Az e-mobilitásról másképpen
2015 november 30, Budapest

A PEM tüzelőanyag-elemek gyártási feltételeinek és lehetőségeinek anyagtudományi problémái

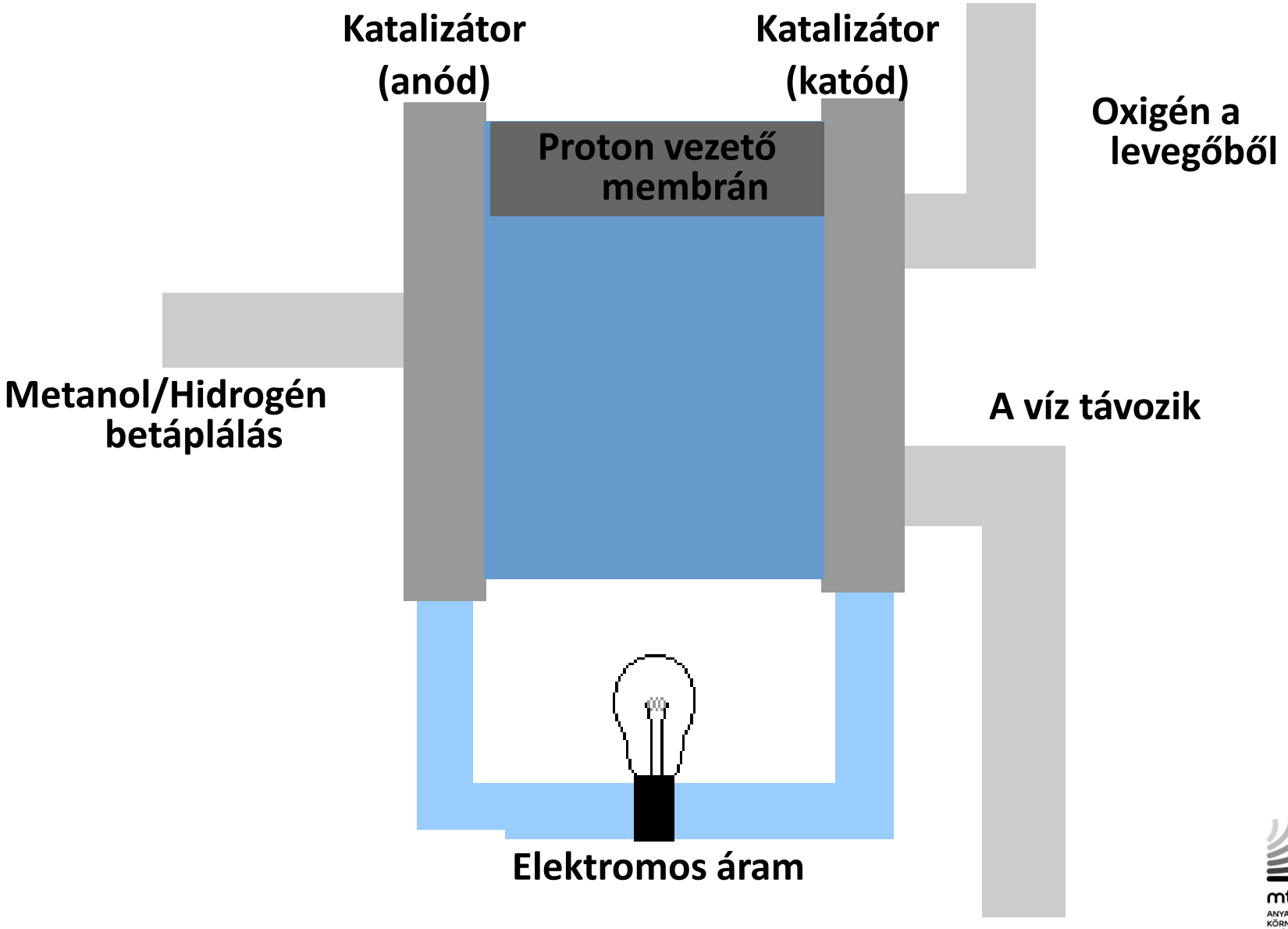
Tompos András

MTA TTK Anyag- és Környezetkémiai Intézet

tompos.andras@ttk.mta.hu

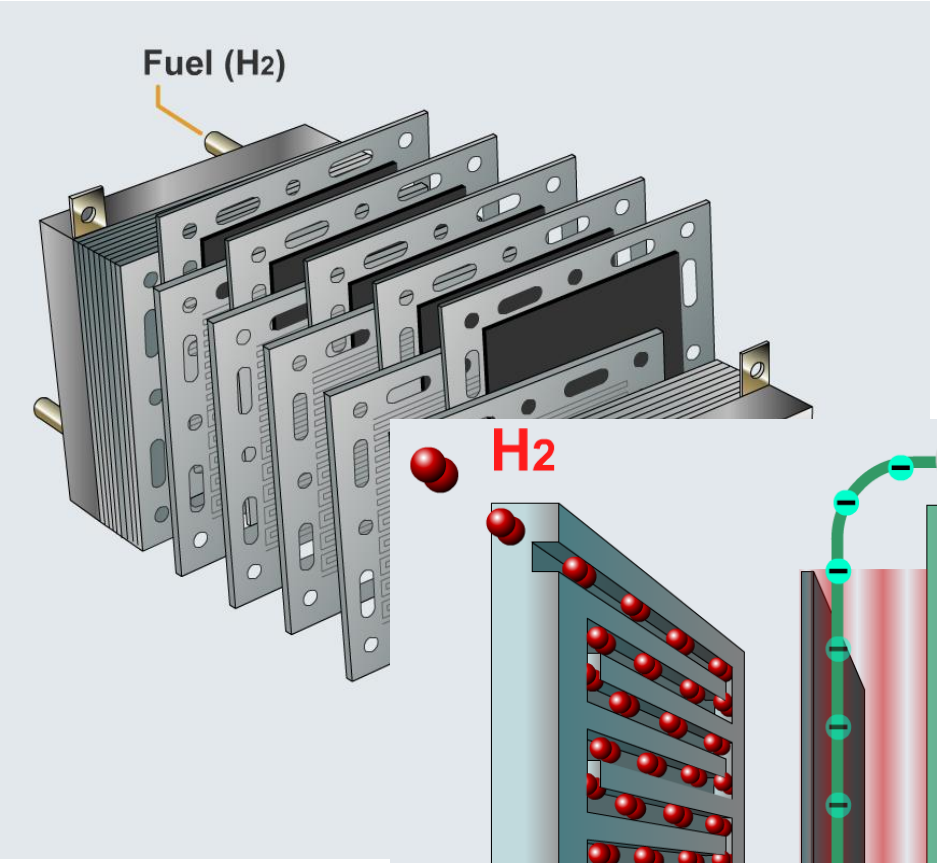
mta ttk
ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET

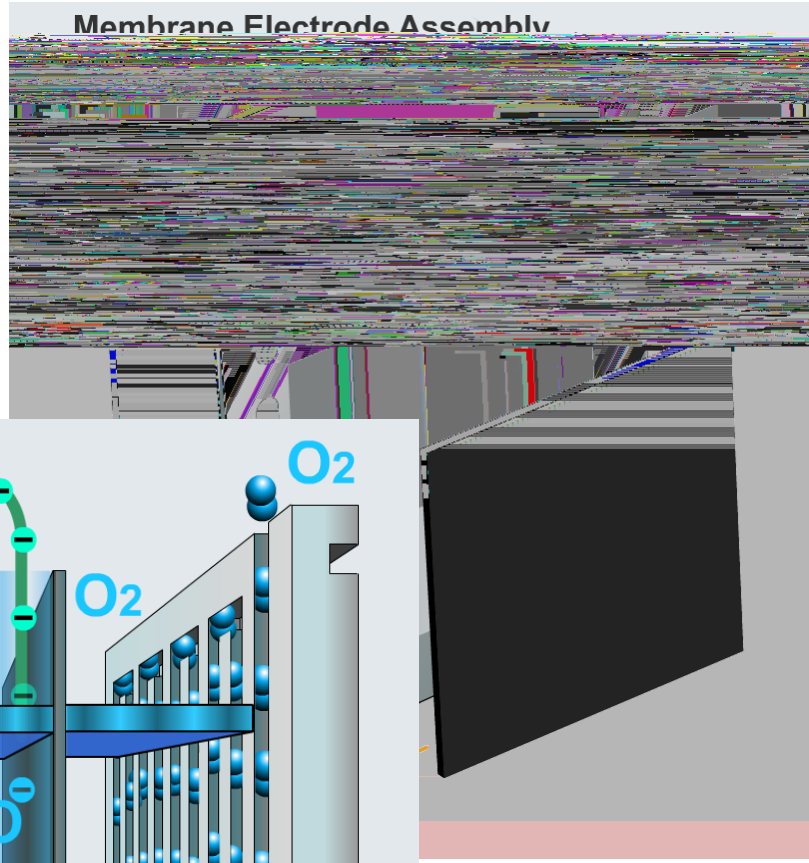
Tüzelőanyag-cella működése

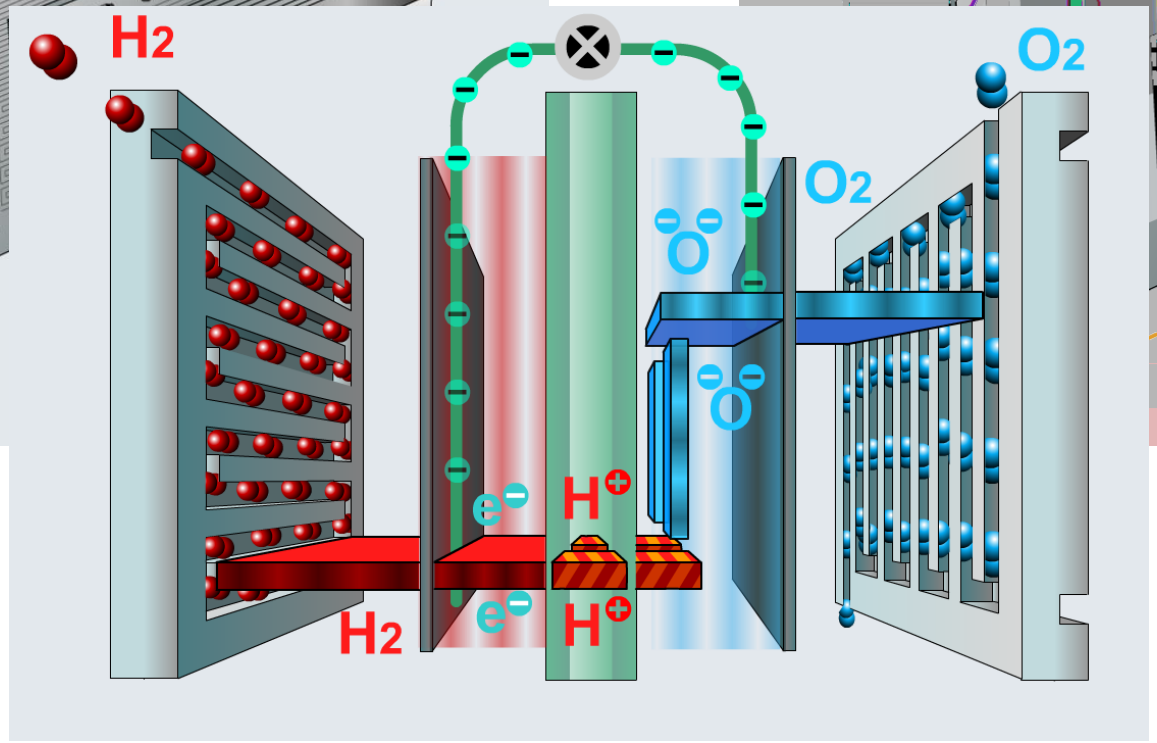


mta ttk
ANYAG- ÉS
KÖRNYEZETKÉMIAI
INTÉZET

Tüzelőanyag-cella felépítése







mta ttk
ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET

PEM tüzelőanyag-elemek gyártási lépései

1. Komponensek
- Katalizátorok
- Elektrolitok (membránok)
- Bipoláris lemezek
- Véglapok

2. MEA összeállítása
- Katalizátor felviteli technikák
- Méretre vágás
- Préselés

3. Kötegek összeállítása és vizsgálata
- Eletrokémiai vizsgálatok
- Szivárgási vizsgálatok
- Mikrofluidikai mérések és szimulációk

4. Kötegek rendszerbe integrálása
- Optimális autonóm működést biztosító BOP beszerelése
- Üzemanyag-ellátó rendszer beépítése

5. Elektromos hajtás kialakítása és beépítése
- Hajtás modellezés, szimuláció
- Összehasonlító mérések próbapadon
- Ciklus függvények felvétele

- Az gyártási folyamat minél korábbi szakaszába történő bekapcsolódás fontossága
- Nagyobb hozzáadott érték teremtése

mta ttk
ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET

1. Komponensek

mta ttk
ANYAG- ÉS
KÖRNYEZETKÉMIAI
INTÉZET

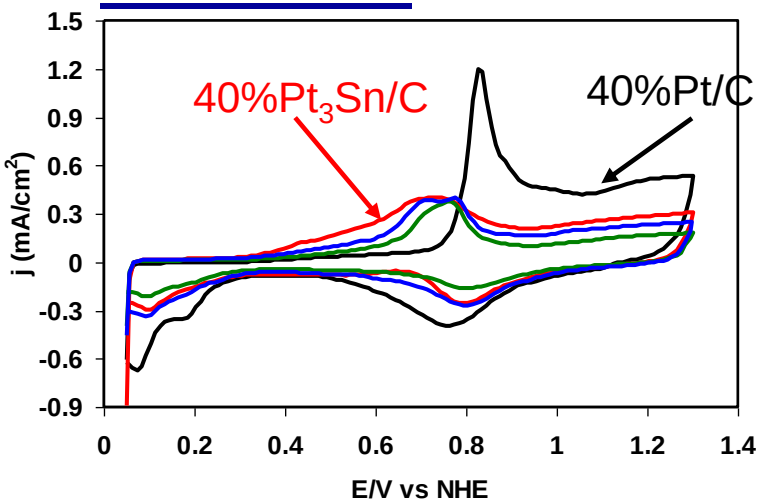
Katalizátorok

- Anód folyamatok
  - $H_2 \text{-->} 2H^+ + 2e^-$
  - $CH_3OH + H_2O \text{-->} CO_2 + 6H^+ + 6e^-$
- Katód folyamat
  - $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \text{-->} H_2O$
- Kihívások
  - CO tolerancia
  - nemesfémtartalom csökkentése. A hidrogénüzemű kötegek esetén a technológia jelenlegi fejlettségi szintjén a PEMFC kötegek Pt tartalma már most sem haladja meg a belsőégésű járművekben alkalmazott Pt alapú konverterek Pt-tartalmát, valamint a Pt a tüzelőanyag-elemekből is kinyerhető.
  - Stabilitás/élettartam növelése

mta ttk
ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET

Pt-Sn rendszerek metanol tüzelőanyag-elemhez

CO oxidáció

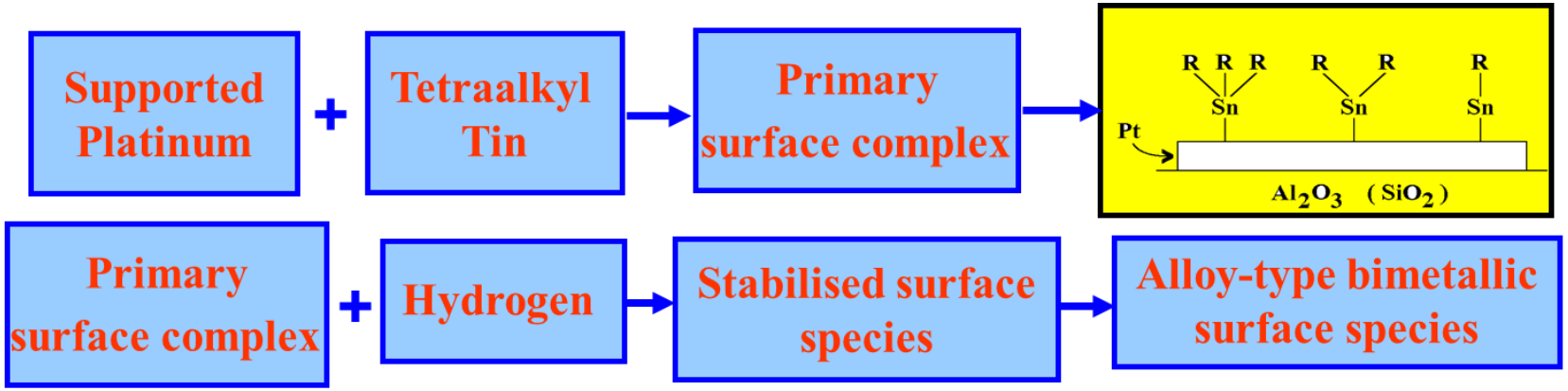


0.5 M H_2SO_4, 10 mV·s^{-1}

- Irányított felületi reakciókkal kialakított kataliztorok
- Az ón elősegíti a CO elektrooxidációját;
- fcc **Pt_3Sn** fázist alakítottunk ki.

