

Финальный отчет по молодежному проекту Грибова Е.Н., Кузнецовой Е.В.  
**“Синтез и свойства модифицированных полимерных мембран для  
метанольных топливных элементов”**

### **Цель**

Целью данного проекта являлось разработка и исследование мембран, обладающих высокой протонной проводимостью и низкой проницаемостью по метанолу.

На первом этапе работы были поставлены следующие задачи:

- синтез композитных мембран на основе перфторированного полимера и цеолита ZSM-5
- разработка методик измерения проницаемости мембран по метанолу и их протонной проводимости, адекватных реальным условиям работы топливного элемента.

Основной целью второго этапа проекта являлась разработка конструкции метанольного топливного элемента и его оптимизация.

Таким образом, на втором этапе были поставлены следующие задачи:

- Отработка методики нанесения каталитического электродного слоя на мембрану (мембран-электродная сборка – МЭС)
- Изготовление, тестирование и оптимизация конструкции макета метанольного топливного элемента

Кроме того, поскольку по литературным данным для эффективной работы мембраны в топливном элементе ее проводимость не должна быть ниже около 10 мСм/см, была поставлена следующая задача:

- Исследование влияния количества внедренного цеолита на транспортные свойства композитных мембран

### **Экспериментальная часть.**

#### Композитные мембраны

В ходе данного проекта синтезировано около 50-ти образцов композитных мембран на основе нафiona, модифицированных цеолитом Fe-ZSM-5 (содержание неорганического наполнителя в композите составляет от неск. до 10 мас.%). Для синтеза композитных мембран использовали коммерческие мембраны нафiон-115 и нафiоновые пленки, приготовленные методом отливки. Варьировали следующие параметры синтеза: последовательность синтеза (обработка мембран сверхкритическим CO<sub>2</sub> до или после нанесения цеолита), размеры частиц наносимого цеолита (от ~0.1 мкм при нанесении коллоидного раствора до 1 мкм - в виде суспензии), метод нанесения (прикапывание раствора цеолита на поверхность мембраны с последующей сушкой, погружение мембраны в раствор цеолита при интенсивном перемешивании, кристаллизация цеолита *in situ* в порах мембраны), пористая структура модификатора (цеолит либо золь, используемый в синтезе цеолита). Нафiоновые пленки готовили методом нанесения раствора нафiона в органическом растворителе на стеклянную пластину с последующей сушкой. В качестве растворителей использовали смесь метанол-вода либо дихлорметан-этанол. Кроме вышерассмотренных методов получения композитных мембран, в случае нафiоновых пленок также изучали метод смешения раствора цеолита (коллоидного или суспензии) с органическим раствором нафiона с последующим отливом мембраны.

#### Методики измерения

Разработаны методики измерения проницаемости по метанолу и протонной проводимости мембран и охарактеризованы все синтезированные на данный момент композитные мембраны. Проницаемость по метанолу измерялась с помощью газо-жидкостной диффузионной ячейки. Для измерения протонной проводимости была сконструирована электрохимическая ячейка и

разработана методика измерения двухточечным методом. Измерения проводились методом импедансной спектроскопии с использованием генератора низкочастотных сигналов и осциллографа. Измерения низкопроводящих композитных мембран проводились с использованием системы потенциостат-анализатор частотных откликов.

Для сравнения эффективности полученных мембран в проекте использовали понятие селективности, определяемое отношением протонной проводимости к проницаемости по метанолу. Чем выше селективность композитной мембраны – тем выше ее эффективность в топливном элементе.

#### Приготовление и нанесение каталитического электродного слоя

В работе использовались платиновые катализаторы, любезно предоставленные Симоновым П. А.

Изготовление мембран-электродной сборки (МЭС) проводилось тремя способами:

А) навеска катализатора смешивалась с 10% раствором нафiona в воде и этиленгликолем в в массовой пропорции 1:3:20. Получившаяся паста наносилась на диски из нержавеющей стали и сушилась при 130 °С около 3 часов. Нанесение на мембрану происходило методом горячего прессования при 130 °С, давлении 100 атм в течении 3-5 минут.

