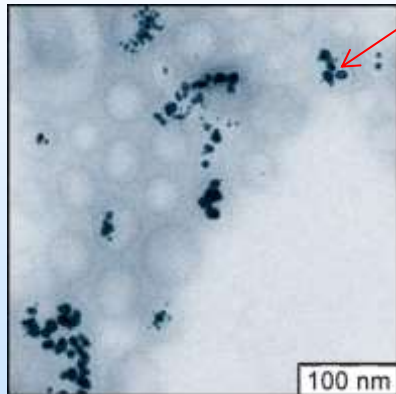
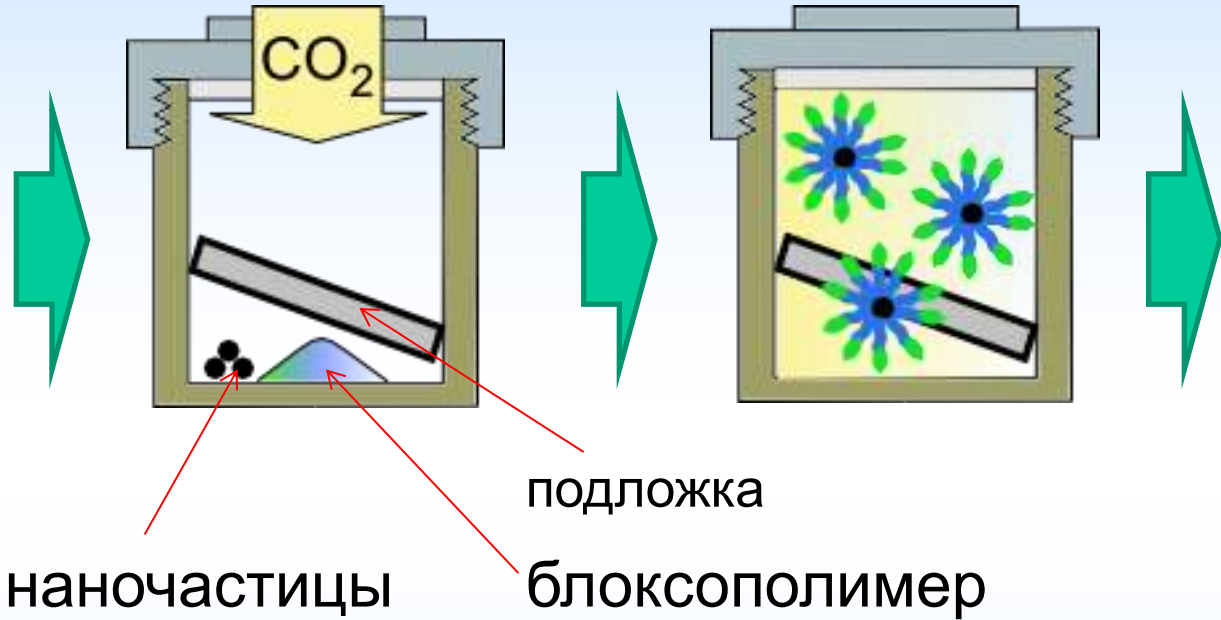


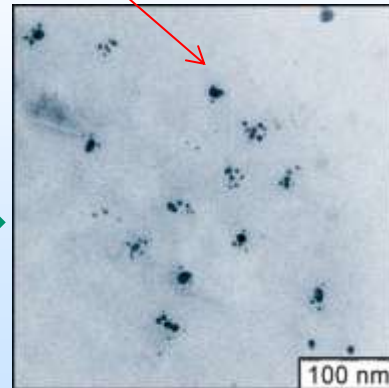
Пространственно  
регулярное осаждение на  
подложку

# Наноструктурирование: самоорганизация частиц катализатора со фторполимерным окружением при осаждении из СК $\text{CO}_2$

проблема: низкая доступность частиц катализатора для газовых реагентов в ТЭ;  
решение: стабилизация частиц катализатора в самоорганизованных мицеллах фторированного блоксополимера (фторполимеры проницаемы для  $\text{O}_2$ )

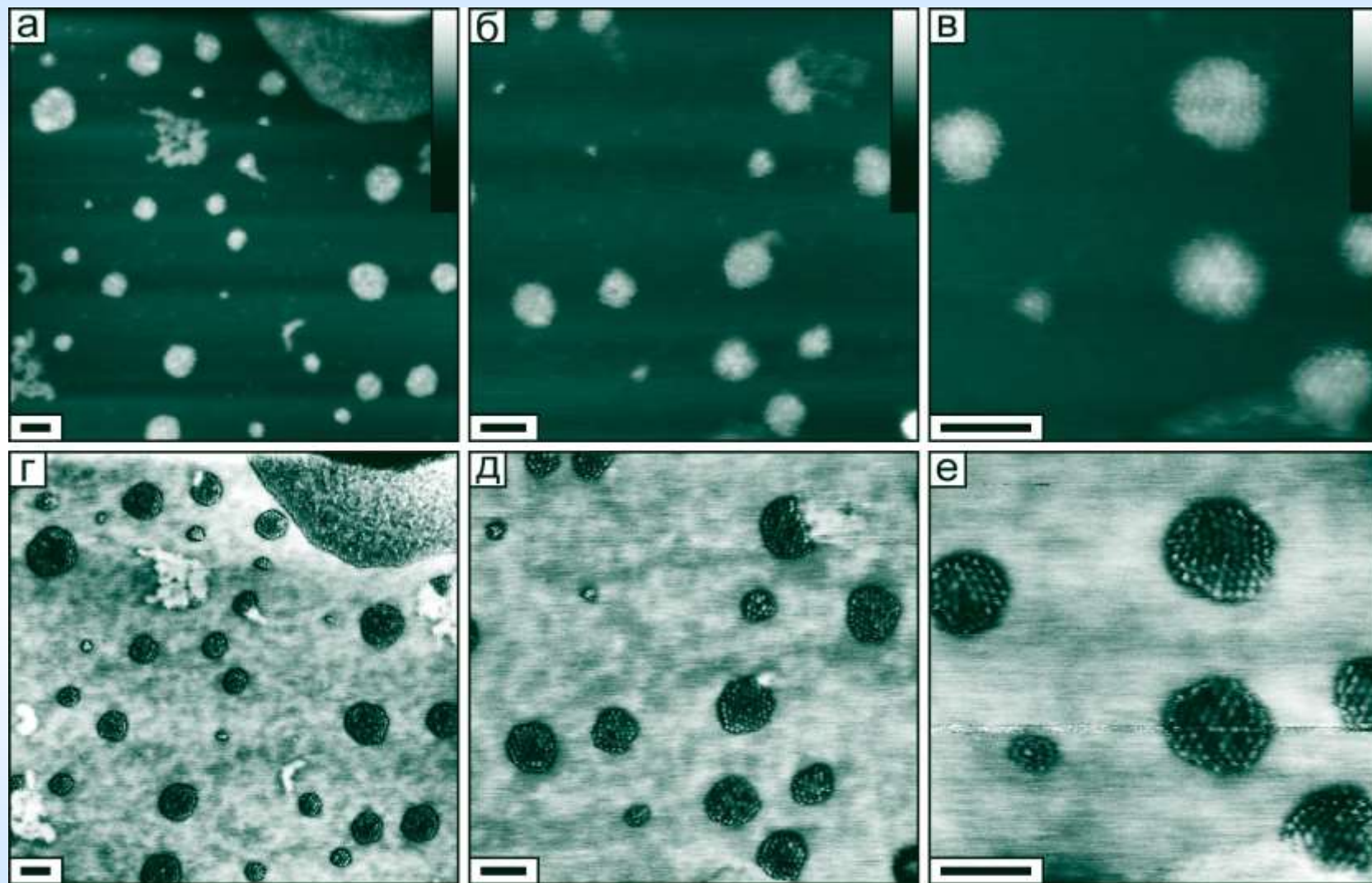


ОТЖИГ



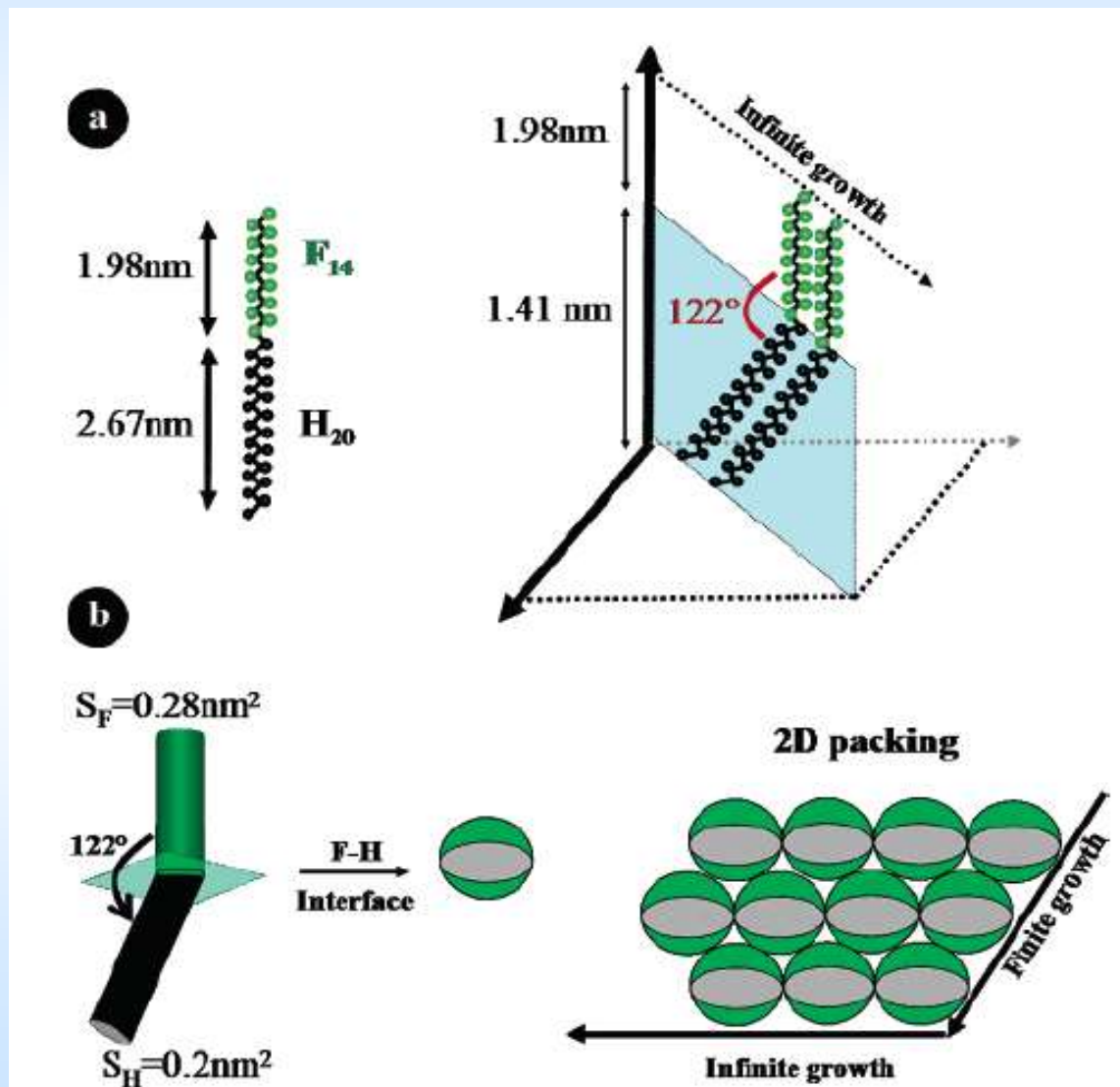
Новые каталитические материалы для ТЭ и т.п.

# Молекулярная упаковка дендримеров



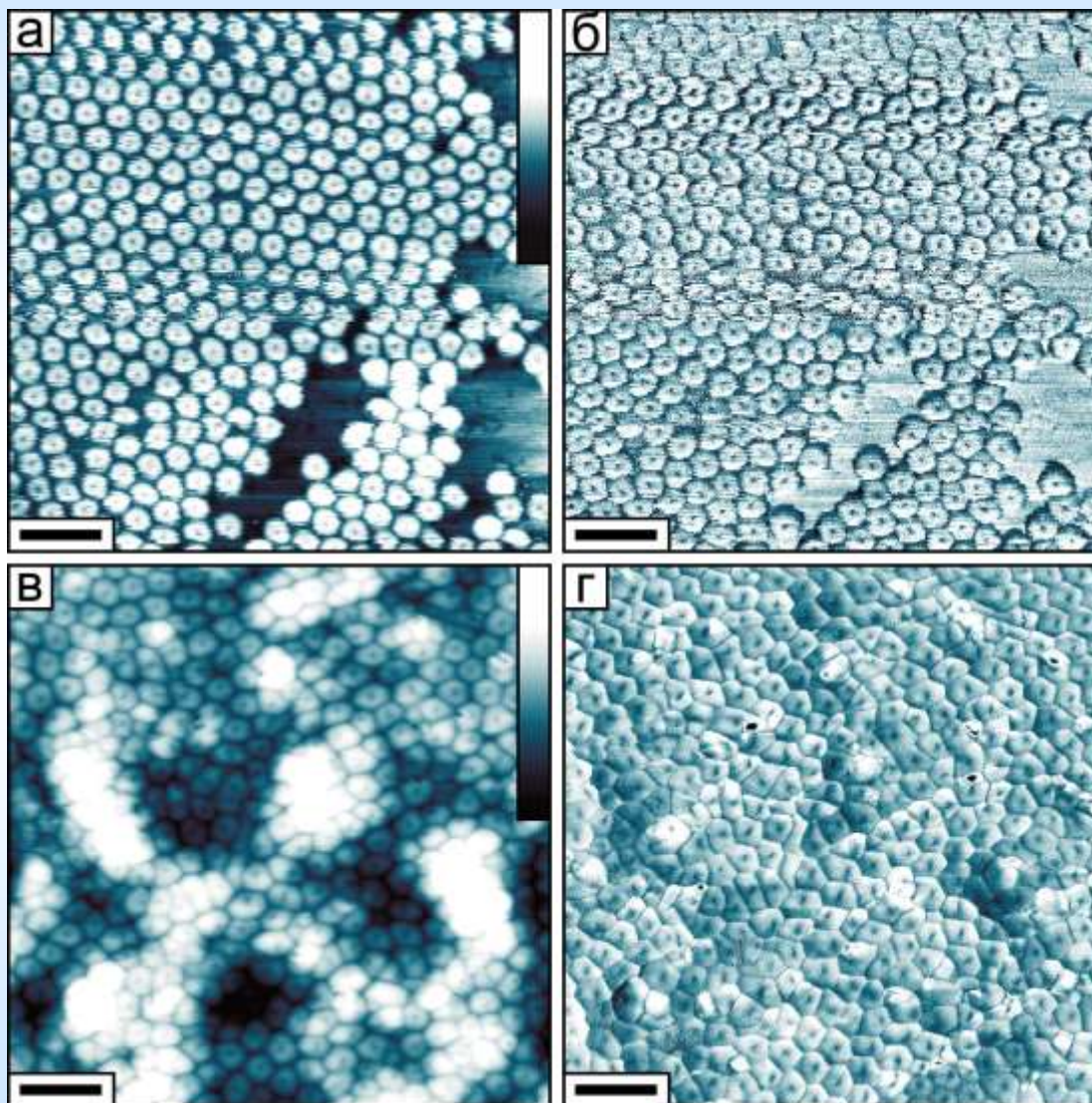
Фторуглеводородные (по поверхности) дендримеры (группа акад. А.М. Музафарова), **осаждение из ск CO<sub>2</sub>**, масштабная линия 50 нм, шкала высот 10 нм  
Шумилкина и др. // *Высокомолек. соед. А* **2006**, 48, 2102