Borbáth I, Gubán D, Pászti Z, Sajó IE, Drotár E, de la Fuente JLG, Herranz T, Rojas S, Tompos A: Controlled synthesis of Pt_3Sn/C electrocatalysts with exclusive Sn-Pt interaction designed for use in direct methanol fuel cells, TOPICS IN CATALYSIS 56:1033-1046. (2013)

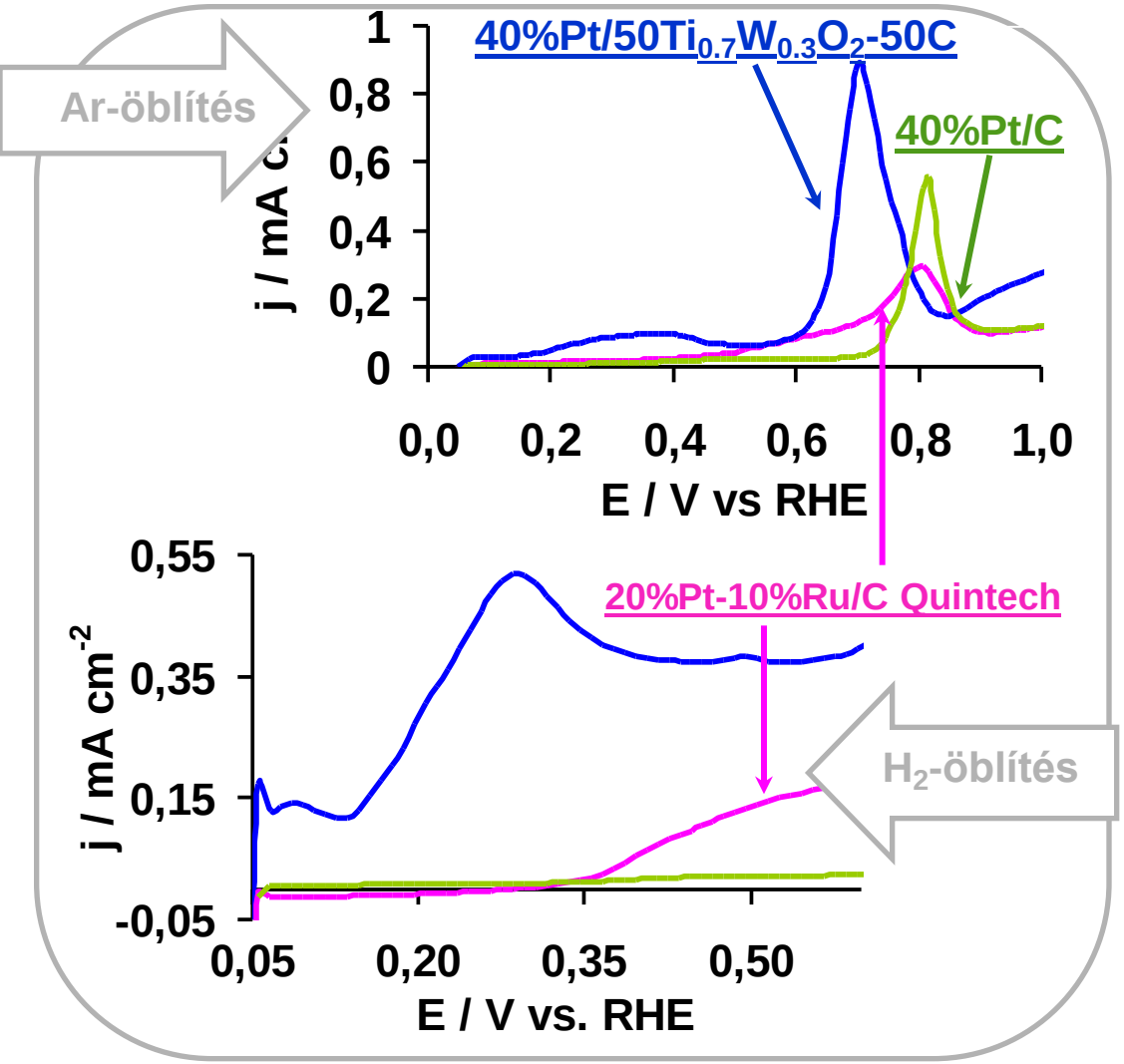
Herranz T, Garcia S, Martinez-Huerta MV, Pena MA, Fierro JLG, Somodi F, Borbáth I, Majrik K, Tompos A, Rojas S: Electrooxidation of CO and methanol on well-characterized carbon supported PtxSn electrodes. Effect of crystal structure, INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY 37:7109-7118. (2012



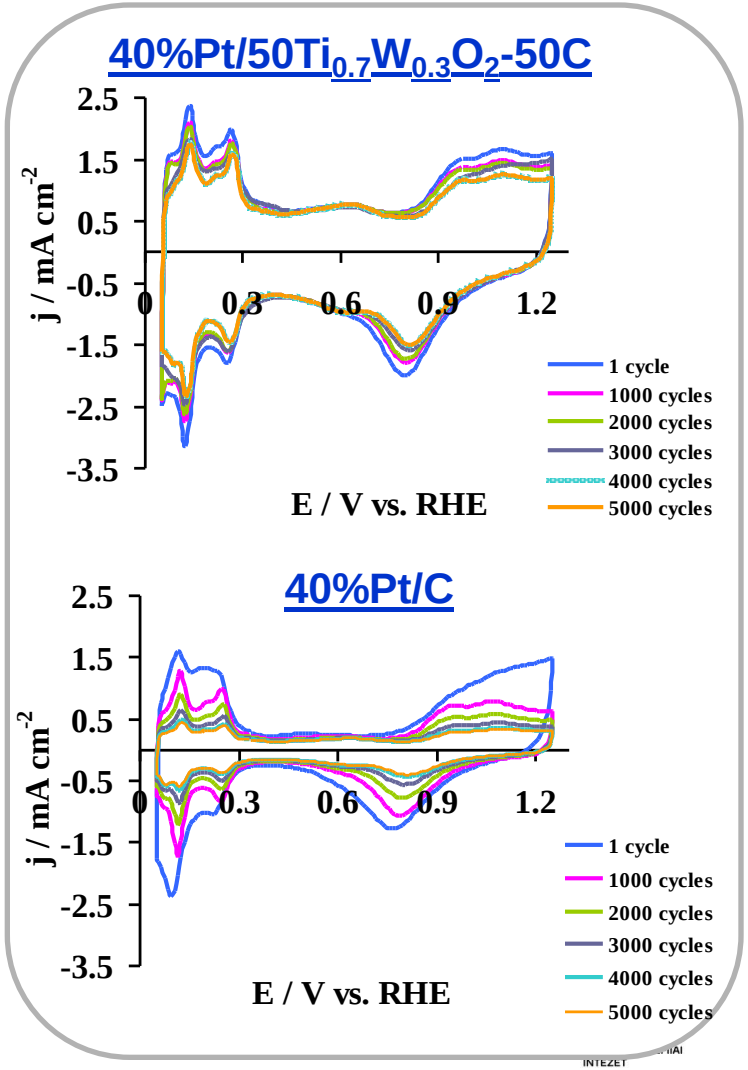
mta ttk
ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET

Electrochemical performance

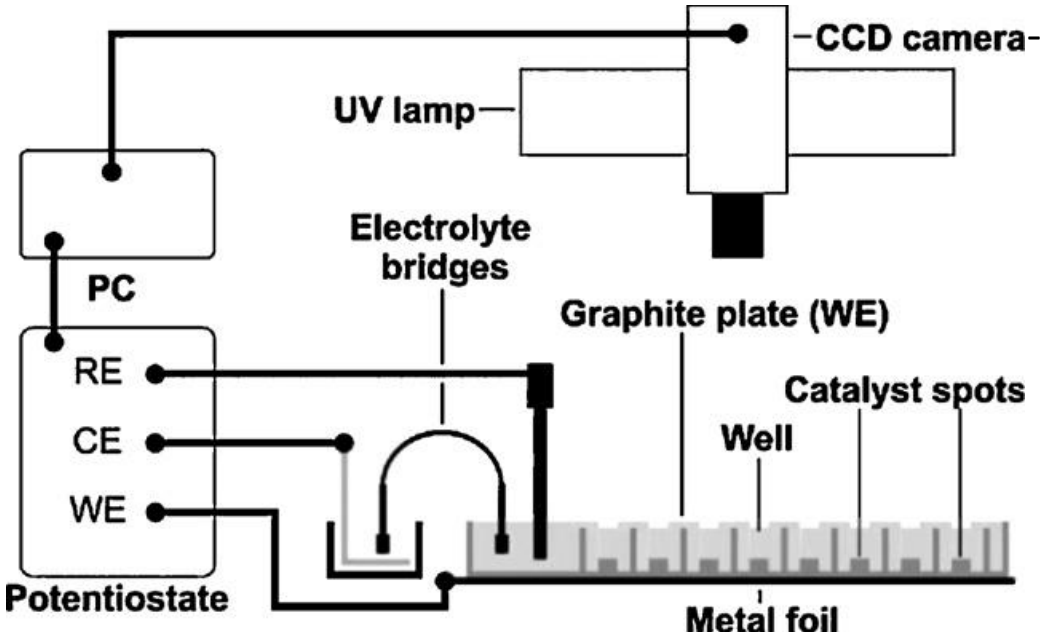
CO eltávolítás



Stabilitási vizsgálat

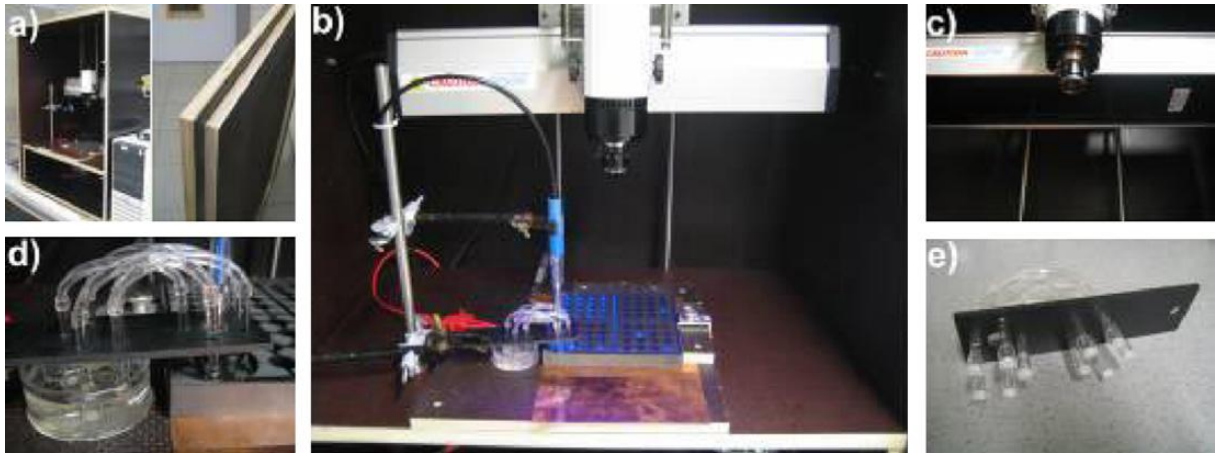


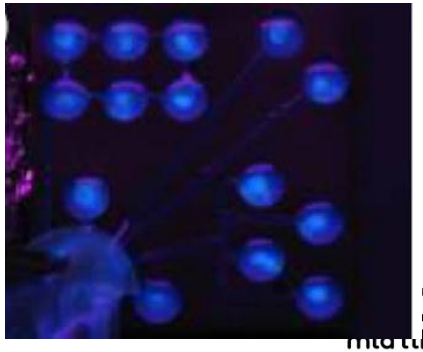
Elektrokatalizátorok tervezése



Nagyáteresztő optikai szűrés

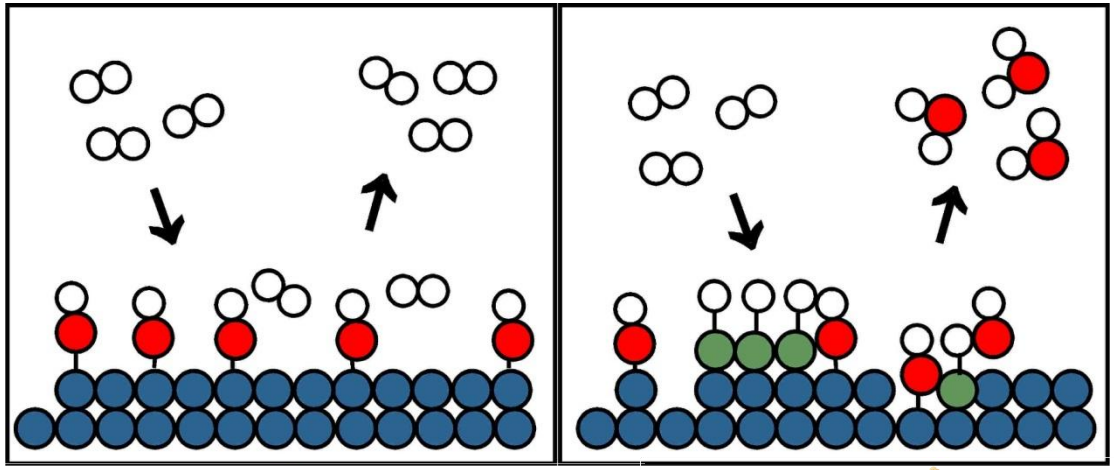
- Kinin indikátor
- Metanol elektrooxidációja során H+ képződik: pH csökkenés
- A kinin térszerkezete megváltozik a savas közegben és fluoreszkál az UV fényben
- Fluoreszcens jel detektálása CCD kamerával





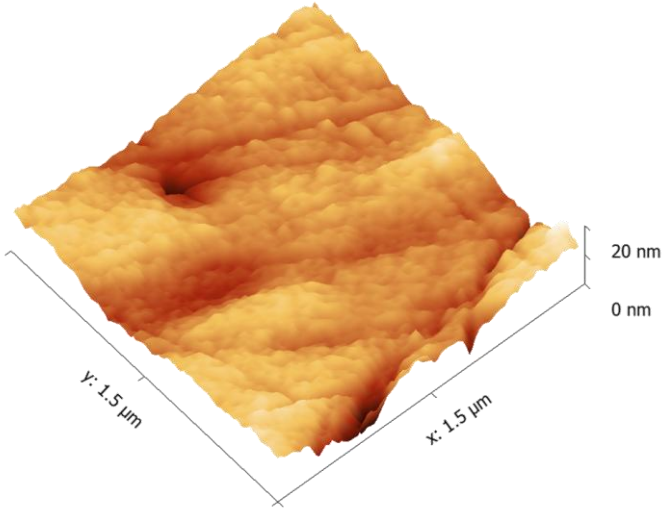
ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET

Alkáli membrán tüzelőanyag-cellák elektrokatalizátora (AMFC)