Для двух других методов готовилась суспензия заданной навески катализатора (около 30 мг) в 300 мкл изопропанола с добавлением 100 мкл 10 %масс. раствора нафiona в воде. Суспензия интенсивно обрабатывалась ультразвуком в течение 1 часа. Далее суспензия наносилась на два диска углеродной бумаги (TORAY™ Carbon Paper, TGP-H-090) площадью 3.14 см<sup>2</sup>, которые затем сушились на воздухе 30 мин и при температуре 60 °С 1 час.

Б) методом горячего прессования углеродных дисков и мембраны при температуре 130 °С и давлении ~75 атм в течение 3 минут.

В) без прессования путем зажимания мембраны между углеродными дисками в метанольном элементе.

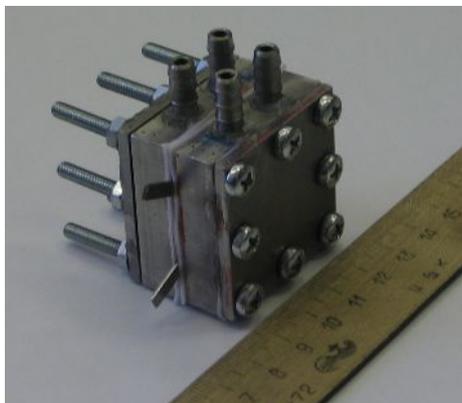


Рисунок 1. Макет метанольного топливного элемента.

#### Макет метанольного топливного элемента

Макет метанольного топливного элемента представлен на рис.1. Мембран-электродная сборка помещается между двумя электродами из нержавеющей стали с отверстиями для подачи реагентов. Данная конструкция затем помещается между пластинами из нержавеющей стали с полостями для подачи реагентов и плотно зажимается болтами. Для устранения электрического контакта между деталями ячейки и мембран-электродной сборки и для устранения течи все элементы проложены прокладками из тефлона. Необходимо отметить, что данная конструкция может использоваться и в качестве водородного топливного элемента. Через одну сторону ячейки

прокачивался 2 М водный раствор метанола, тогда как через другую подавался воздух (в случае метанольного элемента) либо водород (в случае водородного элемента).

#### Условия экспериментов

Эксперименты проводились при комнатной температуре, концентрация метанола составляла 2 М, скорость подачи воздуха 7.5 л/мин. Тестирование проводилось как в активном режиме – с прокачкой через ячейку метанола и воздуха, - так и пассивном (без прокачки реагентов). На данном этапе в качестве мембраны использовалась коммерческая мембрана нафион-115.

#### **Результаты и обсуждение.**

Характеристики некоторых синтезированных композитных мембран на основе коммерческого нафиона-115 с добавками цеолита Fe-ZSM-5 представлены в Таблице 1.

**Таблица 1.** Характеристики некоторых синтезированных мембран на основе коммерческой мембраны нафион-115 с добавками цеолита Fe-ZSM-5.

№	название	Приготовление	скCO <sub>2</sub>	Проницаемость по метанолу		Протонная проводимость		Селективность	
				см <sup>2</sup> /с	% от нафиона	мСм/см	% от нафиона	См·с/см <sup>3</sup>	От нафиона
	нафион-115	-	-	$2.5 \cdot 10^{-6}$	100	61	100	$2.4 \cdot 10^4$	1
32	ск-наф	-	+	$2.0 \cdot 10^{-6}$	80	35	57	$1.8 \cdot 10^4$	0.75
7	наф-колл	Нанесение из коллоида	-	$7.3 \cdot 10^{-7}$	29	22	36	$3.0 \cdot 10^4$	1.3
4	ск-наф-колл	Нанесение из коллоида	+	$8.4 \cdot 10^{-9}$	0.3	3.8	6.2	$4.5 \cdot 10^5$	19
1	ск-наф-сусп	Нанесение из суспензии	+	$1.0 \cdot 10^{-6}$	41	34	56	$3.4 \cdot 10^4$	1.4
17	ск-наф-золя	Нанесение золя	+	$4.1 \cdot 10^{-9}$	0.16	0.13	0.21	$3.2 \cdot 10^4$	1.3
6	ск-наф-цеол	In-situ синтез цеолита	+	$1.8 \cdot 10^{-8}$	0.7	2.6	4.3	$1.4 \cdot 10^5$	6
34		Прикапывание коллоида	+	$2.3 \cdot 10^{-6}$	92	46	75	$2.0 \cdot 10^4$	0.8
15		Нанесение из коллоида	после нанесения коллоида	$4.1 \cdot 10^{-8}$	1.6	2	3.3	$8.0 \cdot 10^4$	3.3

