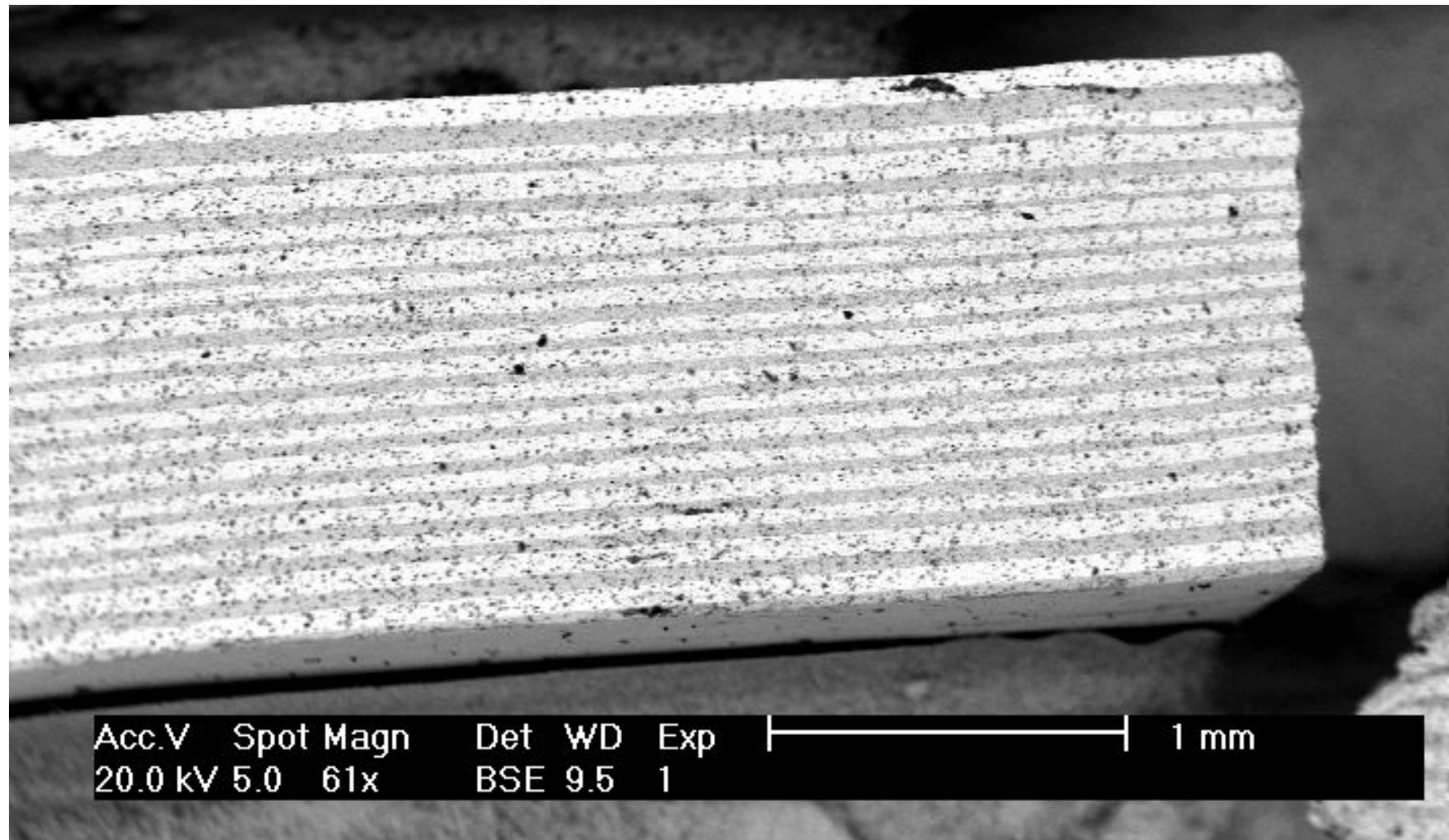
M.A. Priestnall, M.J. Evans and M.S.P. Shaffer, Patent PCT No. WO 01/733881 Oct. 4, 2001.