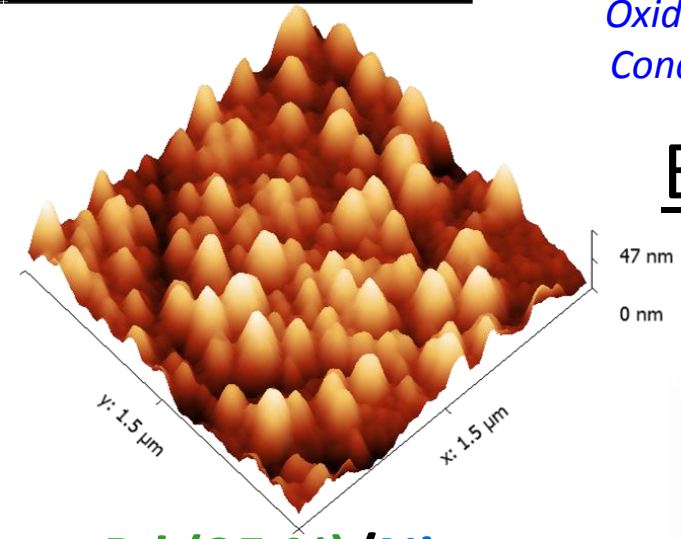


Nanoméretű Pd réteget részben befedő Ni réteg létrehozása

Bakos I, Paszternák A, Zitoun D: Pd/Ni Synergestic Activity for Hydrogen Oxidation Reaction in Alkaline Conditions, under publication



Pd (17 %)/Ni



Pd (35 %)/Ni

Együttműködés:

David Zitoun

Bar-Ilan University

mta ttk
ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET

Paszternák András (paszternak.andras@ttk.mta.hu)

Protonvezető membránok

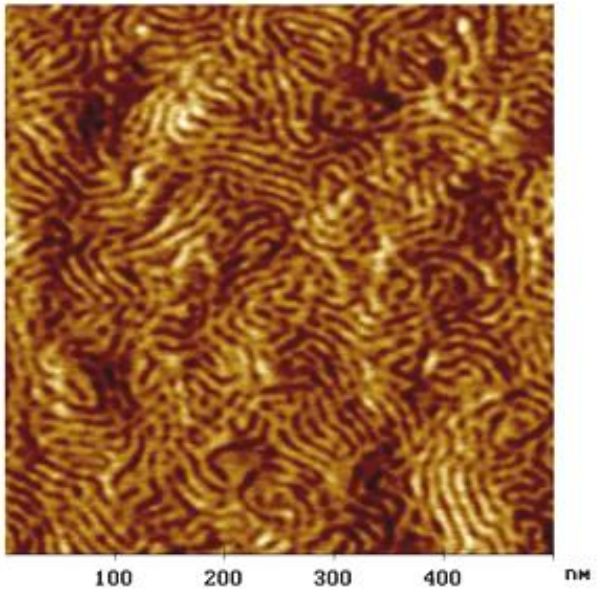
- Legnagyobb kihívás - Metanol cross-over

Paraméterek	Metanol cross-over	Elem teljesítménye	
		Kis áramsűrűség	Nagy áramsűrűség
Elem hőmérséklete	elősegíti	előnyös	előnyös
Katód nyomása	csökkenti	előnyös	előnyös
Metanol koncentráció	elősegíti	hátrányos	előnyös
Áramsűrűség	csökkenti	hátrányos	hátrányos
Membrán vastagság	csökkenti	előnyös	hátrányos

mta ttk
ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET

Protonvezető membránok

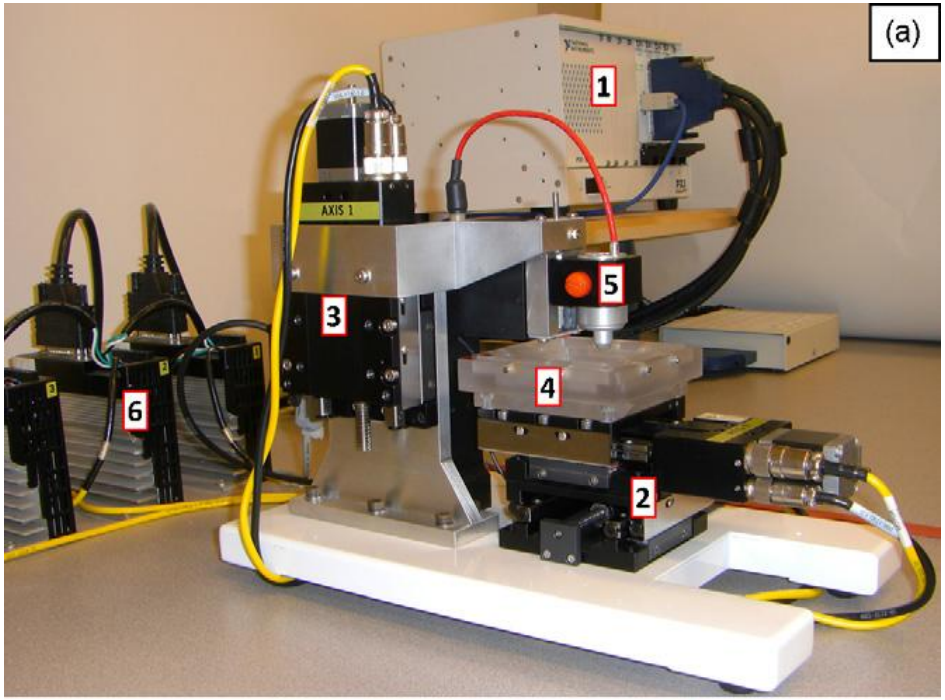
- Térhálós polimerek, különösen az amfifil (hidrofób és hidrofil tulajdonsággal is rendelkező - a kék és piros láncok) polimerek kifejlesztése.
- Protonvezetés a metanolban nem duzzadó láncokon.
- Polimer kémikusaink az amfifil conetwork kutatás élvonalához tartoznak.

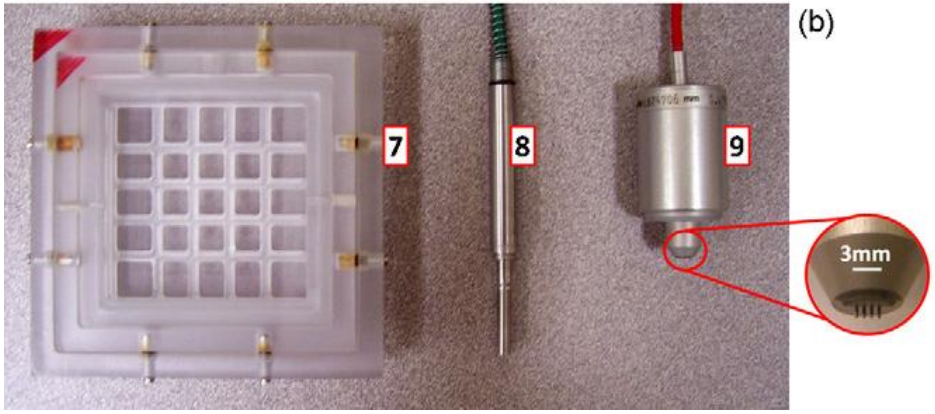


Prof. Iván Béla (ivan.bela@ttk.mta.hu)

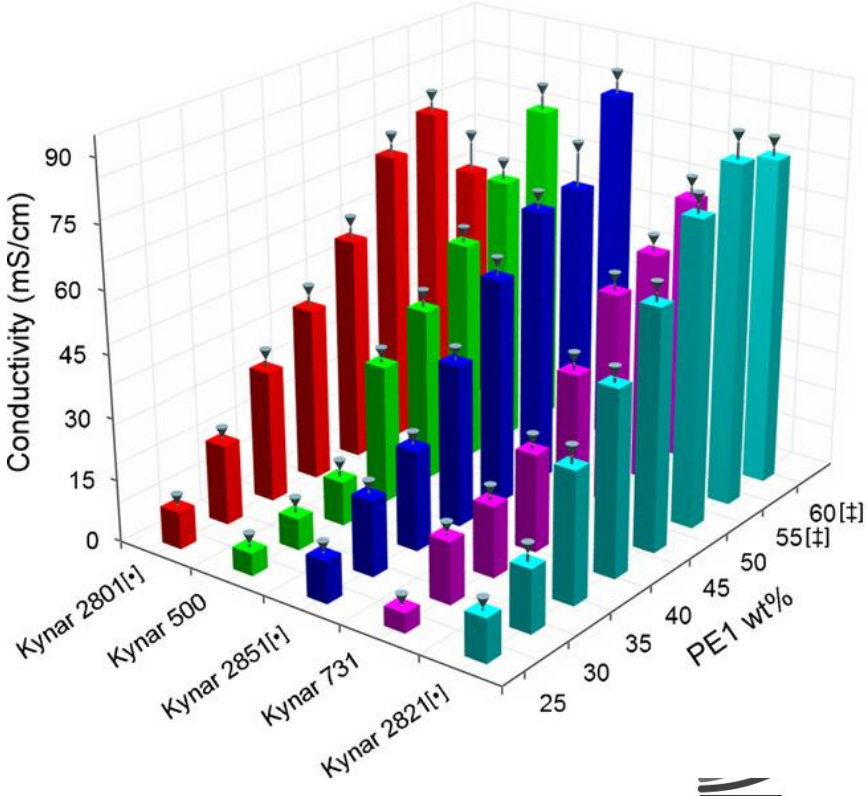
mta ttk
ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET

Protonvezető membránok tervezése





Nagyáteresztő protonvezető-képesség mérés



mta ttk
ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET

Bipoláris lemezek fröccspréselése

Kompozitok előállítása (65 % grafit, 3 % korom) kétcsigás extruderrel

Fröccspréselés a Arburg Allrounder Advance 370S 700-290 berendezéssel

Labtech Scientific

Arburg Allrounder Advance 370S 700-290

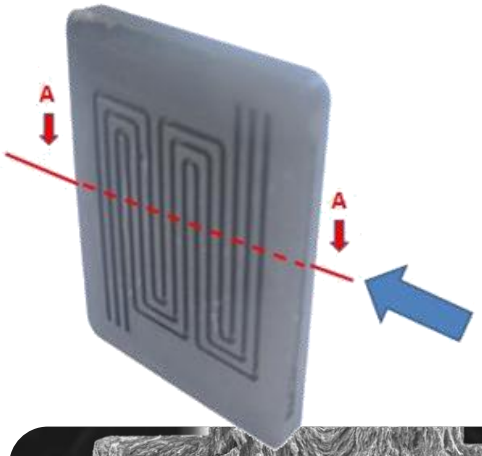
DEPARTMENT OF POLYMER ENGINEERING

Kovács József Gábor (kovacs@pt.bme.hu)

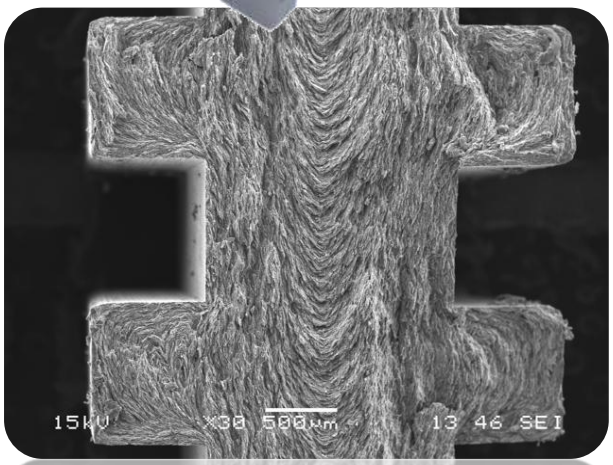
mta ttk
ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET

Bipoláris lemezek fröccspréselése

JEOLJSM 6380LA
Scanning Electron Microscope



A fröccsöntés iránya



DEPARTMENT OF POLYMER ENGINEERING

Contact: Jozsef Gabor KOVACS (kovacs@pt.bme.hu)

mta ttk
ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET

Bipoláris lemezek

- Grafit anyagok műgyantával impregnálva (Ballard stack-ekben ilyen van)
  - magas elektromos- és hővezetés, alacsony kontaktellenállás, jó korrózió ellenállás, könnyű megmunkálás
  - gyenge mechanikai stabilitás és gáztömörség
- Szén-szén kompozit anyagok
  - megfelelő szilárdságú, alacsony sűrűségű (1,25 g/cm3), jó kémiai stabilitású, jó hő és elektromos vezető (400 oC-on is stabil)
  - hosszabb az előállítási eljárásuk, drágák (10 USD/kW ha nagy mennyiségben gyártják
- Szén-polimer kompozitok
  - olcsók, könnyűek, gyorsan előállíthatók, kicsi a kontakt ellenállásuk ami ellensúlyozza a gyengébb vezetőképességüket.
  - a gyengébb vezetőképességük miatt (2,4 S/cm) gyengébb a teljesítmény. Ha előállításkor grafitot adunk hozzá 60-80 % között 50-200 mikronos szemcseméretben, jelentősen megnő a vezetőképességük (300 S/cm).

Bipoláris lemezek teljesítményindikátorai

Characteristic	Units	Status	2020 Target
Plate cost[a]	$/kW	4[b,c]	3
Plate weight	kg/kW	<0.4[c,d]	0.4
Plate H_2 permeation coefficient[e]	Std $cm^3/(sec\ cm^2\ Pa)$ @ 80°C, 3 atm 100% RH	$<2 \times 10^{-6}$ [f]	1.3×10^{-14}
Corrosion anode[g]	$\mu A/cm^2$	no active peak[h]	1 and no active peak
Corrosion cathode[i]	$\mu A/cm^2$	<0.1	1
Electrical conductivity	S/cm	>100[j]	100
Areal specific resistance[k]	Ohm cm^2	0.006[h]	0.01
Flexural strength[l]	MPa	>34 (carbon plate)	25
Forming elongation[m]	See note m	20-40[n]	See note m

BME Polimer technológia Tanszéken fejlesztett

	40,6 V% grafit, koromtartalom 10 BME, C kompozit
Vezetőképesség [S/cm]	60
Hajlítószilárdság [MPa]	35
Ütőszilárdság [kJ/m²]	3
Folyási képesség [cm³/10 min]	1

mta ttk
ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET

2. MEA összeállítása

mta ttk
ANYAG- ÉS
KÖRNYEZETKÉMIAI
INTÉZET

Ink-jet nyomtatás

- Ipari gyártásra tervezett modellek is
- Nagy viszkozitás és szemcseméret tűrés

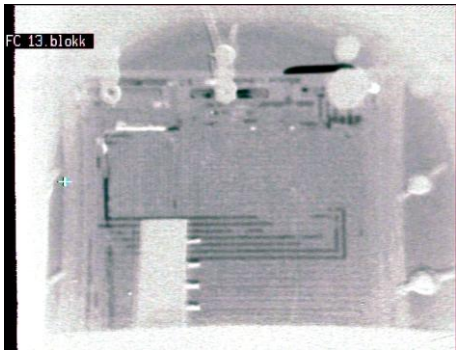
mta ttk
ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET

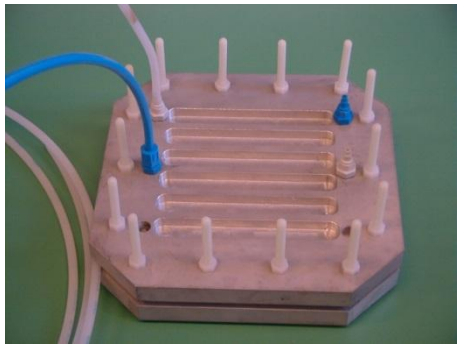
3. Kötegek összeállítása

mta ttk
ANYAG- ÉS
KÖRNYEZETKÉMIAI
INTÉZET

Neutron technikák

- Neutron radiográfia és Prompt Gamma Aktivációs Analízis az MTA EK-ban
- Működő PEMFC-kben a víz kondenzálódásának vizsgálata
- Hidrogén eloszlás az elektroliton belül
- Működési körülményekhez visszacsatolás