Из анализа данных в Таблице 1 сделан вывод, что наилучшими характеристиками обладают композиты, полученные синтезом цеолита в порах мембраны (образец 6) и погружением мембраны в коллоидный раствор цеолита (образец 4). При этом проницаемость по метанолу полученных композитов составляет менее 1 % от нафиона, а селективность 6 и 19, соответственно. Отметим, что введение в мембрану неокристаллизованного золя (образец 17) приводит еще к большему снижению проницаемости по метанолу, однако проводимость такой мембраны также значительно меньше проводимости цеолитной мембраны, поэтому эффективность мембраны 17 практически не превышает эффективность чистого нафиона.

В Таблице 2 представлены характеристики некоторых отлитых композитных нафионовых пленок, модифицированных цеолитом Fe-ZSM-5. Среди нафионовых пленок, полученных методом отливки, наилучшие результаты показала мембрана из раствора нафион-дихлорметан-этанол. По сравнению с коммерческими мембранами композитные пленки (из раствора нафион-метанол-вода) с нанесенным цеолитом не показали сколько-нибудь существенного улучшения проницаемости по метанолу. Максимальное снижение проницаемости составило около 50 % от нафиона для образцов, модифицированных коллоидом цеолита.

**Таблица 2.** Характеристики некоторых синтезированных нафионовых пленок, модифицированных цеолитом Fe-ZSM-5.

№	название	Приготовление	с <sub>к</sub> СО <sub>2</sub>	Проницаемость по метанолу		Протонная проводимость		Селективность	
				см <sup>2</sup> /с	% от нафиона	мСм/см	% от нафиона	См·с/см <sup>3</sup>	От нафиона
	нафион-115	-	-	$2.5 \cdot 10^{-6}$	100	61	100	$2.4 \cdot 10^4$	1
13	Метанол-вода	-		$4.6 \cdot 10^{-6}$	183	>105	>170	$>2.3 \cdot 10^4$	>1
10	Дихлорометан-этанол	-	-	$7.8 \cdot 10^{-7}$	31	60	98	$7.7 \cdot 10^4$	3.2
11	Метанол-вода	сусп+нафион	-	$1.4 \cdot 10^{-6}$	55	23	38	$1.6 \cdot 10^4$	0.7
26	Метанол-вода	Нанесение из коллоида	+	$5.3 \cdot 10^{-6}$	210	66	110	$1.2 \cdot 10^4$	0.5
50	Метанол-вода	Нанесение из коллоида	-	$1.5 \cdot 10^{-6}$	58	62	100	$4.1 \cdot 10^4$	1.7
23	Метанол-вода	Колл+нафион	-	$2.5 \cdot 10^{-6}$	100	4.7	7.7	$1.9 \cdot 10^3$	0.08

Таким образом, найден оптимальный метод синтеза композитных мембран, состоящий в предварительной обработке мембраны сверхкритическим СО<sub>2</sub>, с последующим нанесением наночастиц цеолита методом погружения мембраны в его коллоидный раствор либо непосредственным синтезом цеолита в порах мембраны. Селективность таких образцов составляет 7-19, что на порядок больше селективности коммерческого нафиона.

Однако, в литературе существует мнение, что для работы в топливном элементе мембраны должны иметь протонную проводимость не менее 10 % от чистого нафиона (около 10 мСм/см) при максимальной селективности. Таким образом, во втором этапе проекта была поставлена задача изучить влияние количества импрегнированного цеолита на транспортные свойства композитных мембран. Для этого были приготовлены три композитные нафионовых мембраны разной толщины (нафион-112, 115 и 117) путем нанесения из коллоидного раствора и проводилось вымывание цеолита по приведенному ниже циклу. Цикл отмывки заключался в следующих стадиях:

- 1) Обработка мембраны в 1М серной кислоте при 80 °С 1 час
- 2) Промывание в дистиллированной воде
- 3) Измерение протонной проводимости
- 4) Измерение проницаемости по метанолу
- 5) Сушка в эксикаторе
- 6) Взвешивание