יתרונות:

1. אין אוסף זרם המתווך בין התאים האלמנטרים.
2. תהליך ההכנה פשוט בהרבה.
3. עובי כל שכבה בתחום של מיקרון עד עשרות מיקרון ועובי של אלמנט פחות ממאה מיקרון.
4. אין צורך באטימות פנימית בין חלקי התא.
5. אין צורך ברפומר של הגז ואין שיקוע של פחמן.

בתמונה: 51 שכבות = 17 תאים אלמנטרים על בסיס SDC, מוצמדים. שכבה כהה = קטודה, שכבה בהירה כוללת אנודה + אלקטרוליט. הם מוכנים יחד בתהליך סינטור יחיד. עובי כל שכבה 30 מיקרון בממוצע. עובי אלמנט בממוצע: 90 מיקרון. כל 17 האלמנטים: 1.5 מ"מ.

האתגר: להכין את כל השכבות כפורזיביות בטמפרטורת סינטור יחידה. (טכניון).



בעיית הסלקטיביות של החומרים הידועים:

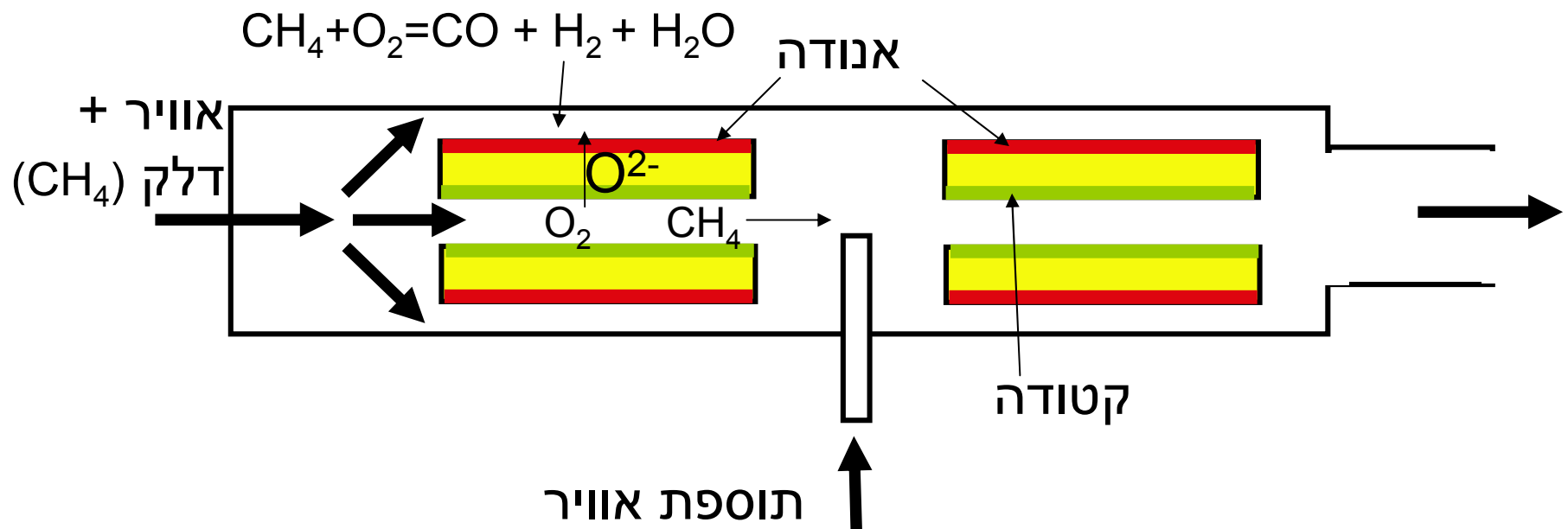
1. הסלקטיביות הדרושה מציגה תנאים מחמירים. הכוונה שריאקציות מסוימות יואצו ואחרות יואטו מאד.
2. אפיון התכונות הקטליטיות נעשה אצלנו בעזרת GC. מצאנו, כצפוי, כי כל החומרים הרלוונטים מזרזים גם את הריאקציות הלא רצויות אולם בקצבים שונים התלויים בטמפרטורה. ניתן בקירוב טוב לקבל התנהגות סלקטיבית ע"י תכנון נכון של התא.
3. בעולם הפעילות עם תאים החשופים לתערובת אוויר+דלק עולה. אבל המחקר מתמקד רק באלמנטים בודדים תוך ויתור על סלקטיביות אמיתית בשתי באלקטרודות. ככל הידוע לנו רק במעבדתינו מתבצע מחקר על "ערימה" מהסוג שהזכרנו עם שכבות קרמיות.
4. בעולם, בתאים מסוג SOFC הנחשפים לתערובת של אוויר עם דלק, מסתפקים בסלקטיביות של הקטודה ושולטים בפעולת התא ע"י עודף גדול בריכוז הדלק וע"י הכוונה של זרימת הגזים.
5. במגבלות אלה שתי קבוצות מחקר, זו של Hibino ביפן וזו של Haile בארה"ב, מצביעות על הספקים מרשימים של התאים, זהים לאלה של תאי דלק SOFC בתכנון השמרני תוך הקלה מסויימת בתכנון משום שאין צורך באטימות מוחלטת כנגד דליפת גזים. אין לתאים אלה את כל היתרונות של הערימה הנ"ל.