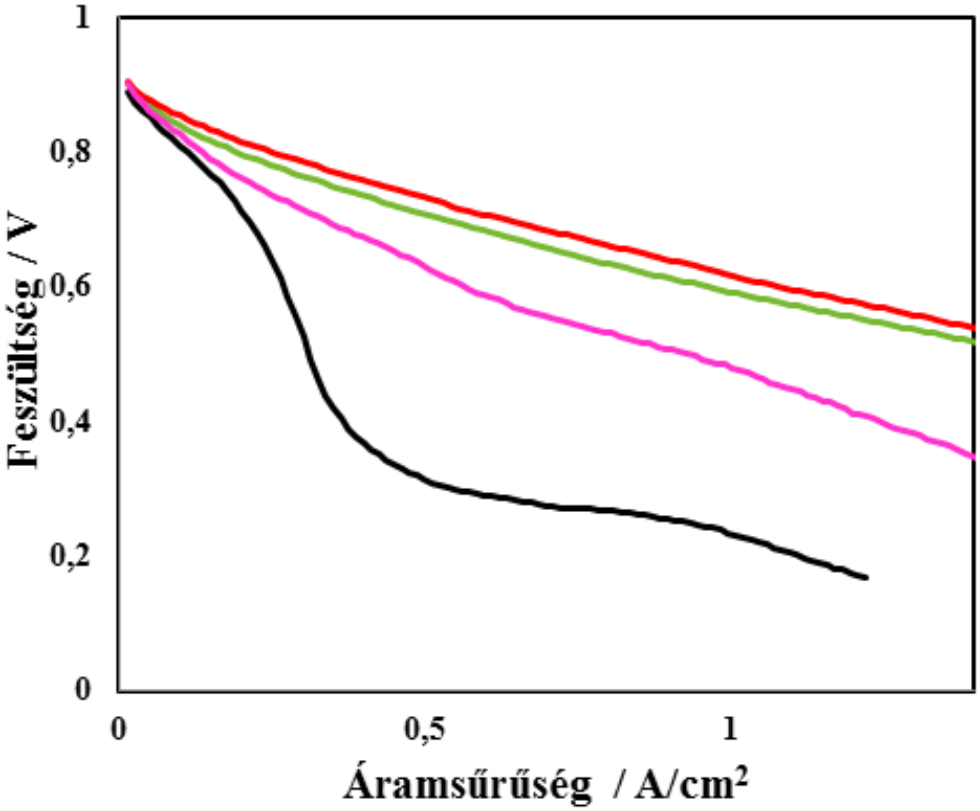
Szentmiklósi L, Belgya T, Révay Zs, Kis Z: Upgrade of the Prompt-Gamma Activation Analysis (PGAA) and the Neutron Induced Prompt-gamma Spectroscopy (NIPS) facilities at the Budapest Research Reactor, J Radioanal Nucl Chem 286:501–505. (2010)

Kis Z, Szentmiklósi L, Belgya T: NIPS-NORMA station – a combined facility for nonde-structive element analysis and neutron imaging at the Budapest Neutron Centre, Nucl. Instr. Meth A 779:116-123. (2015)

Kis Z, Szentmiklósi L, Belgya T, Balaskó M, Horváth LZ, Maróti B: Neutron based im-aging and element-mapping at the Budapest Neutron Centre, Physics Procedia, accepted

Szentmiklósi László (szentmiklosi.laszlo@energia.mta.hu)

Karakterisztika görbék



Tiszta H_2 üzemanyaggal

Pt/Ti0,7W0,3O2-C

Pt/C

100 ppm CO szennyezőt tartalmazó H_2 üzemanyaggal

Pt/Ti0,7W0,3O2-C

Pt/C-n

mta ttk
ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET

Teljesítményindikátorok (PEMFC stack)

FCH JU Célok 2020-ig:

- 1 W/cm^2 – 1.5 A/cm^2
- 50 €/kW
- 6000 h stabil működés, maximum 10 %-os teljesítményveszteség mellett
- 0,15 mg/cm^2 Pt tartalom

Stack (saját legjobb)

- 0,54 W/cm^2 – 1,1 A/cm^2 (500 mV-nál)

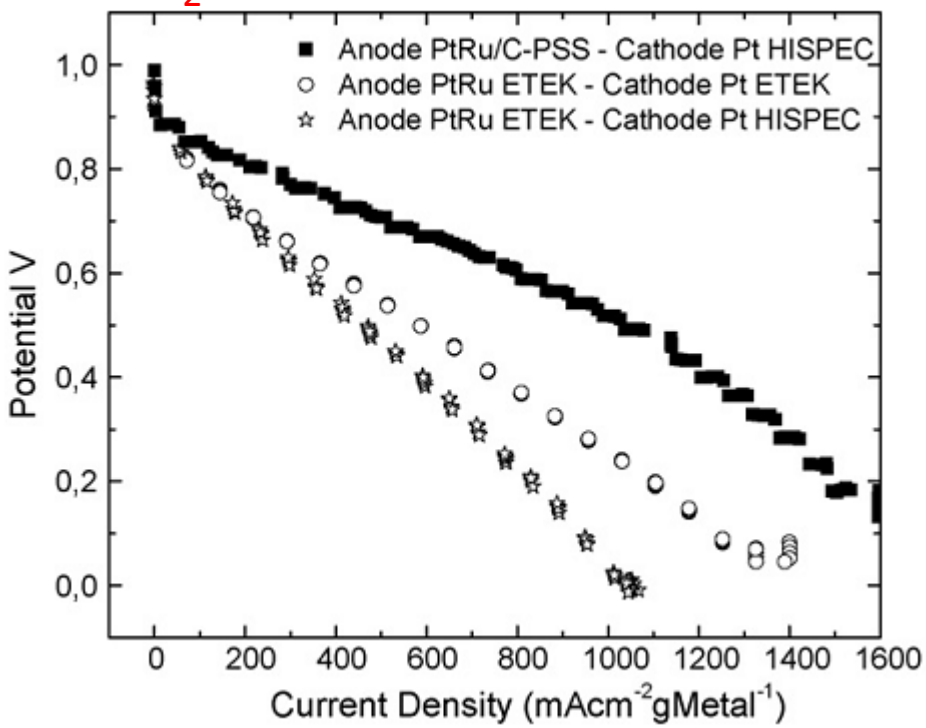
Single cell (saját legjobb és Pt/C)

- 700 mV nál
  - 0.46 W/cm^2 – 0.66 A/cm^2
  - 0.35 W/cm^2 – 0.50 A/cm^2
- 500 mV nál
  - 0.81 W/cm^2 – 1.62 A/cm^2
  - 0.76 W/cm^2 – 1.51 A/cm^2

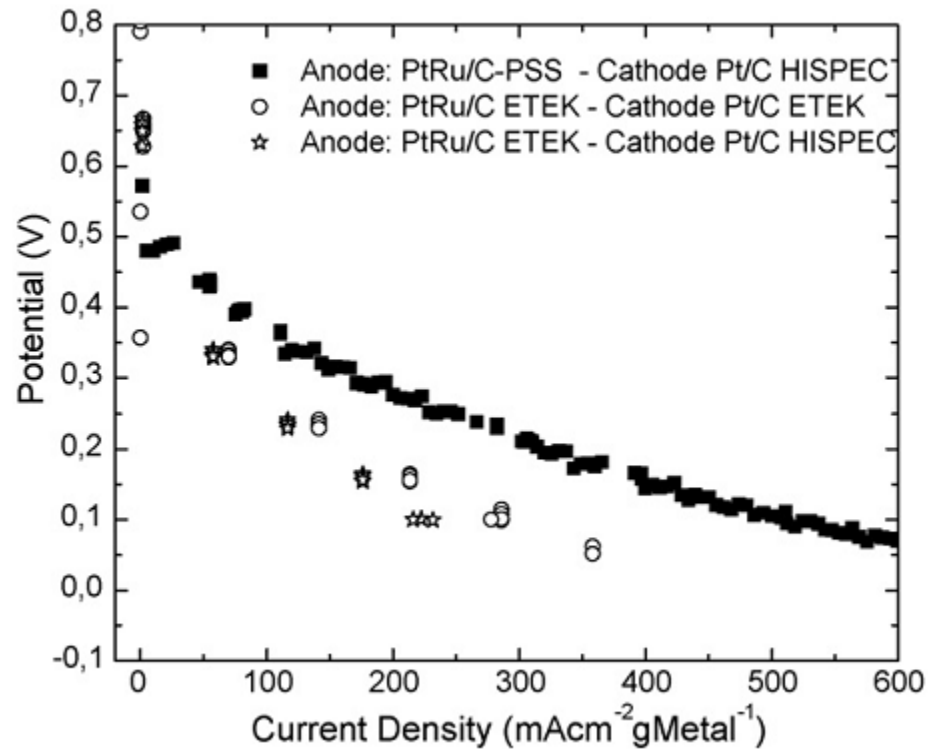
mta ttk
ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET

Kihívások a hidrogén és metanol üzemű kötegek fejlesztésében

H_2 üzem



metanol üzem



- anód – 0.6 mgPtRu/cm^{-2}
- katód – 1.5 mgPt/cm^{-2}

mta ttk
ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET

Kihívások a hidrogén és metanol üzemű kötegek fejlesztésében

	H_2 üzem	Metanol üzem
Emisszió	H_2O	Metanol, Formaldehid, CO_2
Metanol cross-over	nincs	jellemző
Víz és hő management	Komplex szabályozás szükséges	Nincs párologtató (telítő); a cella hűtését a metanol elvégzi.
Pt szükséglet	0,15 mgPt/cm^2	2,3 mgPt/cm^2
Fajlagos aktivitás	10 A/mgPt	0,3 A/mgPt

- Metanol toleráns katód
- Metanolra nem áteresztő elektrolit membrán
- Nemesfémtartalom drasztikus csökkentése

mta ttk
ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET

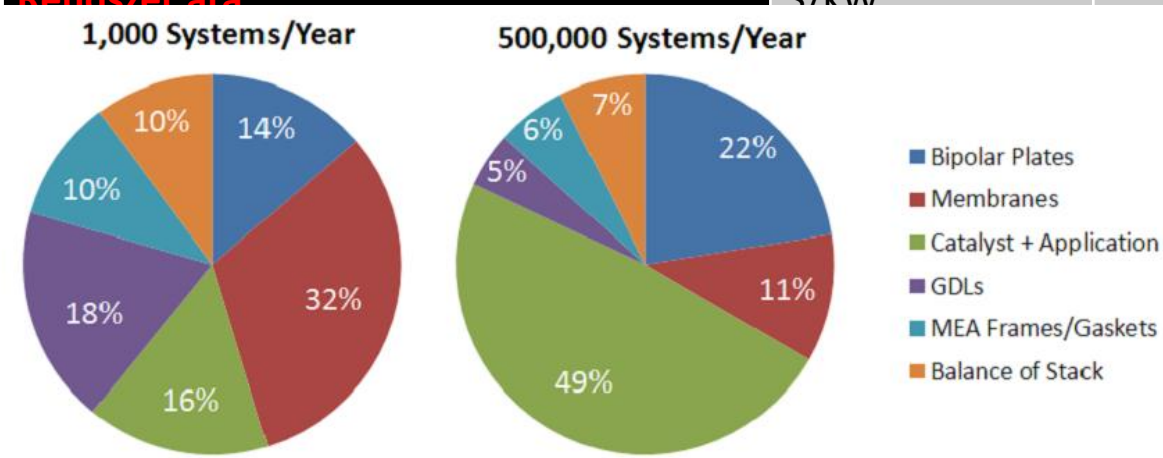
4. Kötegek rendszerbe integrálása

mta ttk
ANYAG- ÉS
KÖRNYEZETKÉMIAI
INTÉZET

Üzemegyensúlyi komponensek és üzemanyag-ellátó rendszer beépítése

- Hidrogén üzemű tüzelőanyag-cellák
- Szimulált adatok: 500 000 db/év gyártás esetén

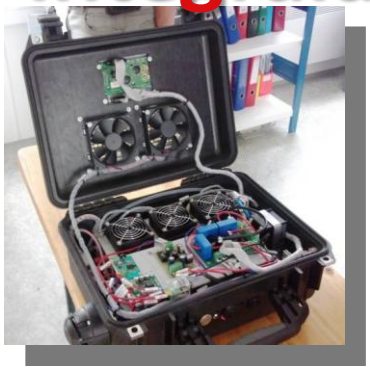
Jellemzők	Egységek	értékek
Teljesítménye	kW	80
Teljesítménysűrűség	mW/cm^2	692
Nemesfém tartalom	mg/cm^2	0.15
Köteg ára	$/kW	27
Üzemegyensúlyi komponensek (BOP) ára	$/kW	27
Rendszer összeszerelése és vizsgálata	$/kW	1
Rendszer ára	$/kW	55



- intenzív anyagtudományi fejlesztésekre van szükség a katalizátorok és a bipoláris lemezek területén, hiszen ez a két komponens felelős a kötegek árának 71 %-áért

mta ttk
ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET

Tüzelőanyag-elemes kötegek rendszerbe integrálása az Kontakt Elektro Kft.-nél



Uninterrupted power units

Combined heat and power units

transportation

Distributed power plants

Mobile applications

KONTAKT ELEKTRO KFT PÉCS

Contact: Ferenc Hirth (hirth@kontakt-elektro.hu)

mta ttk
ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET

Tüzelőanyag-elemes kötegek rendszerbe integrálása az ELTE-n

80 kW mini power station

HY-GO PEMFC vehicle

Prof. Inzelt György (Inzeltgy@chem.elte.hu)
www.fuelcell.hu

HyDS konzorcium – részvétel az interreg programban

- Célok
  - A nemzeti szakpolitika figyelmének felhívása az alternatív üzemanyagok és azok infrastruktúrájának piaci kiterjesztésére; a környezettudatos energia termelési megoldások terjesztése
  - Műszaki tanulmányok a megújuló energiák alkalmazására a Dunai hajózásban (smart gridek kialakítására)
  - A szél és napenergia lehetőségeinek felmérése a régióban
  - Oktatási fórum kialakítása a szakértelmi hiányosságok azonosítására és a képzési megoldások kidolgozására
- Partnerek
  - Magyarország - 3 közvetlen partner (evopro bus, Budapesti Közlekedési központ; MTA TTK); 2 stratégiai (Kontakt Elektro és Magyar Hidrogén és Tüzelőanyag-cella Egyesület)
  - Németország (2 közvetlen; 1 stratégiai) ; Ausztria (1 közvetlen; 2 stratégiai) ; Szlovénia (1 közvetlen; 3 stratégiai); Szlovákia (1 közvetlen; 1 stratégiai); Bulgária (2 közvetlen; 4 stratégiai); Románia (2 közvetlen; 1 stratégiai)
- Stratégiai partnereket várunk!!!! – NKFI hivatal; kormányzat; önkormányzatok; ipari partnerek; kutatóhelyek; oktatási intézmények

mta ttk
ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET

SWOT elemzés

- Erősségek
  - Eredmények a különböző K+F programokban.
  - Kiemelkedő K+F háttér az elektrokémia, heterogén katalízis, szerves kémia, polimer kémia és polimer fizika területén

    ↓
  - jó alapok a metanol üzemű PEM cellák K+F problémáinak megoldása esetén is
- Gyengeségek
  - Metanol üzemű PEM cellák estén csekély a korábbi K+F háttér
- Lehetőségek
  - Hazai alapok lerakása és a jövőbeni TC technológiát ismerő és alkalmazó szakember gárda kinevelése
  - Önkormányzatok mint lehetséges első felhasználók bevonása a „tyúk vagy tojás” problémakör megoldására
  - Smart gridek
- Veszélyek
  - Lemaradás a tüzelőanyag-cellás oktatás terén; műszaki egyetemeinken gyakorlatilag nincs, vagy csak nagyon elvétve, és nem a tanrendi oktatás részeként van jelen tüzelőanyag-cellás ismeret.
  - Lemaradás a világ K+F műhelyeitől.

mta ttk
ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET

Összefoglalás

- Célok:
  - Nagy hozzáadott értékű termék fejlesztése az komponensek K+F feladatainak végrehajtásával képzelhető el.
  - hazai szakember gárda kinevelése
- Nagyáteresztő technikák bevezetése az anyagtudományi fejlesztésekbe
- Amerikai, Kanadai és Európai Uniós országok mintájára széleskörű hazai összefogásra van szükség
  - Szakpolitika, önkormányzatok, kormányzatok, hivatalok, ipari szereplők; oktatási intézmények

mta ttk
ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET