

## Műanyagok az üzemanyagcellákban

*Tárgyszavak: energiaforrás; hidrogén; PEM cella; vezető műanyag; membrán; járműgyártás; alapanyagok.*

### Az üzemanyagcellák jelenlegi helyzete

Az üzemanyagcella olyan elektrokémiai eszköz, amelyben a hidrogén tüzelőanyagból égés nélkül, kémiai reakció révén nyernek villamos áramot. A technológiának számos potenciális felhasználója van. Az üzemanyagcellát energiaforrásként lehetne felhasználni épületekben vagy üzemekben, de mozgatható elektronikai egységek energiaellátására is alkalmas lenne. A leginkább reklámozott jövőbeni alkalmazás azonban a gépjárművek energiaellátása lehet, amelyet az USA, Európa és Japán fejlesztési elkötelezettsége is mutat. *Egy becslés szerint 2003-ban az autóiipari és egyéb alkalmazásokra eladott üzemanyagcellák értéke mindössze 75 M USD volt – tehát a kezdet szérény. A potenciális piac azonban óriási: egy felmérés szerint 2013-ra a 35 Mrd USD értéket is elérheti.* A piac kiépülését a technológia fejlődése és a tüzelőanyag (hidrogén, metanol) hozzáférhetősége szabja meg. 2006-ra várhatóan megjelennek az üzemanyagcellával működő első berendezések a kereskedelmi forgalomban. Ehhez azonban a berendezések teljesítményén és árán még sokat kell javítani.

Az autóiiparban bizonyosan okoz majd nehézséget a rendkívül szigorú technológiai követelmény, az ár, a megfelelő infrastruktúra kiépítése és az a bizonytalanság, hogy valóban megtörténik-e az üzemanyagcellákra való átállás. *Meg kell oldani a hidrogén környezetkímélő gyártását.* A jelenlegi reformálási eljárás legalább annyi üvegházhatású gázt termel, mint a fosszilis tüzelőanyagok elégetése. Megoldást jelenthet a megújuló energiaforrásokból nyert elektromossággal végzett elektrolízis. A hidrogén tárolható folyékony állapotban, de ez rendkívüli hőszigetelést és biztonsági intézkedést igényel. A hidrogéngáz nyomás alatti tárolása könnyebb, de több a helyigénye. Kísérleteket végeznek fém-hidrides vagy nanoméretű széncsöves adszorpciós tárolással is.

Először valószínűleg a helyhez kötött és az elektronikai eszközökben használható erőforrások hoznak mérhető nyereséget. Az autóiiparban legkorábban talán a hibrid járművek jelennek majd meg, amelyekben az üzem-

anyagcellát az akkumulátor töltésére használják. A Japánban hamarosan utcára kerülő ilyen típusú járművek mindenesetre olyan drágák lesznek, hogy azokat nem megvenni, hanem bérelni fogják, elsősorban kormányhivatalok és más, államilag támogatott szervezetek. A japán kormány eddig is sokat költött az üzemanyagcellák fejlesztésére. Ígéretes, hogy a világon az üzemanyagcellákat fejlesztő vezető cégek és laboratóriumok összefogtak a szabványosítás előmozdítására.

## Üzemanyagcella-típusok és alkalmazásaik

Az üzemanyagcella nem új találmány (1839-ben fedezték fel), első ipari alkalmazása az űrtechnológiában volt (Gemini és Apollo program az 1960-as években), a közlekedési alkalmazások komoly fejlesztése az 1980-as években kezdődött.

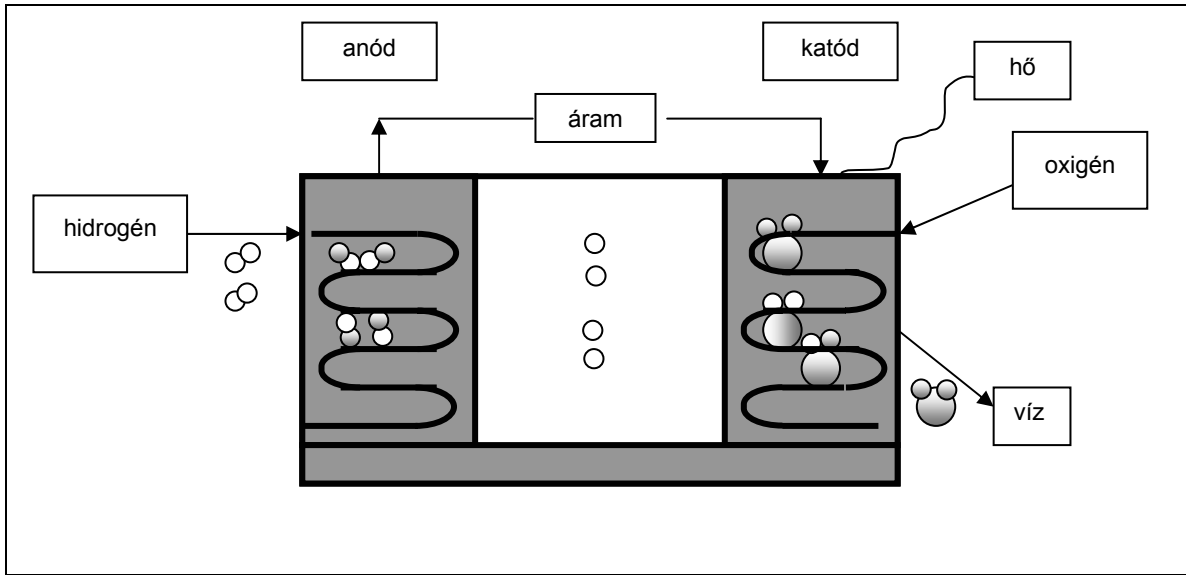
2003 januárjában Bush elnök meghirdette az üzemanyagcella programot, amelynek célja, hogy az USA legyen a tiszta, hidrogénnel hajtott autók előállításának éllovasa. A program megvalósítása azon múlik, hogy sikerül-e elég tartós és elég olcsó üzemanyagcellákat gyártani, és meg tudják-e oldani a hidrogén biztonságos és gazdaságos tárolását.

Többféle üzemanyagcella-típus létezik, pl. foszforsavas, protonáteresztő vagy polimerelektrolit-membrános (PEM) stb., amelyek eltérő jellemzőket mutatnak és eltérő területek alkalmazhatók. *A legígéretesebbek a PEM cellák, amelyek tömeggyártása csak megfelelő minőségű műanyagok alkalmazásával valósítható meg.*

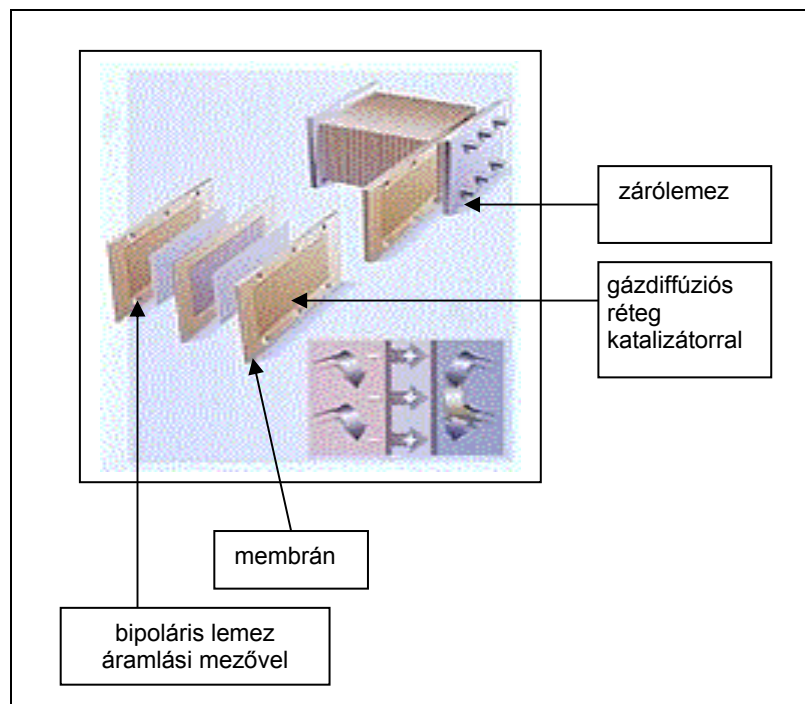
### A PEM cellák

Az üzemanyagcella működésének elve, hogy *a cellába bevezetett hidrogéngáz katalizátorrétegen áthaladva elektront ad le, majd protonként áthaladva a protonáteresztő membránon a cella másik felében az odaáramló elektronokkal és oxigénnel reagálva vizet alkot. A cella két oldalát (anód és katód) összekötő vezetéken áram folyik át (1. ábra).* Egy-egy cella kb. 0,7 V feszültséget képes adni, de egy egymással összekapcsolt cellasor már gyakorlati célokra alkalmas áramot tud termelni (2. ábra). Az egyes cellákat alkotó lapokat – mivel mindkét elektródot tartalmazzák – bipoláris lapoknak nevezik.

*Az üzemanyagcellával termelt áram ma kW-onként kb. 200 USD-be kerül. A cél a kW-onként 35 USD elérése.* A cellák legdrágább alkatrésze a bipoláris lemez és a protonáteresztő elektrolit, ezek a teljes ár 29–29%-át teszik ki. A többi alkatrész (elektródok, gázdifúziós réteg, egyéb alkotók) adja hozzá a további 3x14%-ot.



1. ábra Az üzemanyagcella működési elve



2. ábra A protonáteresztő membrános üzemanyagcella-sor szerkezete

## A protonáteresztő membrán

A polimerelektrolit-membrános üzemanyagcellák különösen alkalmasak mozgó vagy hordozható eszközök (járművek, laptopok, mobiltelefonok) ener-

gigaigényének kielégítésére. A jelenlegi cellákban a protonáteresztő membránt általában a **DuPont** cég *Nafion* márkanevű poli(tetrafluor-etilén) alapú (perfluorozott) ionomerjéből készítik, amelynek polimerláncán szulfoncsoportok (vagy karboxilcsoportok) adják az ionos jelleget. Ennek a polimernek hátránya, hogy drága, áttereszt a metanolt és 80 °C felett nem használható. Kívánatos volna, hogy a cellákat 120 °C felett üzemeltessék, mert ezen a hőmérsékleten a CO kevésbé mérgezi a platinakatalizátort, és meggyorsulnak a kémiai reakciók, mindenekeelőtt az oxigéné a katódnál. Többféle műszaki műanyagot kipróbáltak membránként, és több polimer számos tulajdonsága révén alkalmas is lenne membrán céljára, közös hibájuk, hogy 100 °C felett nem tudják visszatartani a vizet, pedig bizonyos mennyiségű nedvesség szükséges a jó vezetéshez. A megoldást valószínűleg egy szervesetlen módosító adalék, az ún. heteropolisavak valamelyike adja majd.

A *heteropolisavak* (HPA) különleges szerkezetű vegyületek, amelyeknek különböző hidratált változatai vannak. Dehidratált állapotban vagy poláris oldószerben jellemző rájuk a *Keggin egység*, amely  $XM_{12}O_{40}$  képlettel jellemezhető anionos fém-oxigén „klasztervegyület”. X tetraéderesen koordinált központi fématom, amely 12 oktaéderesen koordinált M fématomhoz kapcsolódik. Az oxigénatomok négyféle módon épülnek be a vegyületbe: vannak központi, két-féle hídszerkezetben megjelenő és végcsoportokban található oxigénatomok. Hidratált állapotban a HPA molekulák hidróniumiont ( $H_5O_2^+$ ) képeznek, ami segíti a protonvezetést. A vezetőképesség attól függ, hogy hány vízmolekulát tud a vegyület megkötni. Üzemanyagcellákban kipróbált Keggin szerkezetben a központi fématom helyett foszforatomot, perifériális fématomként pedig volfrámot (pl.  $H_3PW_3O_{40}$  összetételű vegyületet) használnak. Ezek 130 °C-on is jól visszatartják a megkötött nedvességet.

Az egyik megoldásban a membrán-elektrod együttest a **Ticona** cég üvegszál-erősítésű *Fortron PPS poli(fenilén-szulfid)*-jából készítik, amivel jelentős tömegmegtakarítást lehet elérni. A véglemez és a hozzá kapcsolódó szigetelőlemez alkalmazásával a jelenlegi prototípusokhoz képest akár 90%-os tömegcsökkenést is el lehet érni. A **Celanese AG** ugyancsak meg van győződve arról, hogy a műanyagtechnológia nagymértékben hozzájárulhat az üzemanyagcella-gyártás hatékonyságának növeléséhez.

## Bipoláris lapok és véglapok

A bipoláris lapoknak a következő funkciói vannak:

- kapcsolatot teremtenek az egyes cellák között a kívánt feszültségérték elérésére,
- elvezetik az elektronokat az anódtól a katódig,
- ellátják hidrogénnel az anódot és oxigénnel a katódot,
- elválasztják egymástól a hidrogént és az oxigént.

A bipoláris lapoktól elvárt tulajdonságok:

- a jó villamos vezetőképesség ( $>100 \text{ S/cm}$ ),
- a kis hidrogénáteresztés ( $<2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ),
- korrózióállóság ( $<16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ),
- megfelelő mechanikai tulajdonságok (merevség, szilárdság, tartósság),
- gyárthatóság,
- olcsó ár.

A bipoláris lapokat eleinte fémből készítették, és korrózióvédő bevonattal látták el őket. A másik, ma is alkalmazott alapanyag a grafit, amelyet gázzáró réteggel vonnak be. Mindkét lapfajta hátránya, hogy a gázáramoltatáshoz szükséges csatornákat utólagos megmunkálással kell kialakítani bennük, ami munkaigényes és költséges. Ezért *a bipoláris lapok alapanyaga a jövőben minden bizonnyal műanyag lesz.* Erre a célra hőre keményedő és hőre lágyuló polimereket is kipróbáltak, vezetőképességüket grafittal, fémbevonattal grafittal növelték. Sajtolással és fröccsöntéssel is készítettek lapokat, és a kész formadarabok a szerszámból kivéve tartalmazták a gázcsatornákat. *Gondot okoz, hogy a megfelelő vezetőképesség eléréséhez sok töltőanyagot kell a polimerhez keverni, ez viszont rontja a keverék mechanikai tulajdonságait.*  $100 \text{ S/cm}$ -nél nagyobb vezetőképességet csak egy grafittal töltött fluorpolimerrel értek el. *Egy laminálásos eljárással, ahol a műanyagrétegek közé grafitrétegeket helyeztek,  $200\text{--}300 \text{ S/cm}$ -es vezetőképességet sikerült elérni.*

Az amerikai **BMC** cég **BMC940** márkanévű vinilésztergyantából készült présporokat ajánl véglemez készítésére, amely grafitot tartalmaz, és fajlagos térfogati vezetőképessége  $70 \text{ S/cm}$ , kisebb a célul kitűzött  $100 \text{ S/cm}$ -nél. Ebből az anyagból  $300 \times 500 \text{ mm}$ -s lemezeket gyártanak  $30\text{--}60 \text{ s}$  ciklusidővel, amit  $20$  perces hőkezelés (utóérlelés) követ a térhálós szerkezet teljessé tételére és az illékony komponensek elűzésére. Ugyanez a cég grafittal töltött ( $85 \text{ S/cm}$  vezetőképességű) *fenolos sajtolóanyagokat* ajánl magas hőmérsékletű ( $160 \text{ }^\circ\text{C}$ -os) PEM üzemanyagcellákhoz, amelyek foszforsavas közeggel működnek. A szokásos vinilésztergyanták ilyen körülmények között tönkremennek. A hőre keményedő anyagokat nagy hőállóságuk, jó vegyszerállóságuk és nagy méretpontosságuk teszi alkalmassá a cellasorok alkatrészeinek gyártására.

A *2003-as F-Cell kiállításon* díjat nyert egy fröccssajtolással készített műanyag bipoláris lemez. *Az alapanyag  $80\%$  szénport tartalmazó hőre lágyuló műanyag,* amelynek fajlagos térfogati ellenállása  $0,1 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ , és még ezt is felére kívánják csökkenteni. A hőre lágyuló komponens kémiai összetételét nem közölték. A lemez felületén kialakított mikrocsoportrendszer segíti a jó áramlást. A lemezek felületének igen simának és párhuzamosnak kell lennie ahhoz, hogy jól lehessen őket „szendviccsé” kombinálni. A lemez jó, ha minél vékonyabb, hogy minél többet lehessen belőle sorba kapcsolni a nagyobb feszültségű alkalmazásokhoz. A **Weidmann** cég lemezeinek sík-mérettűrése kevesebb, mint  $0,05 \text{ mm}$ , és vastagságuk mindössze  $1,7 \text{ mm}$ , ami kb. fele a

manapság sajtolással előállított lemezekének. A lemezek közti tömítéseknek is igen jónak kell lenniük. A továbbfejlesztés útja a tömítések beépítése kétkomponensű fröccsöntéssel vagy sajtolással. A ciklusidő várhatóan 3 perc lesz a mostani kb. 20 perces ciklusidővel szemben.