בתכנון של Haile:

1. In situ reforming

2. יש שני אלמנטים הנשטפים המקביל עם עודף דלק (כפול מהמדרש).

3. גזי הפליטה מכילים דלק, מעורבים שוב עם חמצן בחצי הכמות ועוברים לשלב הבא...



28 Over all reaction: $2\text{CH}_4:2\text{O}_2 = 1:1 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$

סיכום:

1. אין ספק כי תאי דלק יהוו חוליה חשובה ביותר במשק הדלק העתידי.
2. פיתוח טכנולוגיה הקשורה לאנרגיה היא כיוון התפתחות החדש של ההי-טק והרבה כסף יוקדש לנושא בעולם.
3. לישראל יש אינטרס בפיתוח פתרונות לצמצום משבר האנרגיה שיכולים לתרום הן לצמצום בעיות פוליטיות, לצמצום הוצאות האנרגיה שלנו ולהכנסות גדולות ממכירת טכנולוגיה הקשורה לאנרגיה.
4. תאי דלק, בגלל מרכזיותם במערך האנרגיה העתידי, מהווים את אחד הנושאים היותר מבטיחים בהם ישראל צריכה ויכולה להתקדם.
6. כדאי לראות כמה משאבים ממשלתיים ושל חברות גדולות מוקצים לנושא במזרח הרחוק, ביפן ובקוריאה. בכל מדינה מספר קבוצות ועשרות חוקרים רק בתחום תאי SOFC. ואצלנו? הם גם יגרפו את הרווחים בעתיד.
7. מכיוון שהפיתוח הוא דורש משאבים רבים רק הממשלה וחברות גדולות יכולים לתמוך במו"פ זה שהתוצאה הרווחית שלו ידועה מראש.

8. המגמה בפיתוח SOFCs כרגע היא בכיוון לשווקים הבאים:

התקנים גדולים של כמה MW, כמערכות היברידיות SOFC עם טורבינה ע"מ להעלות את הנצילות.

מקורות אנרגיה עזר למכוניות כגון למשאיות או למכוניות יוקרה לאספקת חשמל בהיקף של כ- 5kW.

מחיר המטרה עלה מ- 300\$/kW ל- 400\$/kW (התאפשר בגלל עליית מחיר הנפט).

710