# Самоорганизация $F_nH_m$ молекул



Образцы  
предоставлены  
группой проф. д-  
ра М. Мёллера  
(DWI RWTH  
Aachen, Германия)

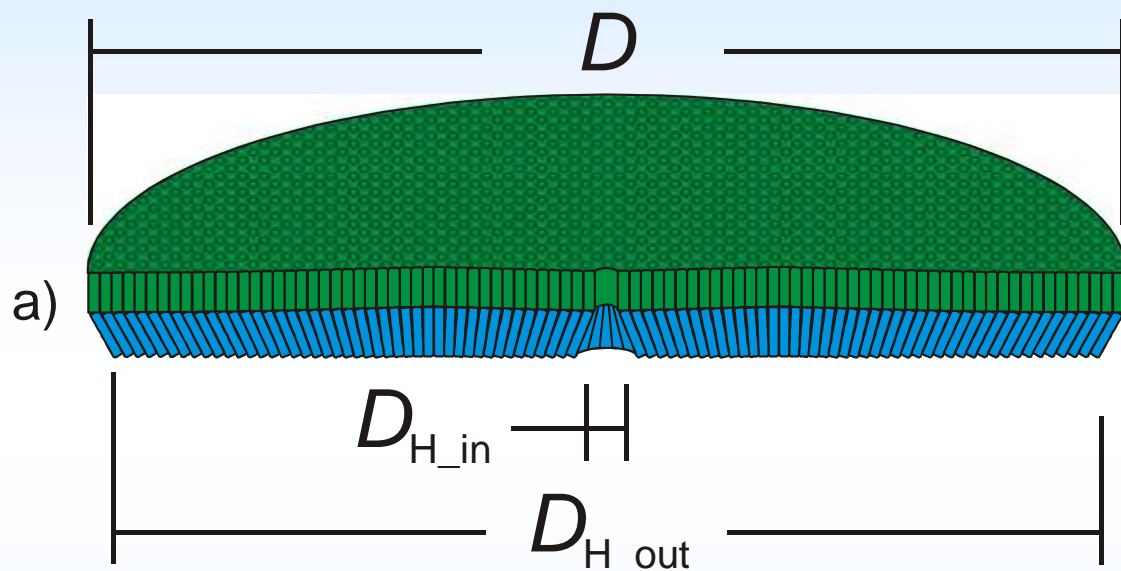
# Самоорганизация $F_nH_m$ молекул



Gallyamov *et al.*  
// *Phys. Chem.*  
*Chem. Phys.*,  
2006, 8, 2642

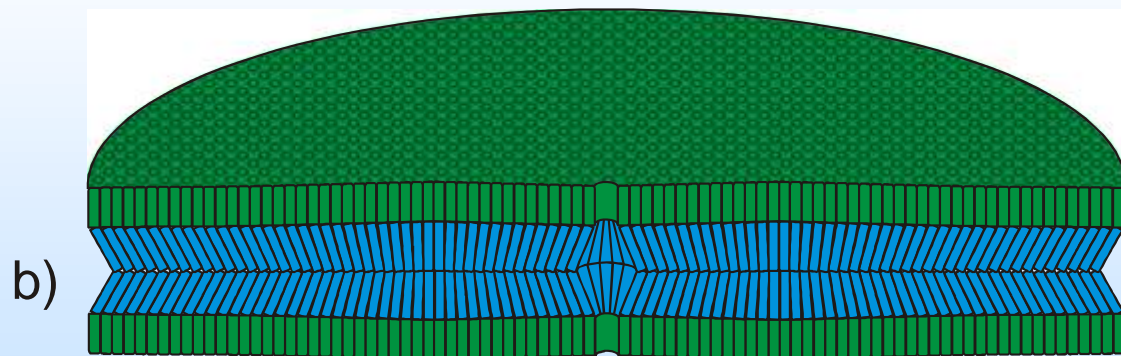
$F_{14}H_{18}$ , слюда (а, б), графит (с,д), осаждение из раствора в сверхкритическом  $CO_2$ , масштабная линия: 150 нм, шкала высот: 10 нм (а), 20 нм (с)

# Самоорганизация $F_nH_m$ молекул: принцип плотной упаковки

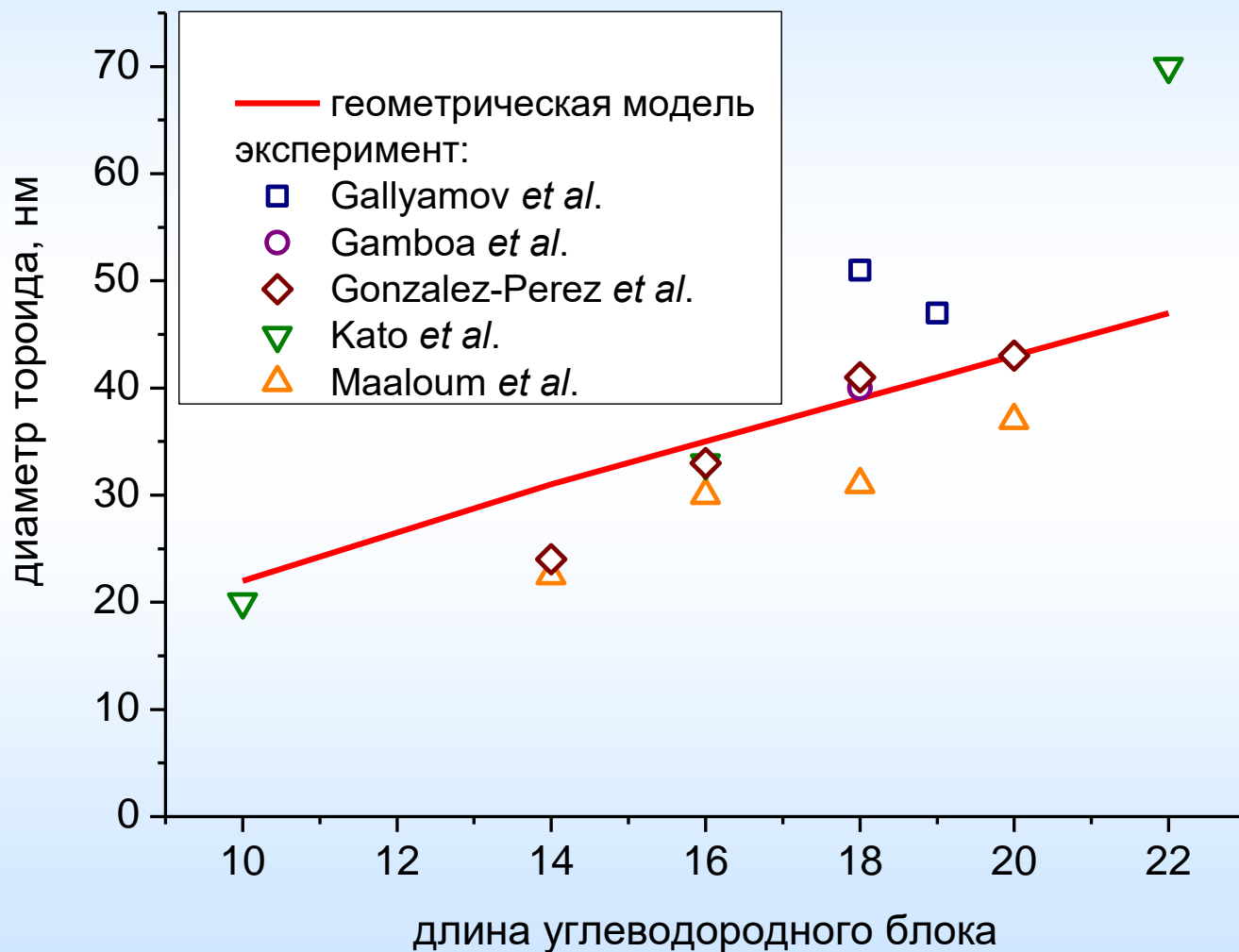


$$D = \frac{4l_H}{1 - \frac{S_H}{S_F}}$$

где  $l_H$  – длина углеводородного блока (определяется числом атомов H),  $S_H$ ,  $S_F$  – площади сечения углеводородного и фторуглеродного блоков, соответственно



# Согласие с литературными данными



Gallyamov *et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8(22), 2642–2649

Gamboa *et al.* // *Nano Lett.*, **2002**, 2(10), 1083-1086

González-Pérez *et al.* // *Soft Matter* **2007**, 3, 191-193

Kato *et al.* // *Langmuir*, **1998**, 14(7), 1786-1798.

Ren *et al.* // *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105(19), 4305-4312

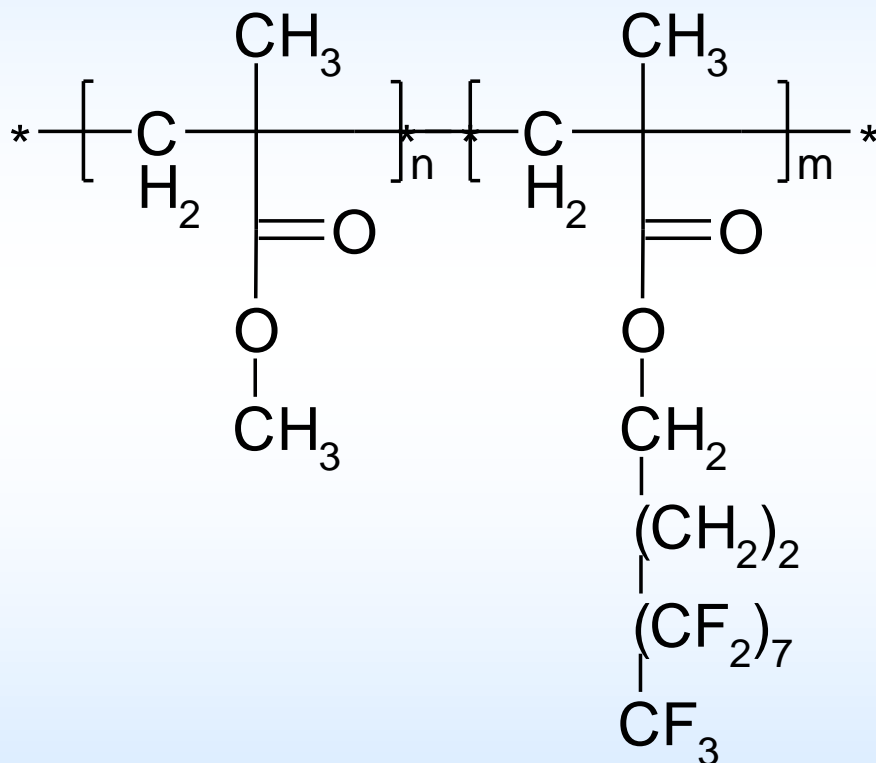
Maaloum *et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41(22), 4331-4334

Maaloum *et al.* // *Langmuir*, **2004**, 20(6), 2261-2264

Zhang *et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6, 1566-1569

Zhang *et al.* // *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(29), 10412-10419

# Самоорганизация $\text{XF}_n\text{H}_m\text{Y}$ - блоксополимеров



Приготовлены в группе  
прив.-доц., д-ра,  
Doris Pospiech  
(Leibniz-Institut für  
Polymerforschung Dresden  
e.V.), предоставлены в  
рамках совместных работ с  
прив.-доц., д-ром,  
Царьковой Л.А. (DWI RWTH  
Aachen e.V.)