A német **ZBT** (Zentrum für Brennstoff Technik) cég fő profilja az üzemanyagcellás technológia fejlesztése. Itt *grafittal töltött polipropilénből fröccsöntéssel készülnek a PEM egységek*. 1999-ben még sajtolással indultak, de áttértek a fröccsöntésre, mert az olcsóbb, termelékenyebb és reprodukálhatóbb technológia. A ZBT a DuPont cég Nafion membránjait használja polimer-elektrolit membránként, amelybe hengerszéken koromalapú vezető részecskéket visznek be, majd mindkét oldalon platinakatalizátorral borítják. Az árról csak annyit árulnak el, hogy EUR egységben három számjegyű.

A fröccsöntött lap vastagsága 2–4 mm, egyik oldalon 0,5 mm mélységű csatornákkal a gázáram biztosításához. Most tervezik, hogy a névleg sima oldalra is csatornákat tesznek léghűtés céljából. A fröccsciklus ideje 30–60 s. A ZBT óránként 100 lemezt képes előállítani.

A műanyagoknak azonban nem szabad elfeledkezni arról, hogy *bizonyos alkatrészek fémből (pl. acélból) is gyárthatók*, ami ugyan nem olyan gyors, mint a fröccsöntés, de igen precíz és olcsó (legalábbis amíg felületkezelésre nincs szükség). A **Honda** pl. a **Sumitomo Metal Industries** cég rozsdamentes acél technológiáját használja, amely már a gyártás során lehetővé teszi a megfelelő felületi jellemzők kialakítását, ezért gyors és viszonylag olcsó. Az acél alkalmazásának másik előnye, hogy mindössze 0,1 mm vastag bipolaris lemezek készítését teszi lehetővé, míg a legjobb kompozitalapú bipolaris lemezek is 0,5 mm vastagok, ami a helyigény szempontjából hátrányt jelent. A felületkezelés azonban drágítja az acél alkatrészeket, és a műanyagok gyártásközi egyesítése (pl. vezető és szigetelő elemek kétkomponensű fröccsöntése) olyan előny, amivel a fémek nem rendelkeznek.

A **Daimler-Chrysler** cég és mások is azt ígérik, hogy a közeljövőben megjelennek a piacon az üzemanyagcellás autók, de még valószínűbb, hogy hamarosan üzembe állnak az üzemanyagcellás városi autóbuszok.

## **Az üzemanyagcella-fejlesztés tétje**

Lehet, hogy a várakozásokkal ellentétben először a hordozható elektronikában terjednek el az üzemanyagcellák, utána az épületekben és csak utoljára a gépkocsik energiaellátásában – mert ott nagyon szigorúak a követelmények. Az 50-100 W teljesítményű energiaforrásnak könnyűnek, olcsónak és dinamikusnak kell lennie. Maga az üzemanyagcella meg is felelne a dinamikai követelményeknek, de a kiszolgáló pumpák élettartama korlátozott.

Azok a becslések, amelyek szerint *2020-ra az üzemanyagcellával futó gépkocsik száma megközelítheti vagy akár meg is haladhatja az 1 milliót*, sok céget ösztönöznek arra, hogy részt vegyenek ennek az ígéretes piacnak az

alakításában. A műanyag-feldolgozók biztosak lehetnek a részvételben, hiszen jelenleg az üzemanyagcellák precízen összeszerelt kézműves termékek, amelyekkel a tömegigényeket nem lehet kielégíteni. A műanyagokból gyártott alkatrészekről és a velük gyártott berendezésekről pedig jól ismert, hogy nagy mennyiségben és reprodukálhatóan gyárthatók. Az üzemanyagcellák autóiipari bevezetése már 25 éve húzódik, és *ha még 10 évig nem történik semmi, a nagyobb cégek vissza fognak vonulni*. Most már az EU kormányainak is hozzá kellene járulniuk a fejlesztéshez, mint eddig a japánok és az amerikaiak tették, ami meg is látszik fejlesztéseik előrehaladottabb állapotán.

**Dr. Bánhegyi György**

Valero, G.: Wanted for fuel cells: Highly conductive compounds. = Modern Plastics International, 34. k. 1. sz. 2004. p. 28-29.

Baird, D. G.; Jianhua Huang; McGrath, J. E.: Polymer electrolyte membrane fuel cells. = Plastics Engineering, 59. k. 12. sz. 2003. p. 46-55.

Vink, D.: Stacking up the odds. European Plastics News, 33. k. 10. sz. 2003. dec. p. 22.

Smith, Ch.: Fuelling a revolution. = European Plastics News, 33. k. 10. sz. 2003. dec. p. 18–19, 21.