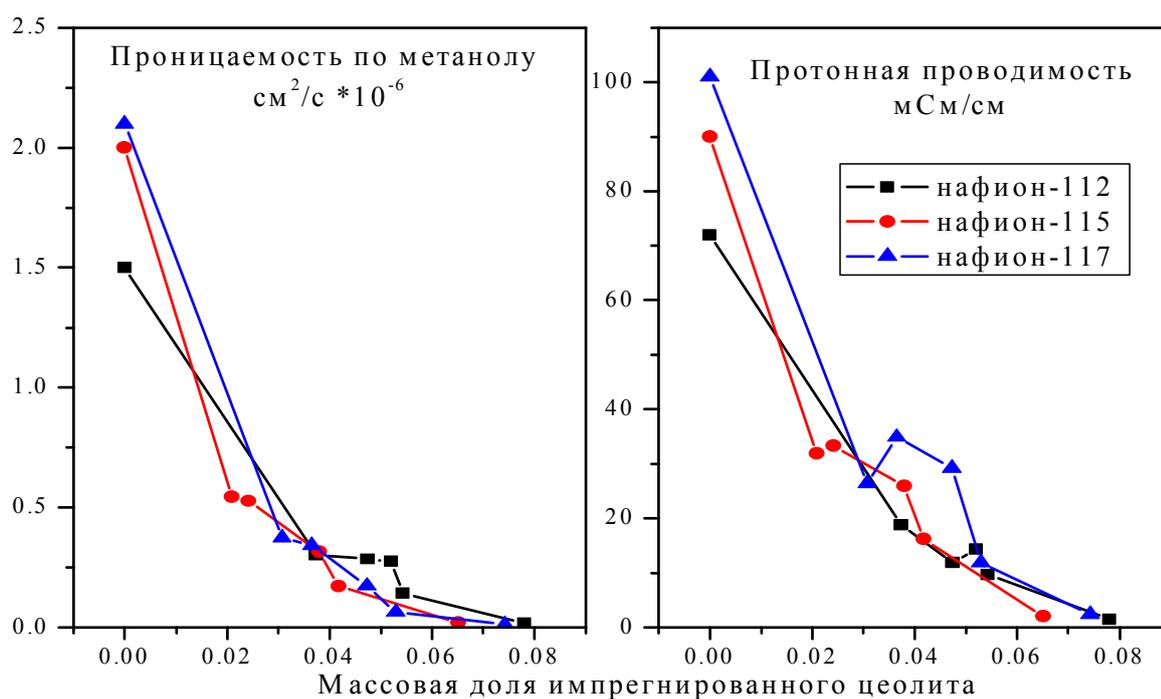
Перед этим было показано, что такая стандартная обработка практически не влияет на транспортные свойства коммерческих нафионовых мембран. Данные приведены в Таблице 3.

На Рисунке 2 представлены зависимости протонной проводимости и проницаемости по метанолу нафионовых мембран от количества внедренного цеолита.

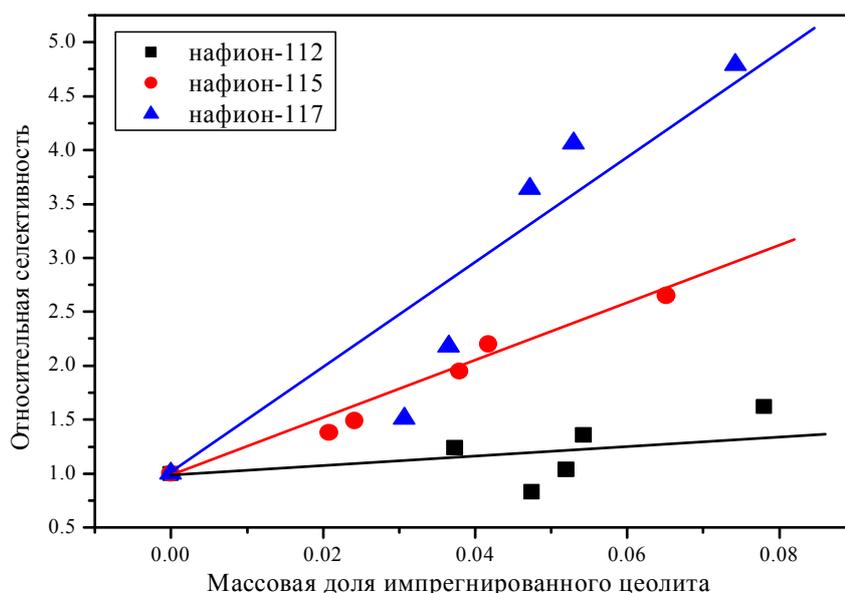
**Таблица 3.** Влияние обработки коммерческой мембраны нафион-115 в растворах  $H_2SO_4$  и/или  $H_2O_2$  при  $80\text{ }^{\circ}C$  в течение 1 часа на транспортные свойства

Способ обработки	Проницаемость по метанолу, $см^2/с$	Протонная проводимость, мСм/см
Без обработки	$2,0 \cdot 10^{-6}$	90
$H_2SO_4$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	80
$H_2O_2$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	96
$H_2SO_4 + H_2O_2$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	76

Как видно из рисунка, с увеличением содержания цеолита в мембране как протонная проводимость, так и проницаемость по метанолу монотонно снижаются. Как уже говорилось, для эффективной работы мембраны ее протонная проводимость должна быть более 10 мСм/см. Для всех типов нафионовых мембран такое значение проводимости соответствует содержанию цеолита в мембране менее 5 %масс. На Рисунке 3 представлена зависимость относительной селективности данных композитных мембран от содержания цеолита. Из рисунка видно, что с увеличением содержания цеолита в мембране, селективность растет, однако, как было показано выше, при этом падает протонная проводимость. Интересным оказалось то, что максимальная селективность при массовом содержании цеолита 5 % падает в ряду нафион-117 (~3,5) > нафион-115 (~2,3) > нафион-112 (~1,2), что соответствует снижению толщины мембран.



**Рисунок 2.** Влияние содержания цеолита Fe-ZSM-5 на транспортные свойства композитных нафионовых мембран.



**Рисунок 3. Зависимость относительной селективности композитных нафиевых мембран от содержания цеолита.**

Отсюда можно сделать вывод, что наиболее эффективным представляется использование для нанесения цеолита мембран нафион-117. Дальнейшее увеличение селективности при постоянном содержании цеолита в мембране возможно путем повышения его поверхностной кислотности. Это можно осуществить как использованием более сильнокислотных цеолитов, так и обработкой цеолита органическими кислотами. Последний подход был использован в литературе для монтмориллонита и позволил значительно снизить (на 90 %) проницаемость композита по метанолу при незначительном изменении его протонной проводимости. Данные подходы будут использоваться в ближайших планах нашей работы.

Второй целью данной работы являлось изготовление и тестирование макета метанольного топливного элемента. Данная цель подразделялась на две основные задачи: 1) отработка методики нанесения каталитического электродного слоя на мембрану; и 2) изготовление и тестирование метанольной топливной ячейки на хорошо изученных коммерческих нафиевых мембранах.

Для решения первой задачи испытывалось три способа нанесения электродного слоя на мембрану (методы А, Б, В – см. экспериментальную часть).

Было обнаружено, что МЭС, полученные по методу А, стабильны на воздухе, однако, при погружении в раствор метанола, происходит разрыв и отслаивание электродного слоя, вследствие набухания нафиевой мембраны. То же самое, но в меньшей степени, происходит с МЭС, изготовленной по методу Б. Таким образом, дальнейшие эксперименты проводились с МЭС, полученным по методу В.

Тестирование ячейки проводилось в режиме и водородного и метанольного топливного элемента. На рисунке 4 представлены вольтамперные и энергетические характеристики коммерческого

катализатора Pt/Vulcan (E-TEC) в режиме водородного топливного элемента. Из рисунков видно, что полученная мощность пока еще очень далека от достигнутой в литературе (примерно в 40 раз ниже). Тем не менее, полученные первые результаты обнадеживают.

Далее тестировались три МЭС в метанольном топливном элементе с разными катализаторами и в различных режимах работы. На рисунках 5-7 показаны полученные характеристики.

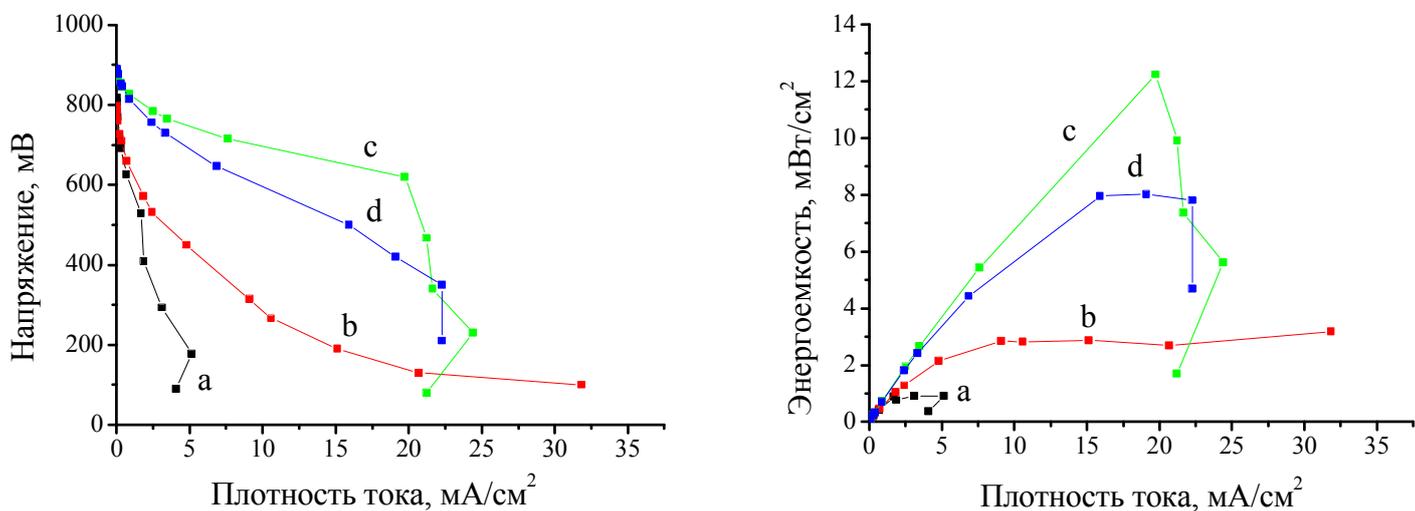


Рисунок 4. Вольтамперные и энергетические характеристики водородного топливного элемента. Катализатор – 20 %Pt/Vulcan (E-TEK), мембрана – нафюн-115, катализатор наносился на углеродную бумагу, МЭС готовилась методом В, поток воздуха 7.5 л/мин, поток водорода 50 мл/мин. а- активный режим, b – без продувки воздухом, c, d – воздух насыщался водой

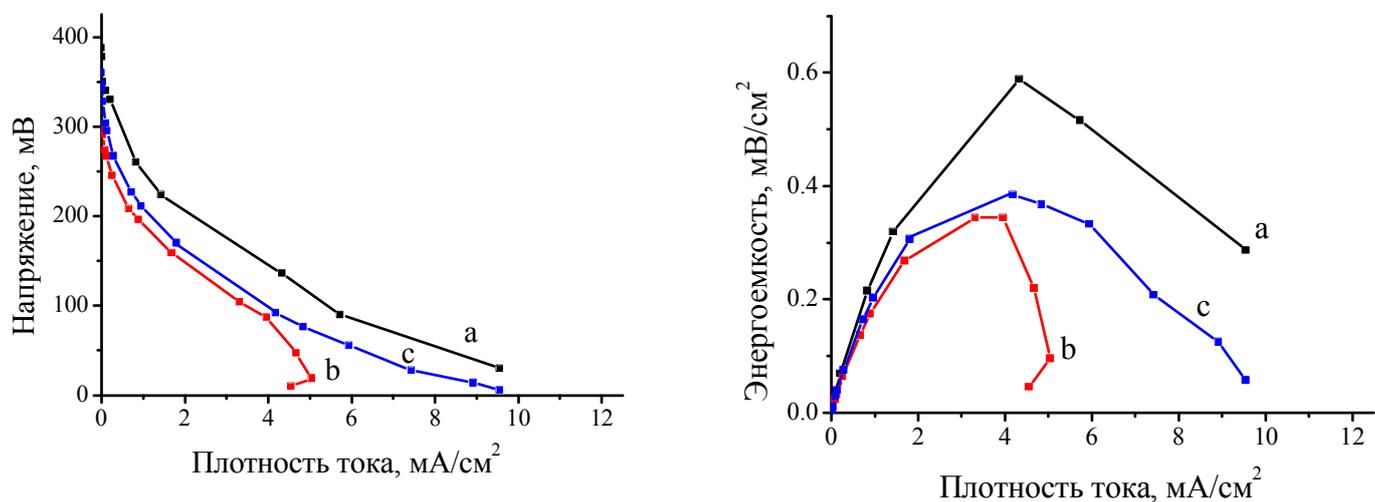


Рисунок 5. Характеристики МЭС для катализатора 9%Pt/сибунит,  $C_{MeOH} = 2M$ , поток воздуха 7.5 л/мин, метод приготовления МЭС – В. а – активный режим, b – поток воздуха – 1.8 л/мин, c – без прокачки метанолом, поток воздуха – 1.8 л/мин

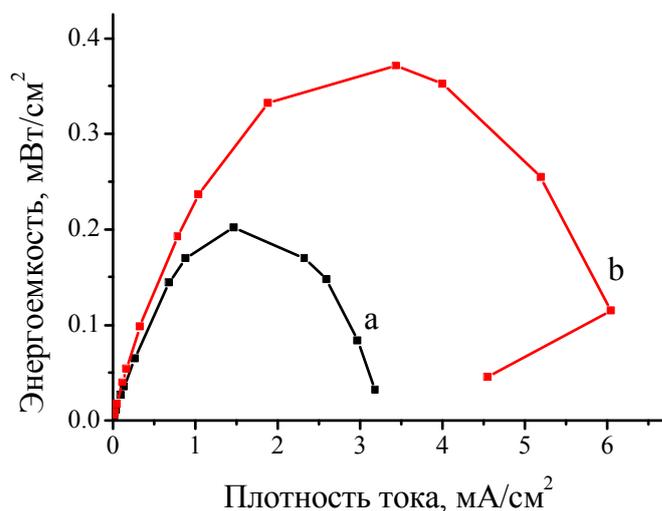
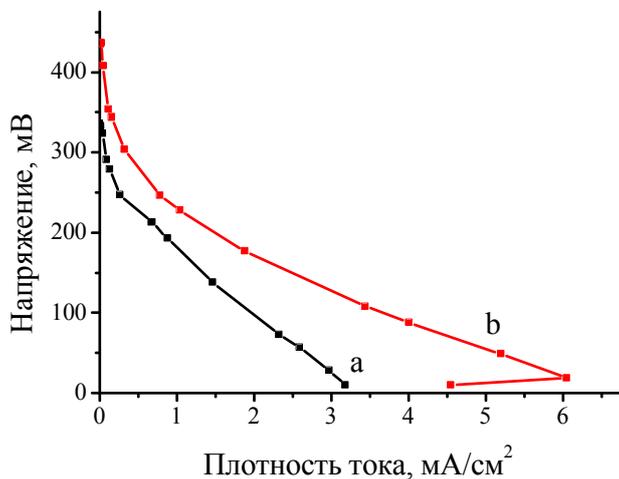


Рисунок 6. Характеристики МЭС для коммерческого катализатора 20%Pt/Vulcan (E-ТЕК),  $C_{MeOH} = 2M$ , поток воздуха 7.5 л/мин, метод приготовления МЭС – В. а – активный режим, б – без промывки метанолом.

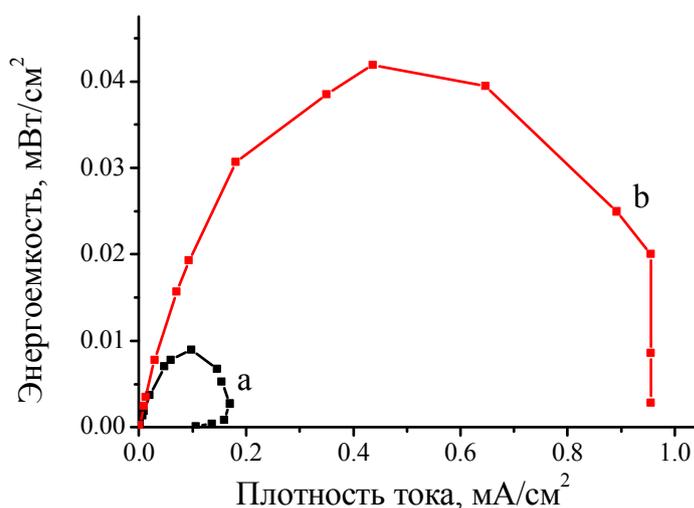
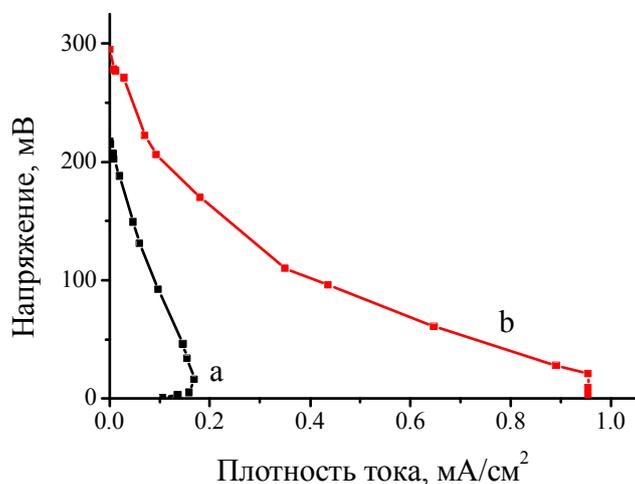


Рисунок 7. Характеристики МЭС для катализатора 9%Pt/Vulcan (E-ТЕК),  $C_{MeOH} = 2M$ , поток воздуха 7.5 л/мин, метод приготовления МЭС – В. а – активный режим, б – без промывки метанолом.

Из рисунков видно, что максимальная мощность на данный момент ( $0.6 \text{ мВт/см}^2$ ) была достигнута для катализатора 9%Pt/сибунит. Это значение пока еще далеко от литературных данных (около  $20 \text{ мВт/см}^2$ ). Однако, как было сказано выше, в нашей работе использовались платиновые катализаторы, тогда как для метанольных топливных элементов в качестве анода используется PtRu/C катализаторы, которые на порядок более активные в реакции окисления метанола. Мы ожидаем, что использование платина-рутениевого катализатора может, как минимум, в несколько раз увеличить выдаваемую мощность топливного элемента.

Кроме того, требуется дальнейшая оптимизация как конструкции топливного элемента, так и метода приготовления МЭС.

Таким образом, мы полагаем, что основные цели данного проекта, а именно синтез и исследование перспективных композитных мембран на основе нафтона для метанольных топливных элементов,

разработка методик измерения протонной проводимости и проницаемости мембран по метанолу в условиях наиболее близких условиям в топливном элементе и изготовление макета метанольного топливного элемента достигнуты. По результатам работы принята в печать одна статья (E.N. Gribov, E.V. Parkhomchuk, I.M. Krivobokov, J.A. Darr, A.G. Okunev, Supercritical CO<sub>2</sub> Assisted Synthesis of Highly Selective Nafion-Zeolite Nanocomposite Membranes for Direct Methanol Fuel Cells, *Journal of Membrane Science* (2007), doi:10.1016/j.memsci.2007.03.020).

Основные планы дальнейшие работы, как уже было сказано выше, заключаются: в области мембран – увеличении протонной проводимости композитных мембран путем повышения поверхностной кислотности цеолитов, а в области метанольного топливного элемента – в дальнейшей оптимизация конструкции, режимов работы и используемых материалов.

### **Основные выводы**

- Синтезировано и охарактеризовано более 50 композитных нафийон-Fe-ZSM-5 мембран. На основании полученных результатов предложена наиболее перспективная методика синтеза и оптимальный состав композита.
- Разработаны и опробованы методы измерения транспортных свойств композитных мембран в условиях, близких к реальным условиям работы топливного элемента.
- Отработаны методики нанесения электродного каталитического слоя на мембрану
- Изготовлен и тестируется макет метанольного топливного элемента

### **Благодарности.**

Авторы данной работы выражают особую признательность Симонову П. А. за предоставленные катализаторы, Окуневу А. Г. и Кривобоккову И. М за помощь, оказанную в процессе работы.