PMMA/PsfMA (mol) : 73 / 27,  $M_n = 26\,200$ ,  $M_w = 28\,900$

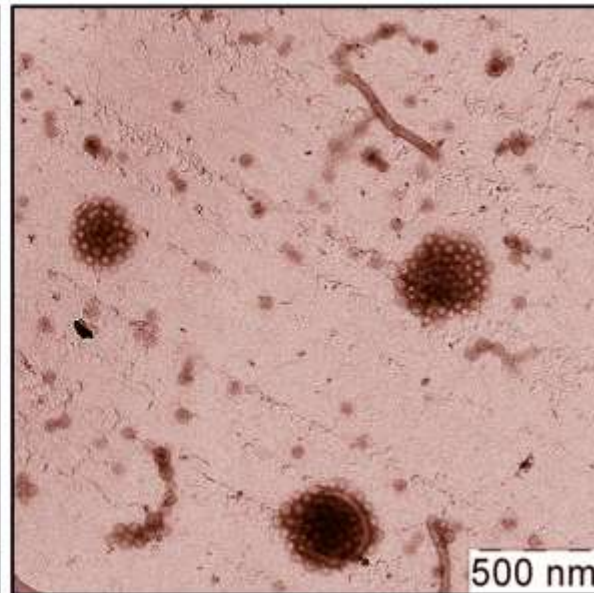
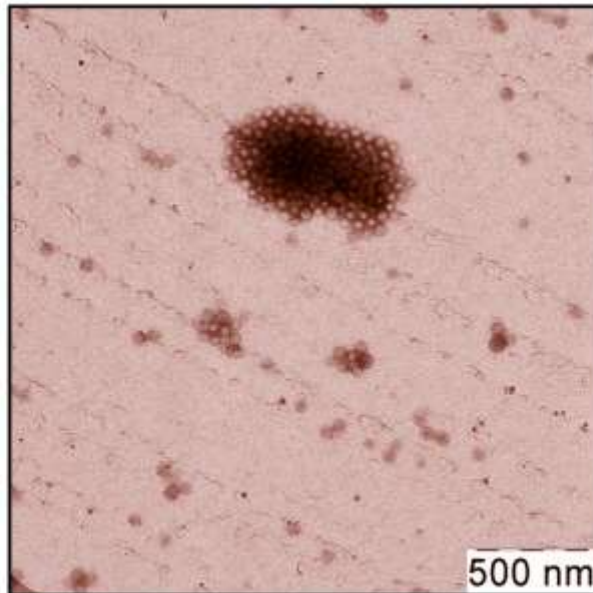
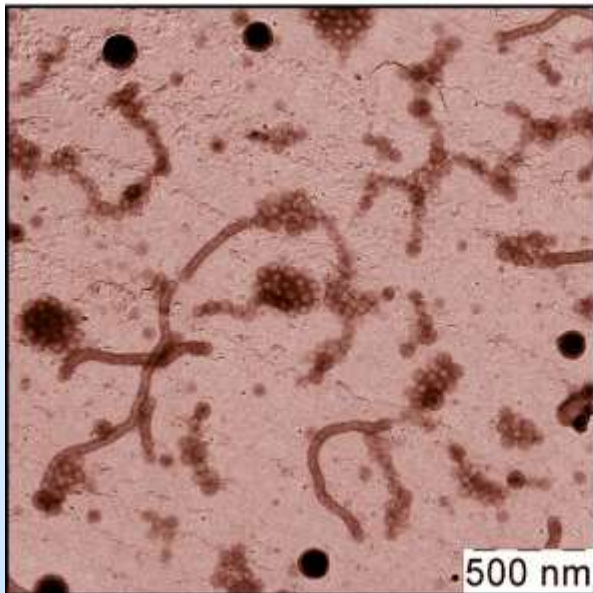
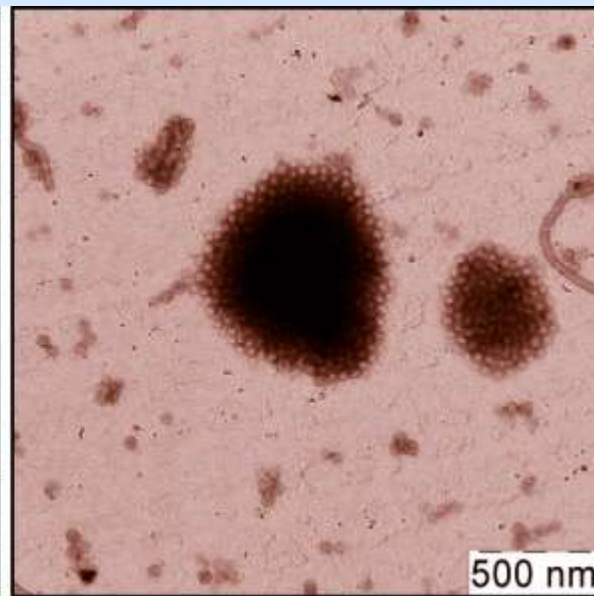
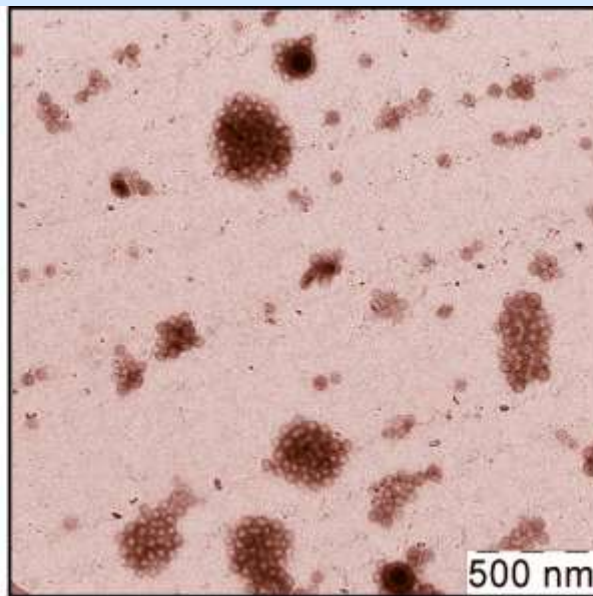
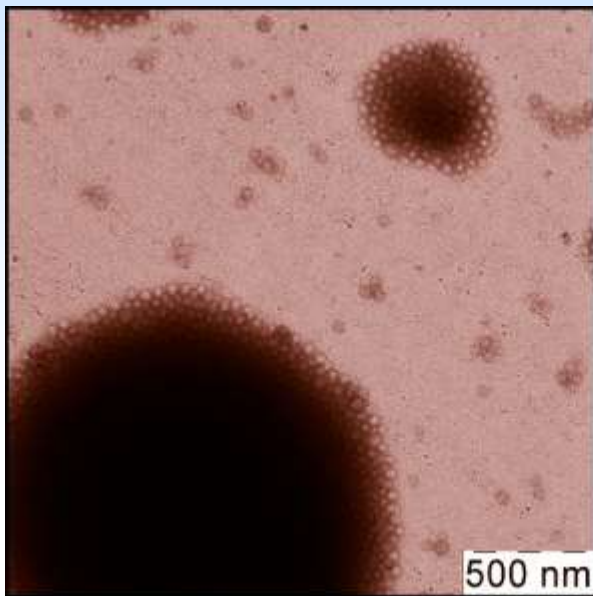


# Результаты ССМ: самоорганизация $\text{XF}_n\text{H}_m\text{Y}$ -блоксополимеров

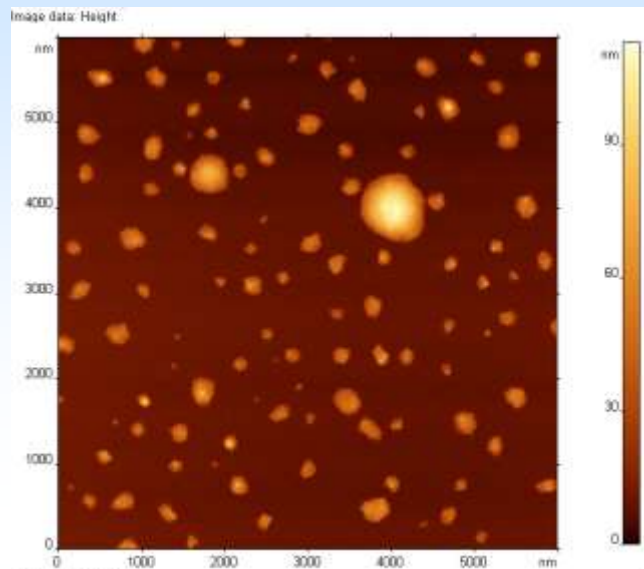
*Медленная  
декомпрессия*

Мицеллы  $\text{XF}_n\text{H}_m\text{Y}$  на  
слюде, осаждение из  
растворов в СК  $\text{CO}_2$ ,  
Размер кадра :  $4 \times 4 \text{ мкм}^2$   
(a, b),  $2 \times 2 \text{ мкм}^2$  (c, d),  
черта: 500 нм, высоты:  
250 нм

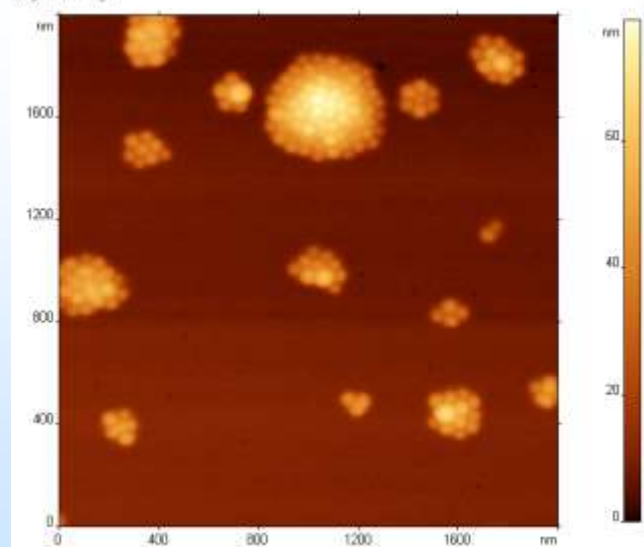
# ПЭМ: $XF_nH_mY$ -блоксополимеры



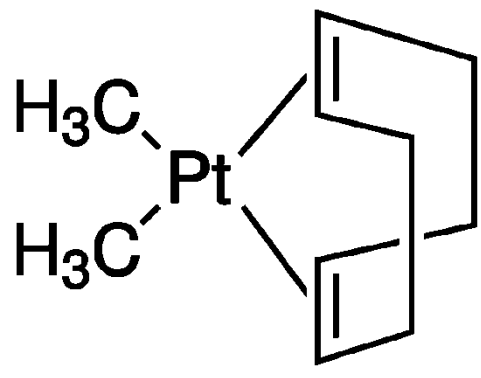
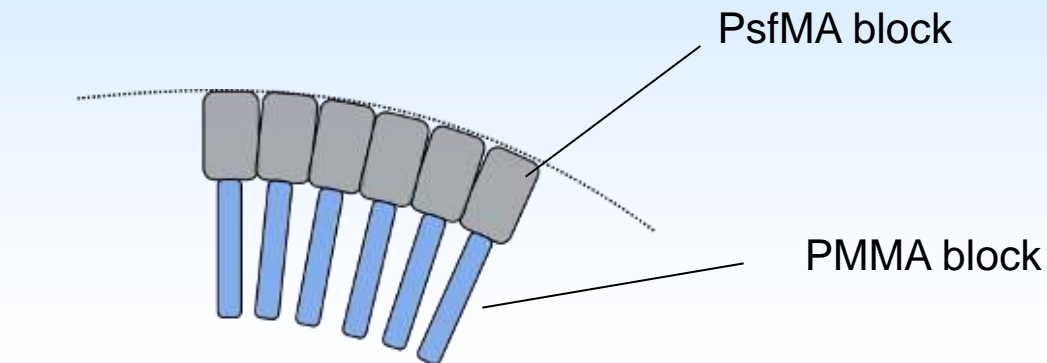
# Мицеллы, нагруженные Pt, как материал для АС



File: SG-4.000.txt.spm  
Image data: Height



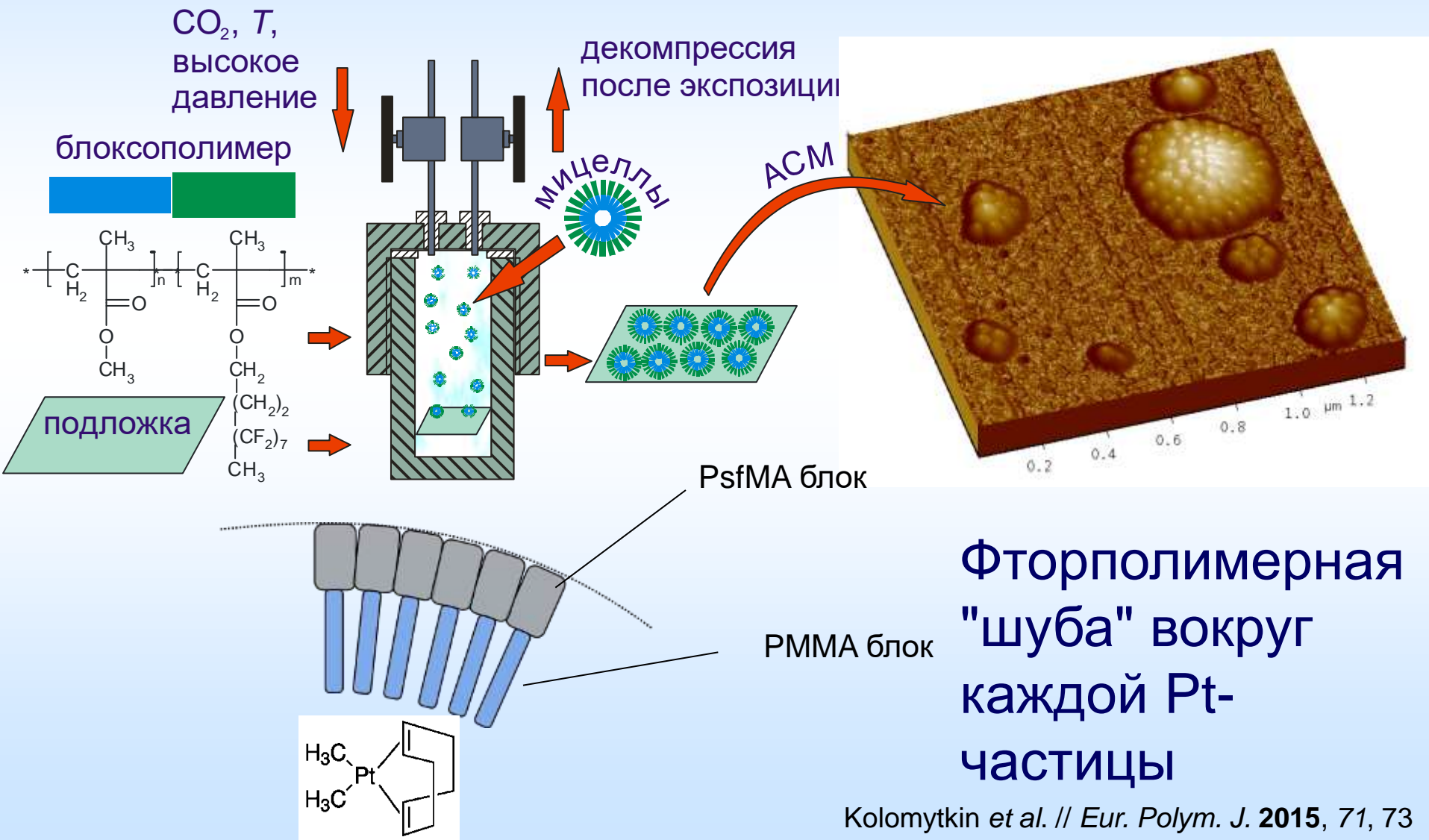
File: SG-4.010.txt.spm  
Image data: Height



Растворимый в  
 $\text{СК CO}_2$   
прекурсор  
платины

Фторполимерная фаза в  
окрестности заведомо  
каждой Pt частицы

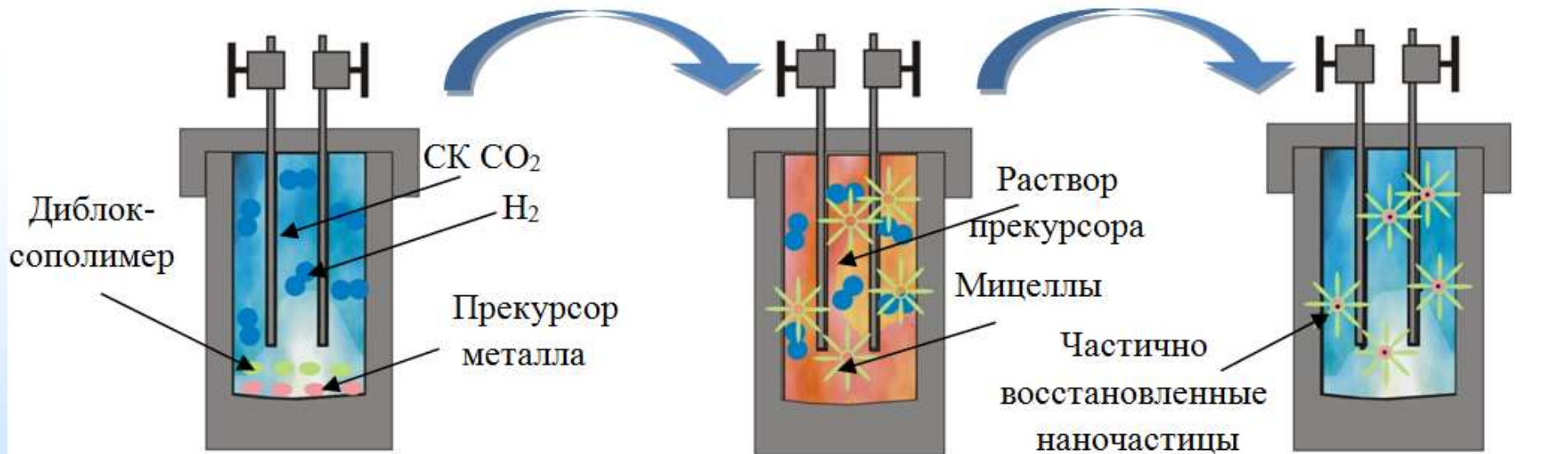
# Темплатирование подложек мицеллами с прекурсором



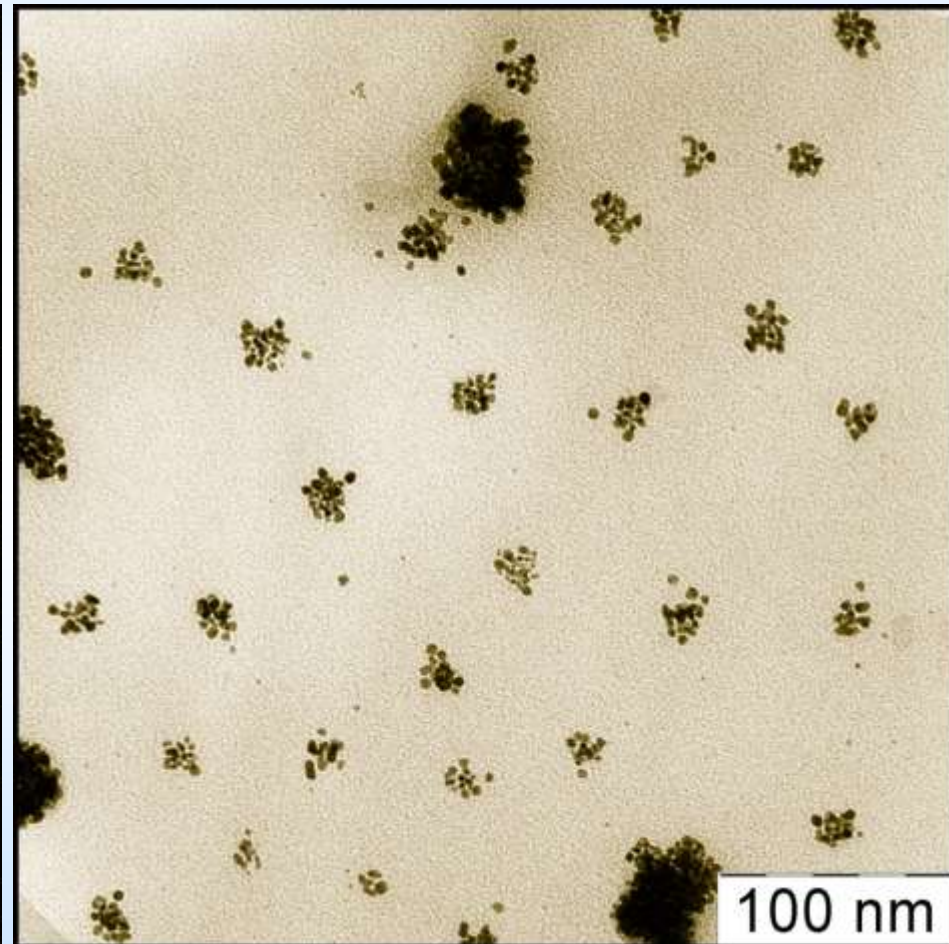
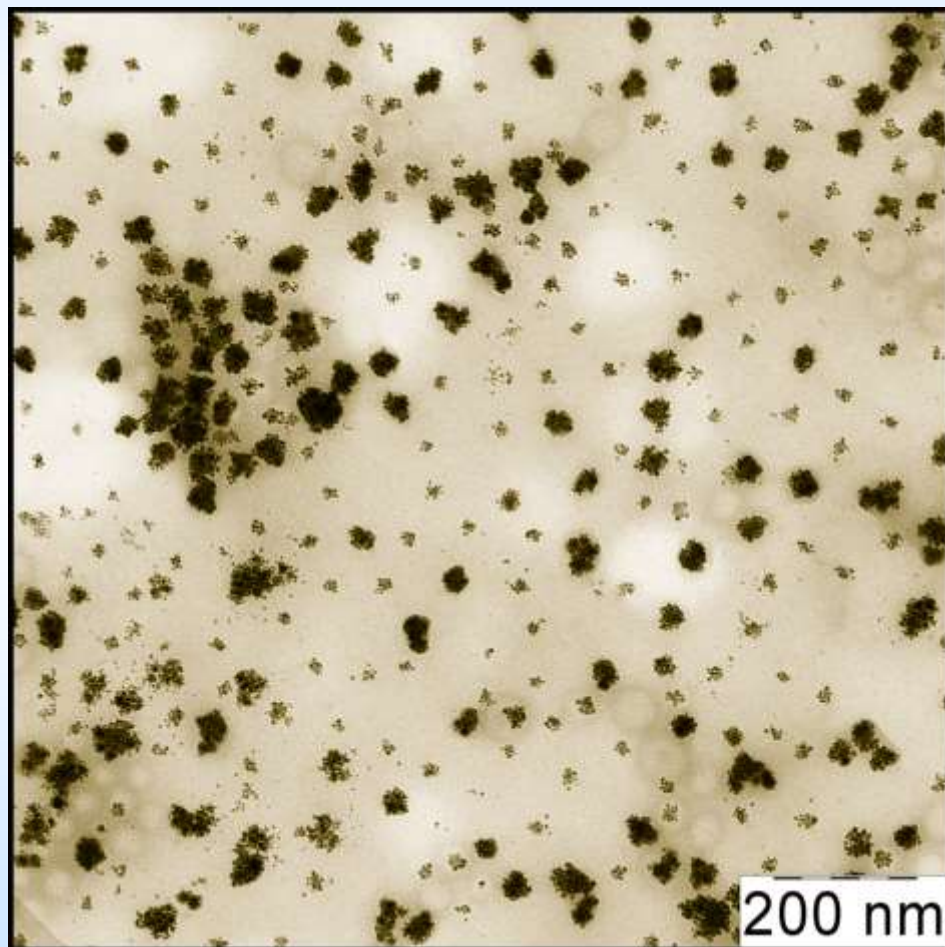
# Инкапсуляция металла в мицеллы при постепенном восстановлении прекурсора

Растворение прекурсора и диблок-сополимера в СК  $\text{CO}_2$  в присутствии нескольких атм  $\text{H}_2$

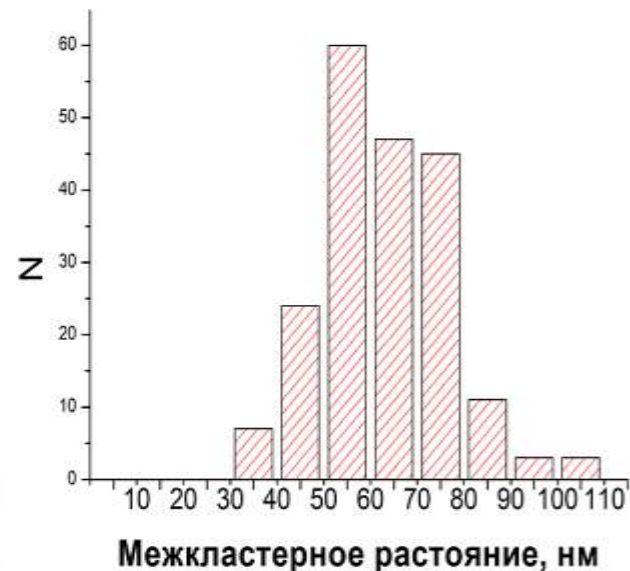
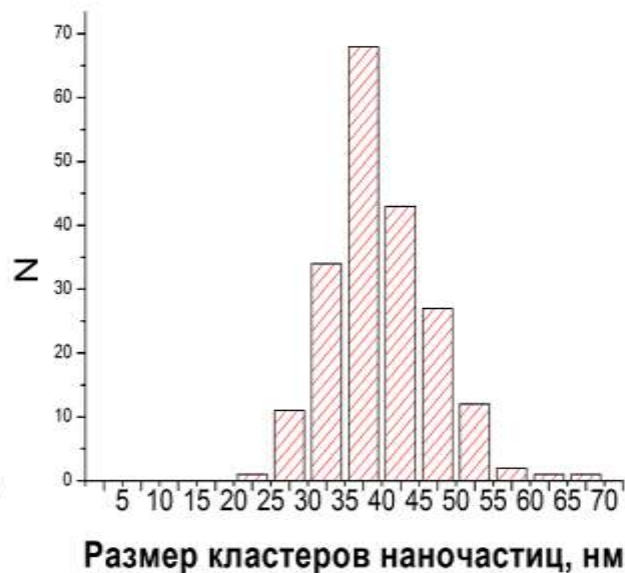
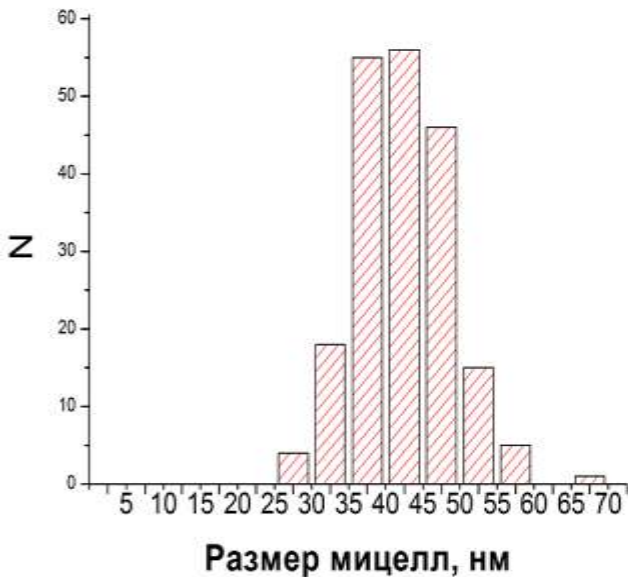
Восстановление прекурсора водородом и инкапсуляция частично восстановленных наночастиц в мицеллы



# Темплатирование подложек мицеллами с прекурсором



# Результаты осаждения наночастиц Pt и БСП мицелл

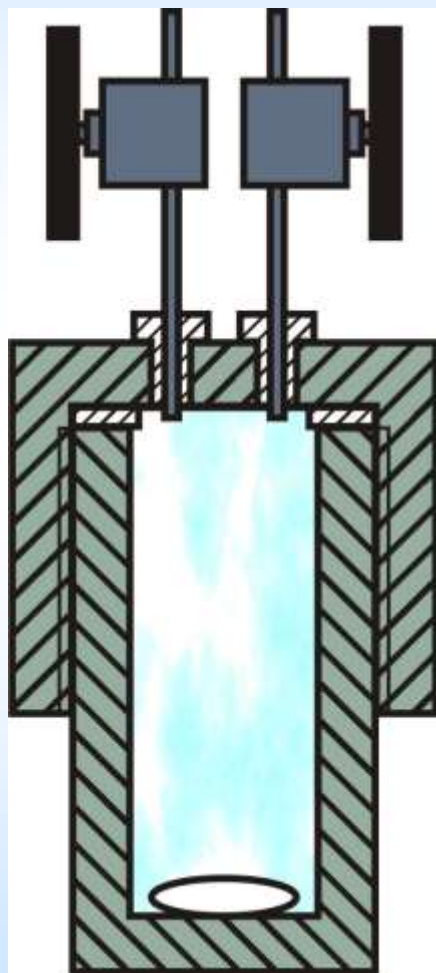


- Была подтверждена концепция инкапсуляции наночастиц Pt в БСП мицеллах из раствора металлоорганического прекурсора в СК CO<sub>2</sub> в одном сосуде в одну стадию
- Распределения размеров кластеров и межкластерного расстояния имеют выраженные пики, коррелирующие с размером мицелл

# Безподложечный синтез электрокатализаторов



# Рост дисперсных частиц в СК CO<sub>2</sub>



Для индуцирования

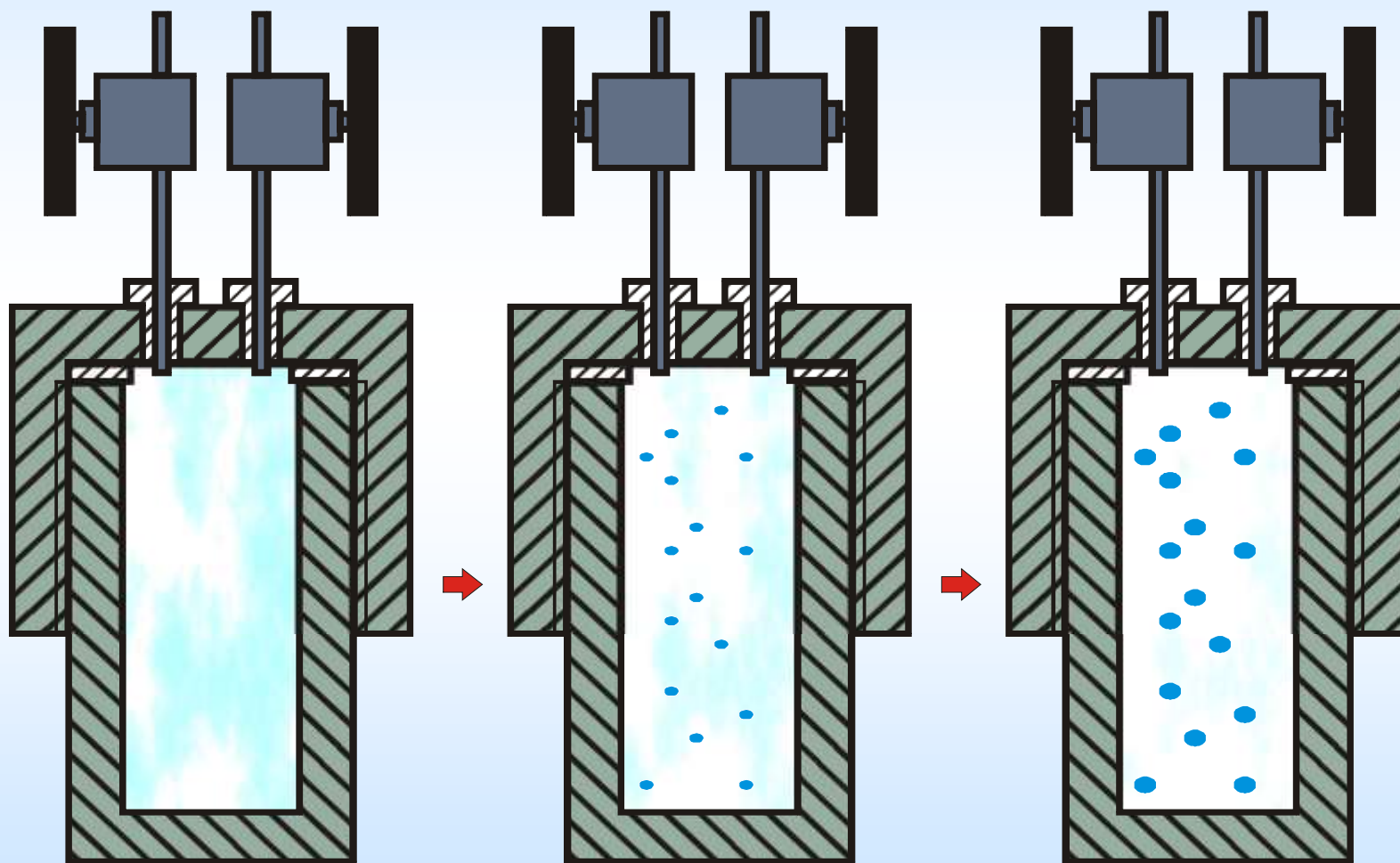
конверсии/декомпозиции прекурсора:

1. Некоторый газообразный активный агент (водород, кислород) может быть подмешан к СК CO<sub>2</sub>
2. Температура может быть повышена
3. Комбинация 1 и 2

Плотность СК флюида и/или интенсивность перемешивания как инструменты контроля размера/морфологии частиц

Использование прекурсора, растворимого в СК CO<sub>2</sub>

# Рост дисперсных частиц в СК CO<sub>2</sub>



Использование прекурсора, растворимого в СК CO<sub>2</sub>

# Людвиг Монд

## «дал металлам крылья»



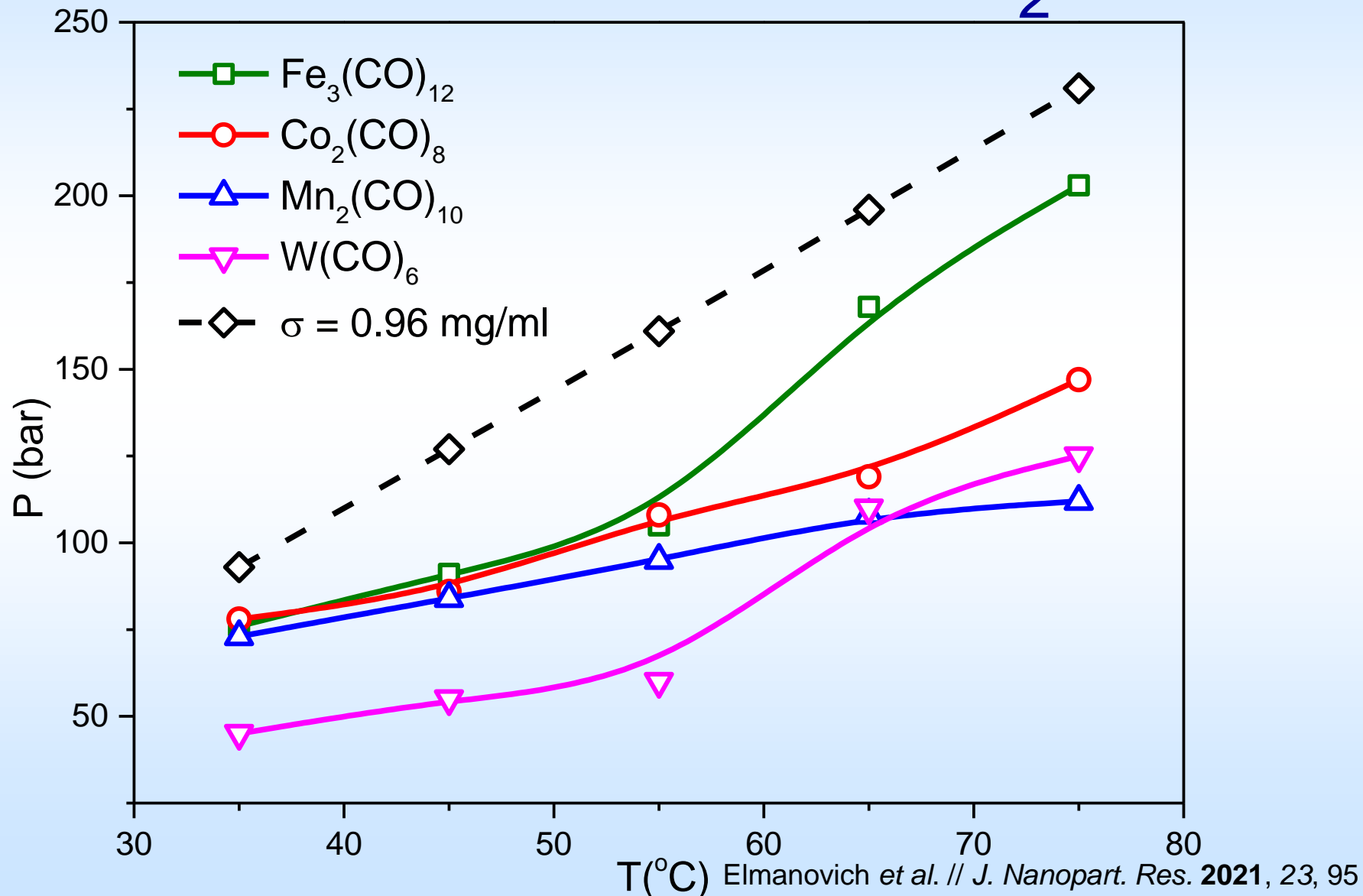
Л. Монд: 1839 – 1909

### Карбонилы металлов:

летучие, легко  
сублимируемые  
соединения, хорошо  
растворяющиеся в СК  
 $\text{CO}_2$ .

В работе использовали  
 $\text{W}(\text{CO})_6$ ,  $\text{CrMn}(\text{CO})_3$ ,  
 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , ...

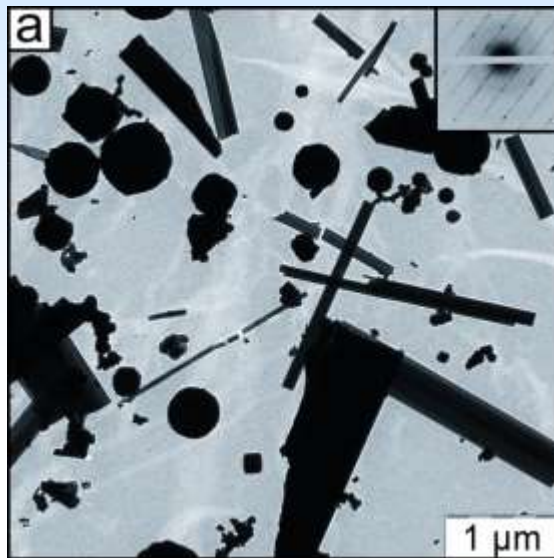
# Фазовая диаграмма карбониллов металлов в СК CO<sub>2</sub>



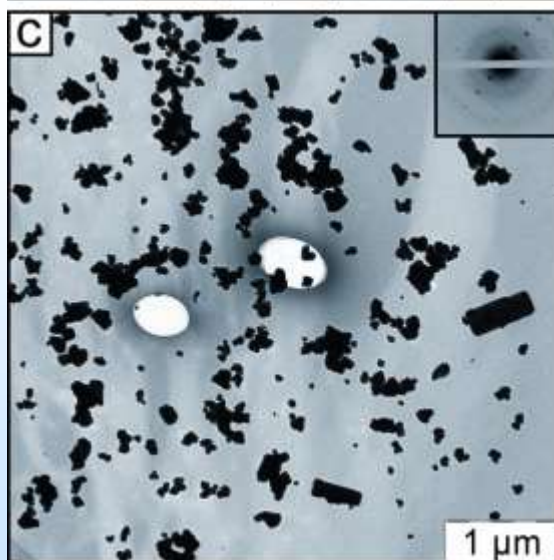
# Разложение $W(CO)_6$ в СК $CO_2 + O_2$ (150 °С, 400 атм + 15 атм)

**ПЭМ**

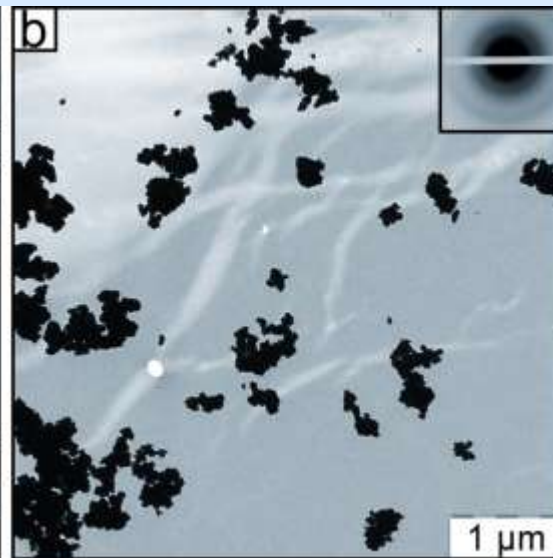
**а) синтез  
в  $O_2$**



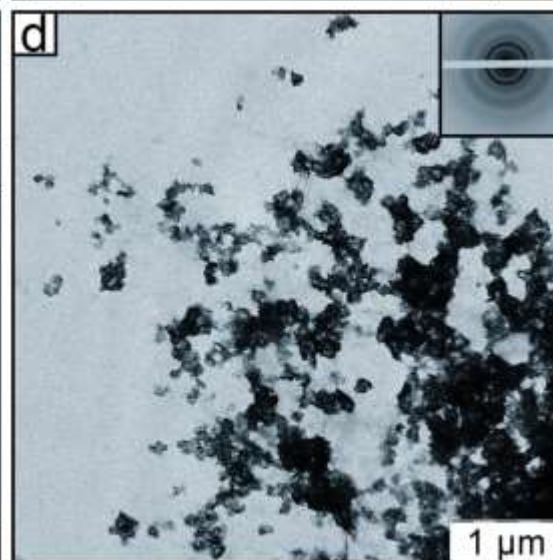
**с) синтез  
в СК  $CO_2$   
+  $O_2$   
+ отжиг,  
850 °С**



**б) синтез  
в СК  $CO_2$   
+  $O_2$**

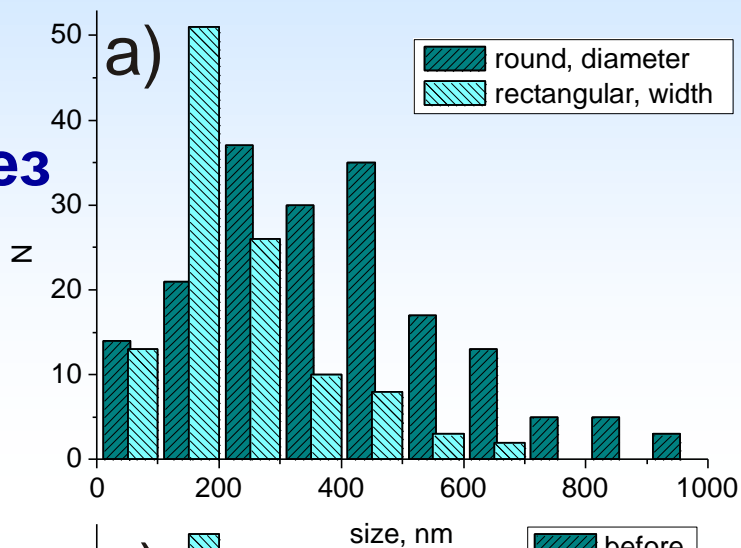


**д) синтез  
в СК  $CO_2$   
+  $O_2$   
+ экспо-  
зиция  
при РЦ  
в элек-  
тролите**

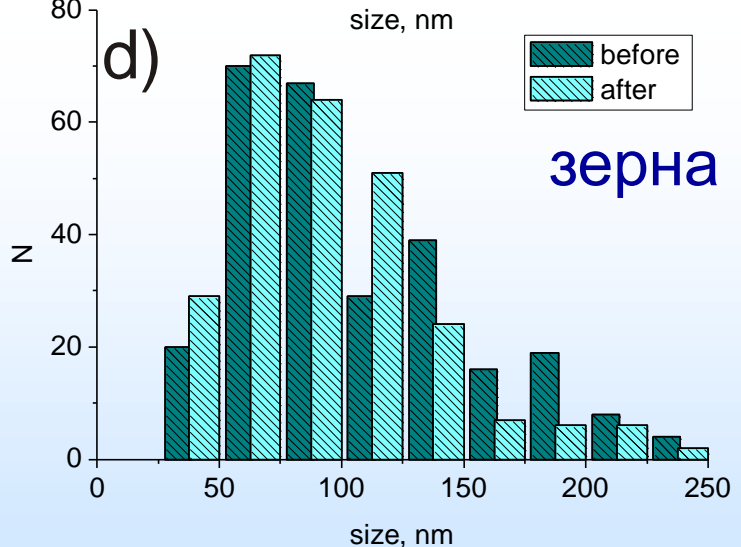
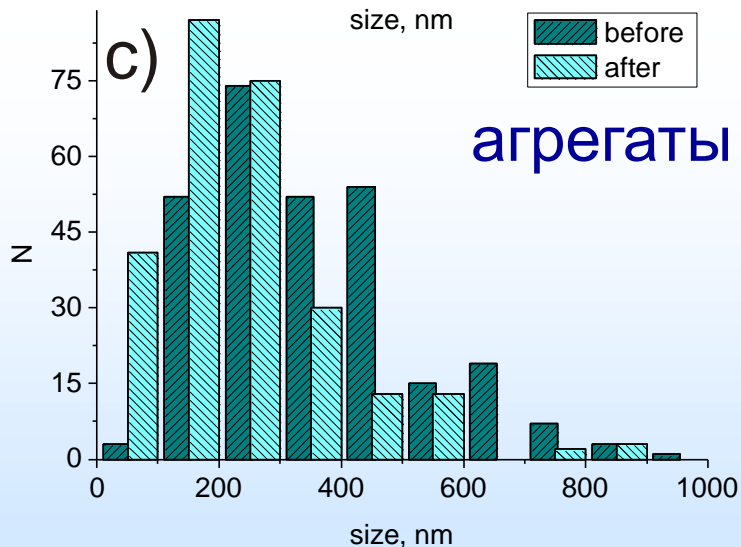
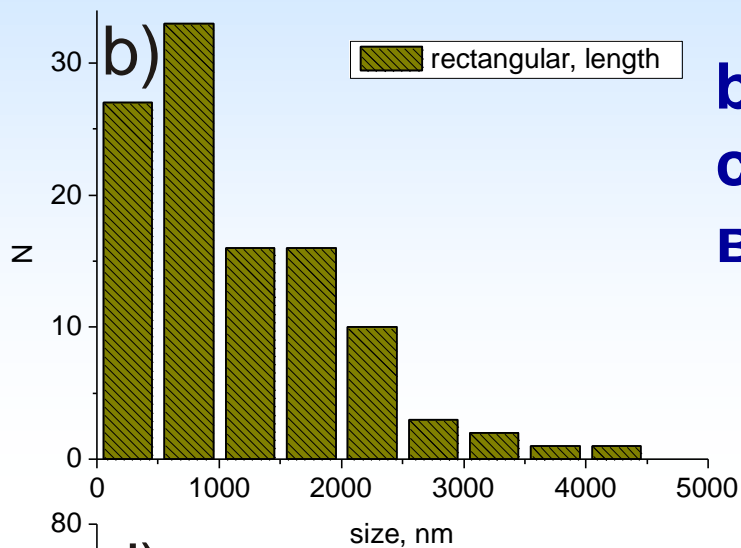


# Распределение по размерам

a)  
синтез  
в O<sub>2</sub>

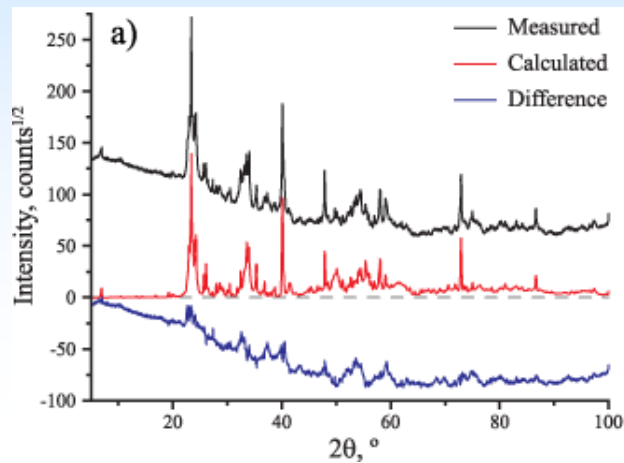


b)  
синтез  
в O<sub>2</sub>

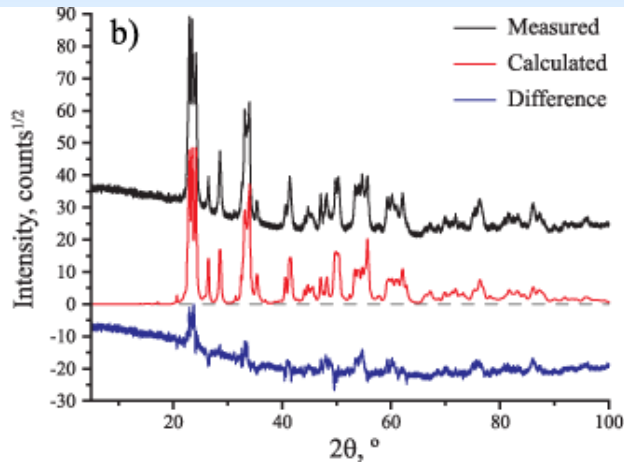


c, d) синтез в СК CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>, до и после отжига, 850 °C

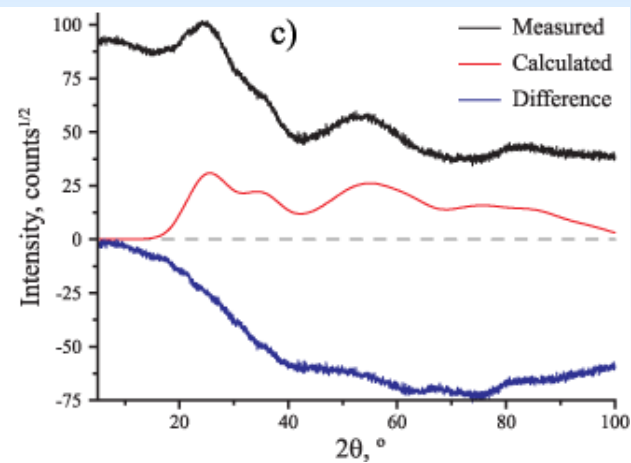
# РДА: фазовый состав



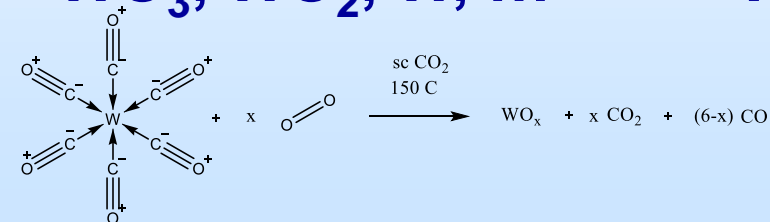
**a) синтез в  $O_2$ , фазы:  $W_{18}O_{49}$ , орторомбическая  $WO_3$ , моноклинная  $WO_3$ ,  $WO_2$ ,  $W$ , ...**



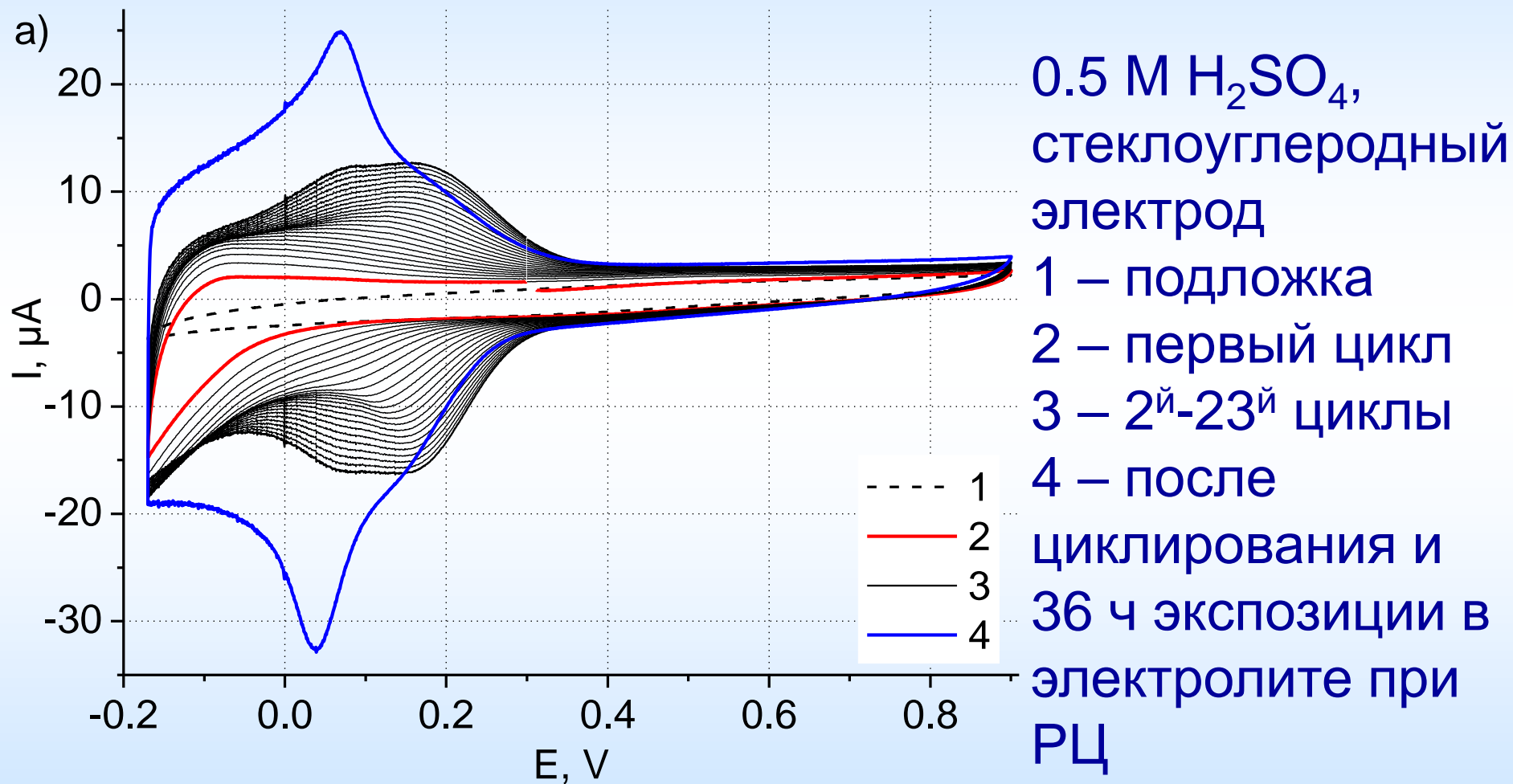
**b) синтез в СК  $CO_2 + O_2$ , отжиг при  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , фазы: моноклинная  $WO_3$ , ...**



**c) синтез в СК  $CO_2 + O_2$ , фазы: нано-кристаллическая  $WO_3$  (орторомб. и моноклин.), + аморфные  $WO_x$**



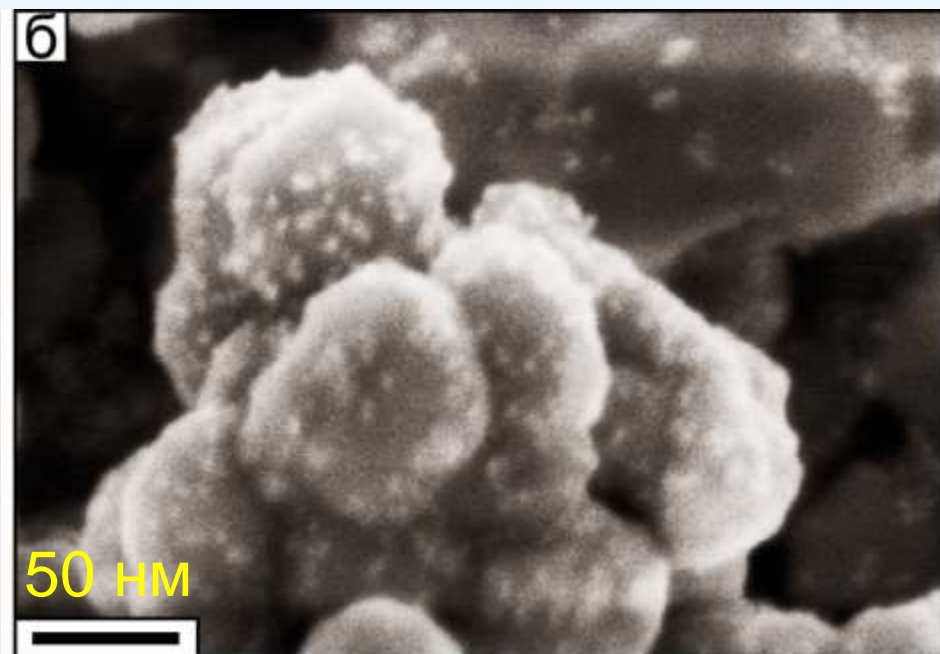
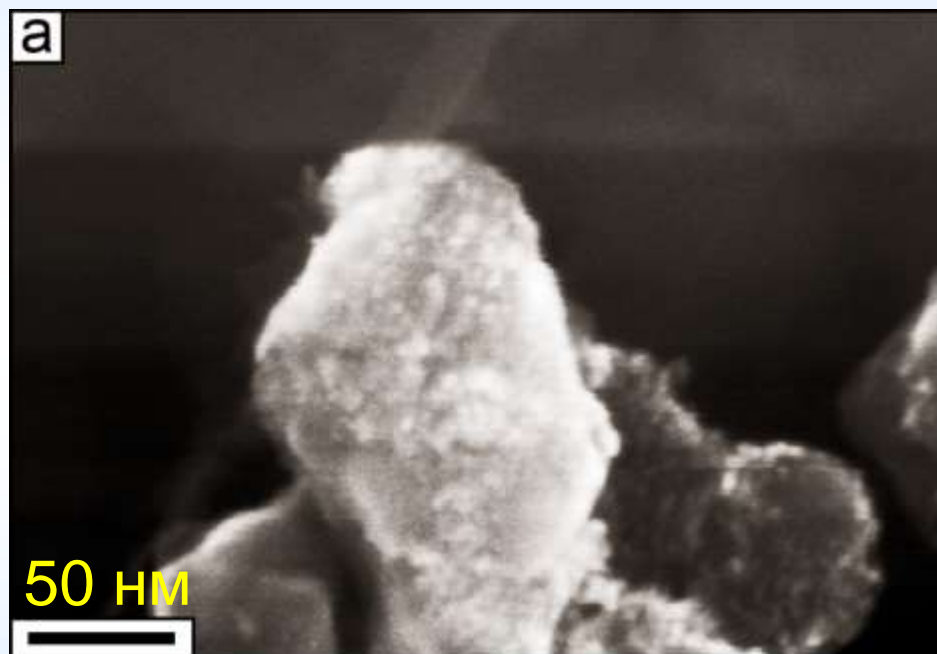
# Электрохимическая активность (ЦВА, водородная область)



Конверсия синтезированного в СК CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> WO<sub>3</sub> (нанокрист.) + WO<sub>x</sub> (аморф.)  
в гидратированные оксвольфраматы

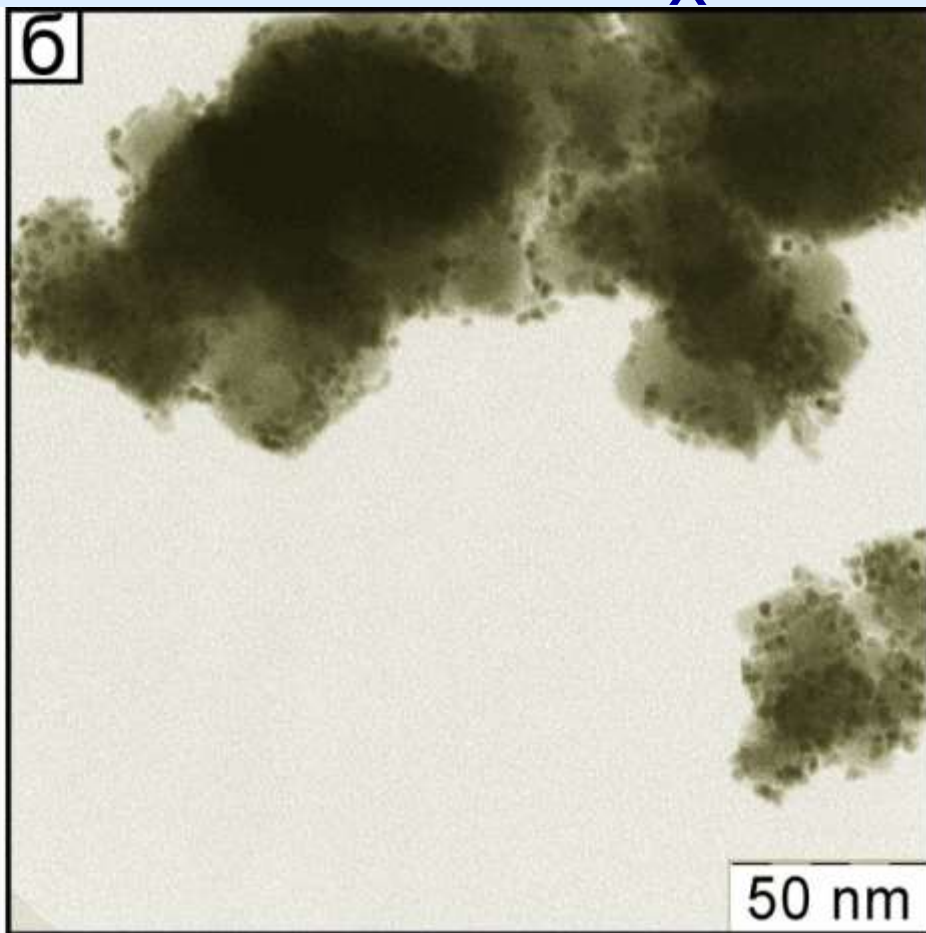
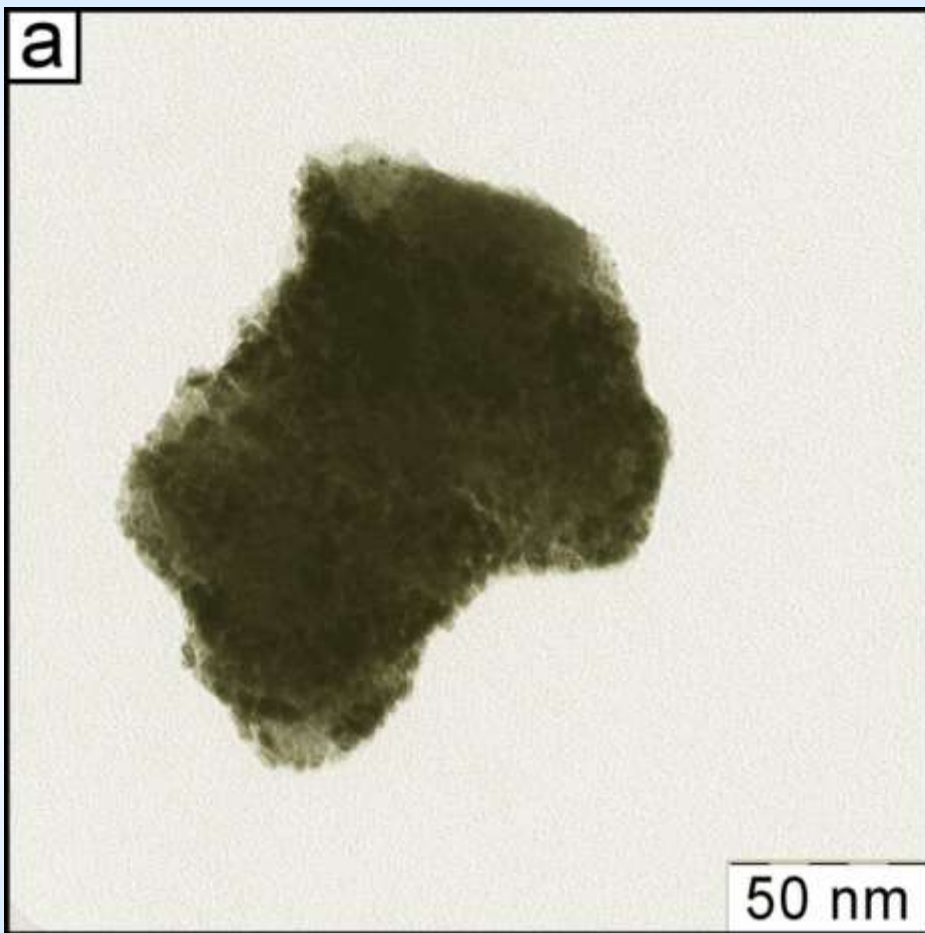


# Осаждение Pt на полученные дисперсные частицы $WO_x$



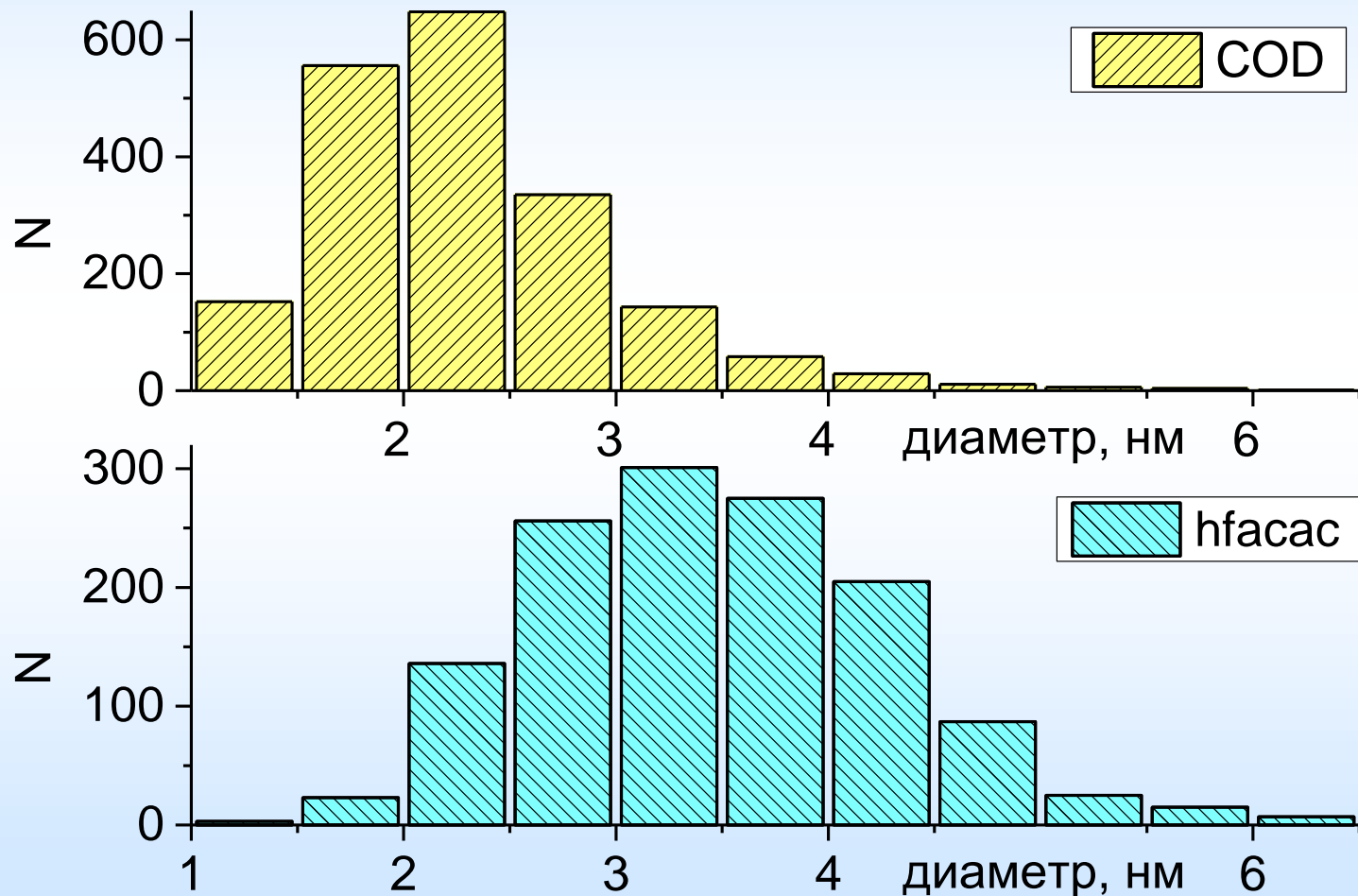
Микрографии **СЭМ** частиц Pt, полученных из:  
COD-прекурсора (слева) и hfacac-прекурсора (справа)

# Осаждение Pt на полученные дисперсные частицы $WO_x$



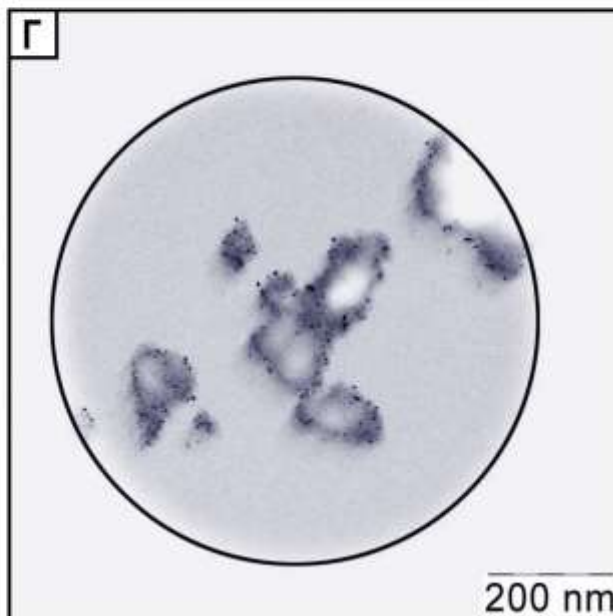
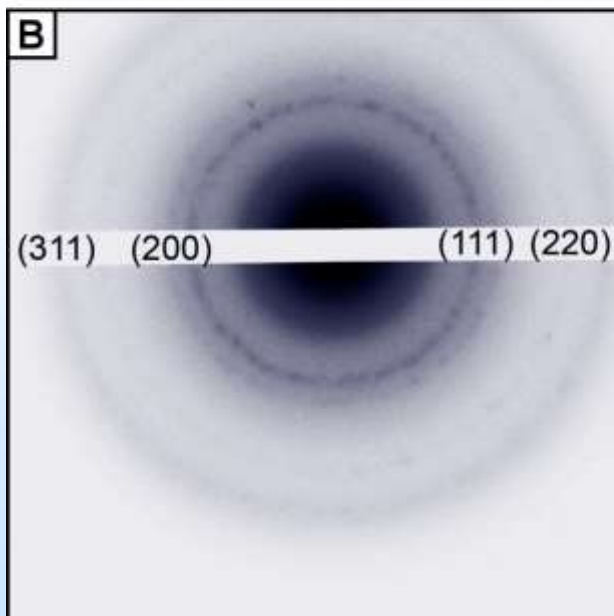
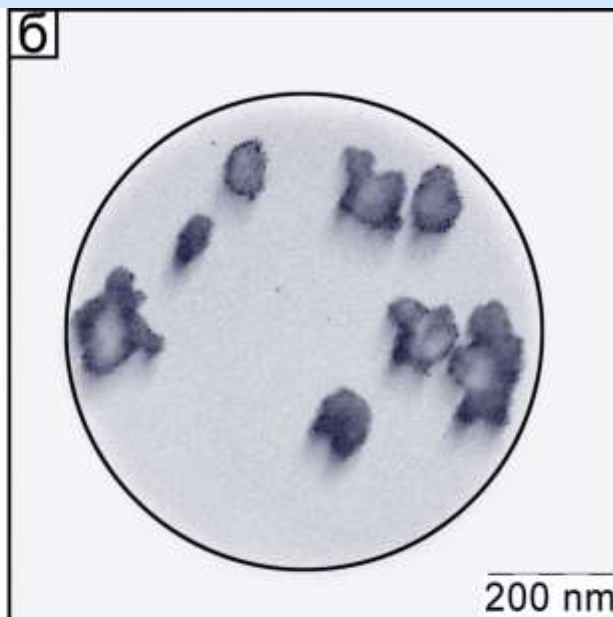
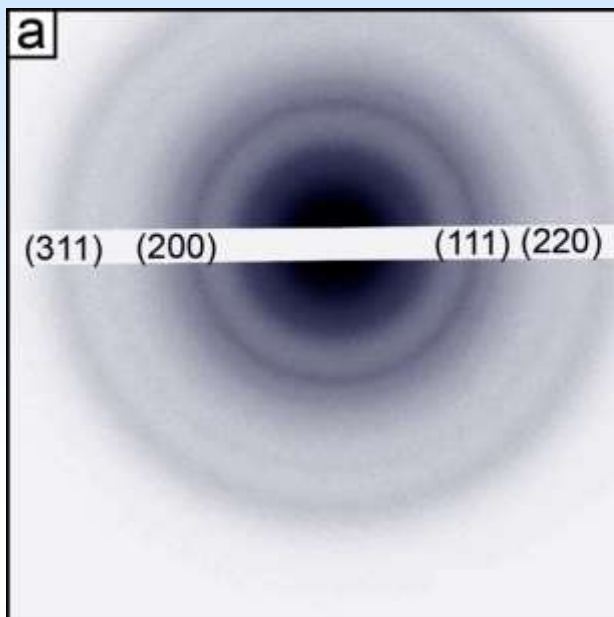
Микрографии ПЭМ частиц Pt, полученных из:  
COD-прекурсора (слева) и hfacac-прекурсора (справа)

# Распределение частиц Pt@WO<sub>x</sub> по размерам



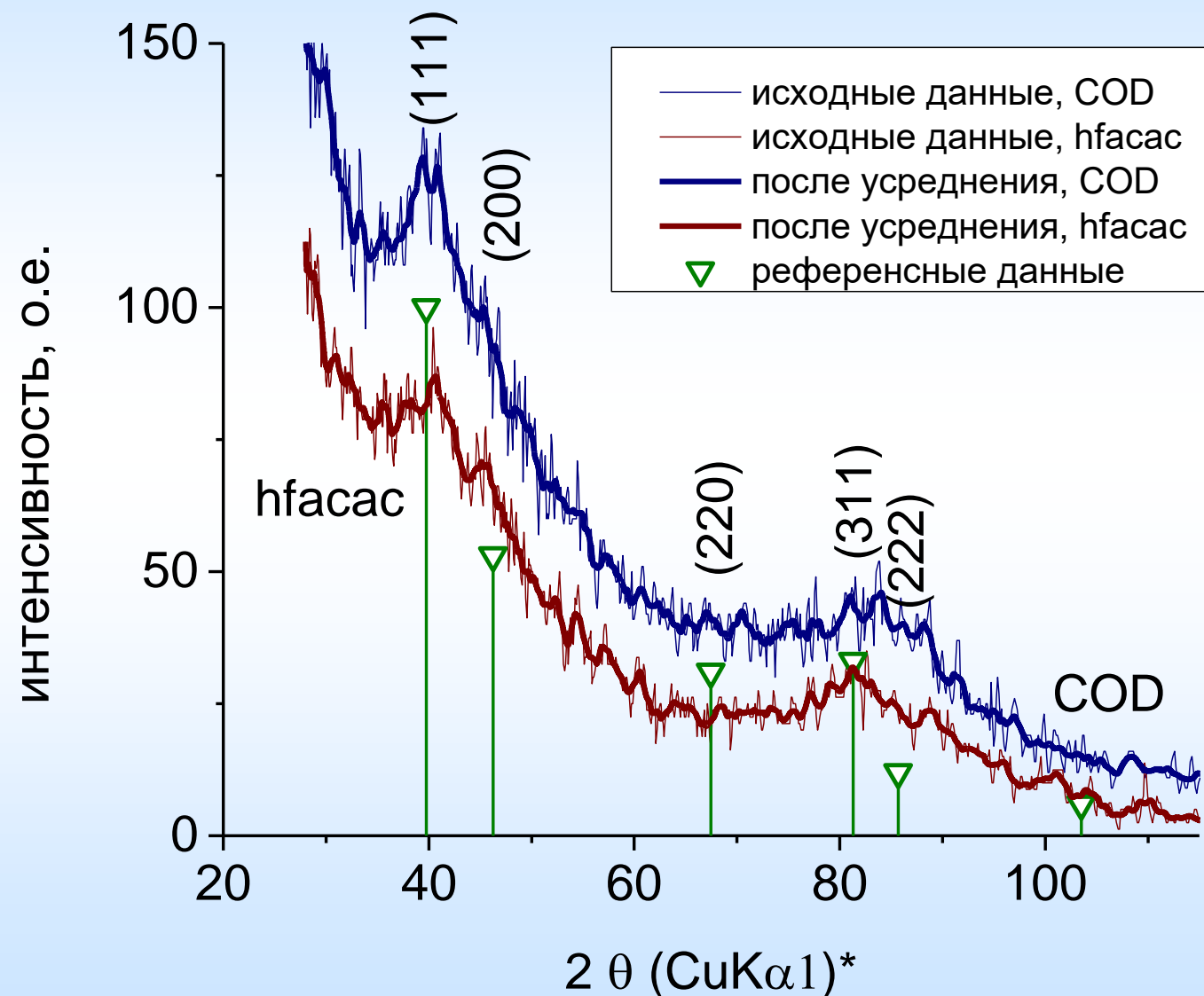
по данным ПЭМ

# Данные дифракции электронов



ПЭМ анализ частиц Pt, полученных из: COD-прекурсора (вверху) и hfacac-прекурсора (внизу). Слева – картины дифракции электронов (указаны индексы плоскостей для рефлексов на Pt), справа – участки от которых они получены

# Данные дифракции электронов



Пересчитанные зависимости интенсивности дифракции от угла (для  $\lambda$  CuK $\alpha$ ).  
Референсные данные для дифракции на Pt. Указаны индексы плоскостей для рефлексов

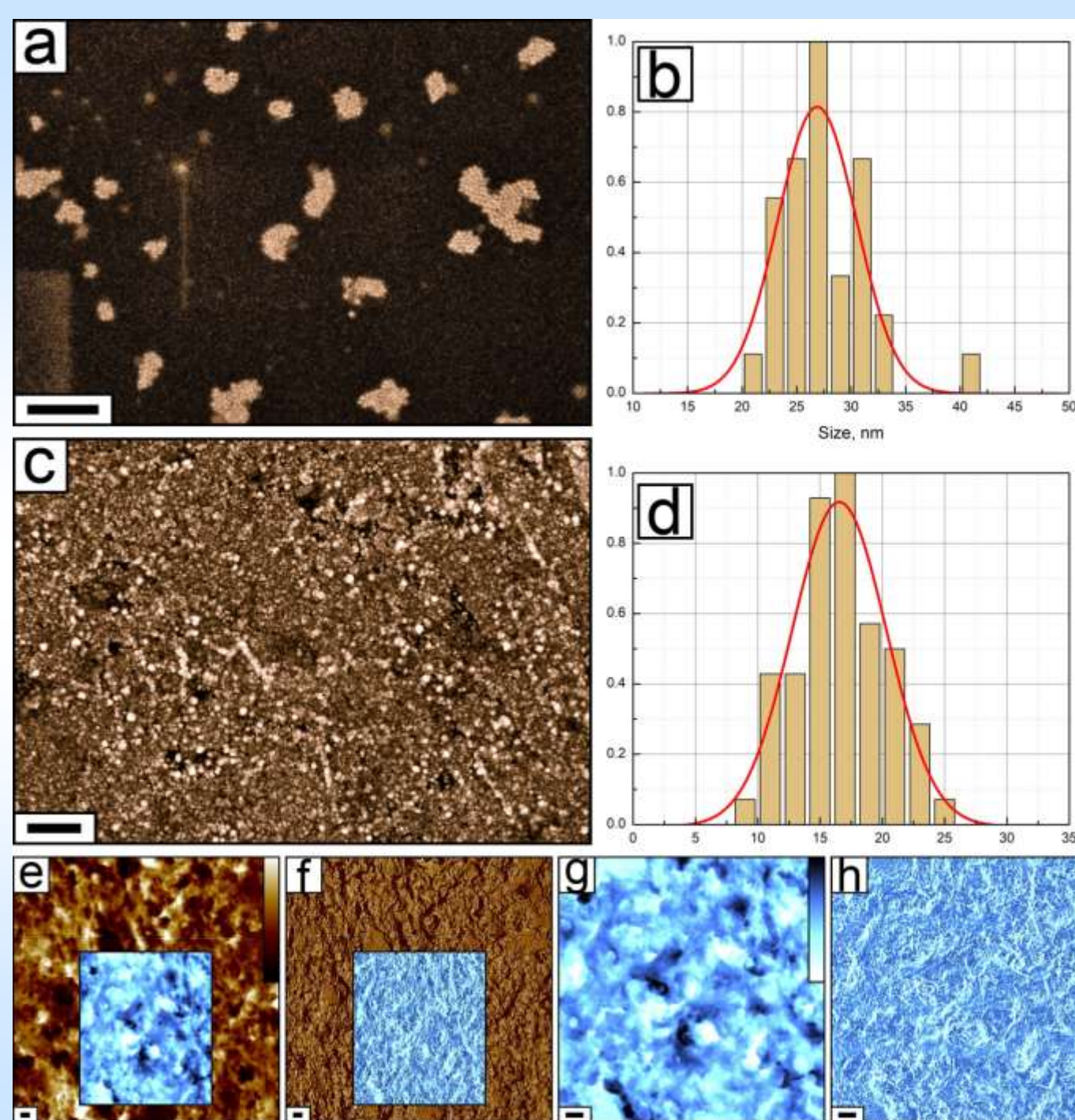
# Электроосаждение Pt в электролите на основе СК CO<sub>2</sub>

16 мМ ТБАТФБ, 2,3 М ацетонитрила в СК CO<sub>2</sub>, 14,4 мМ прекурсора платины, 80 °С, 530 атм, – 3.5 В.

СЭМ микрографии (а, с) и распределения по размерам (b, d) частиц осадков на ВОПГ; время осаждения 2 ч (а, b), 10 ч (с, d и далее).

АСМ изображения в режиме измерения топографии (е, g) и сдвига фаз (f, h). Шкала высот 300 нм (е, g). Масштабная линия 400 нм (а, с, е–h).

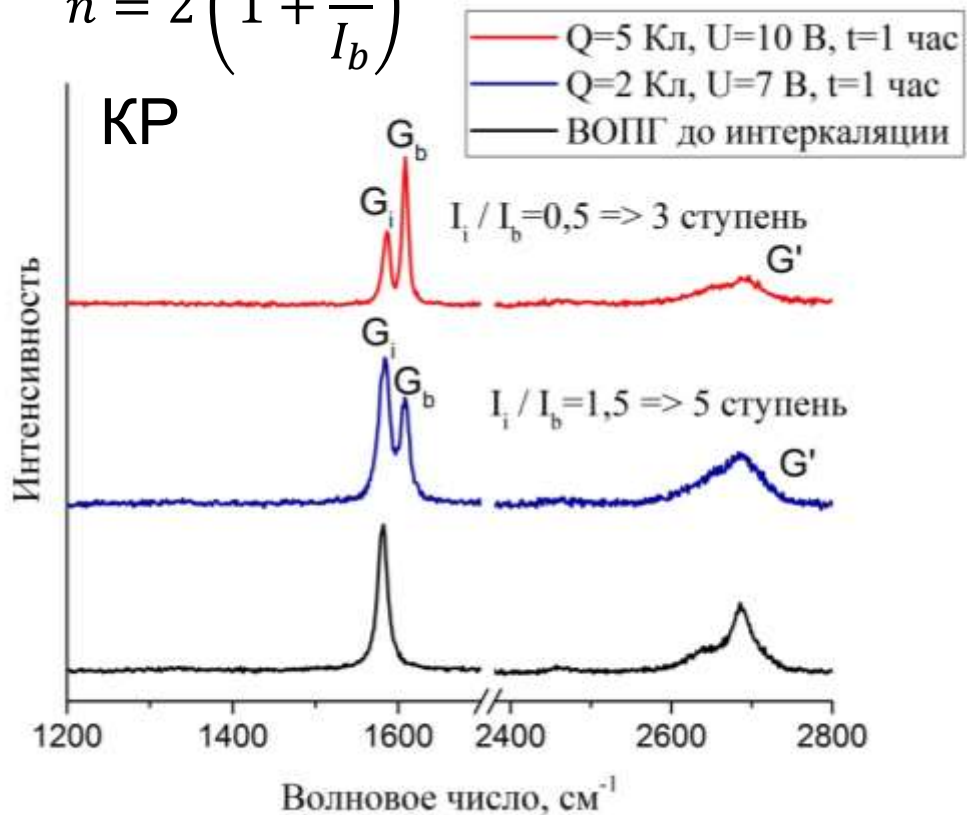
Ursov *et al.* // *Dokl. Phys. Chem.* **2019**, 489, 173



# Расщепление графита в электролите на основе СК CO<sub>2</sub>

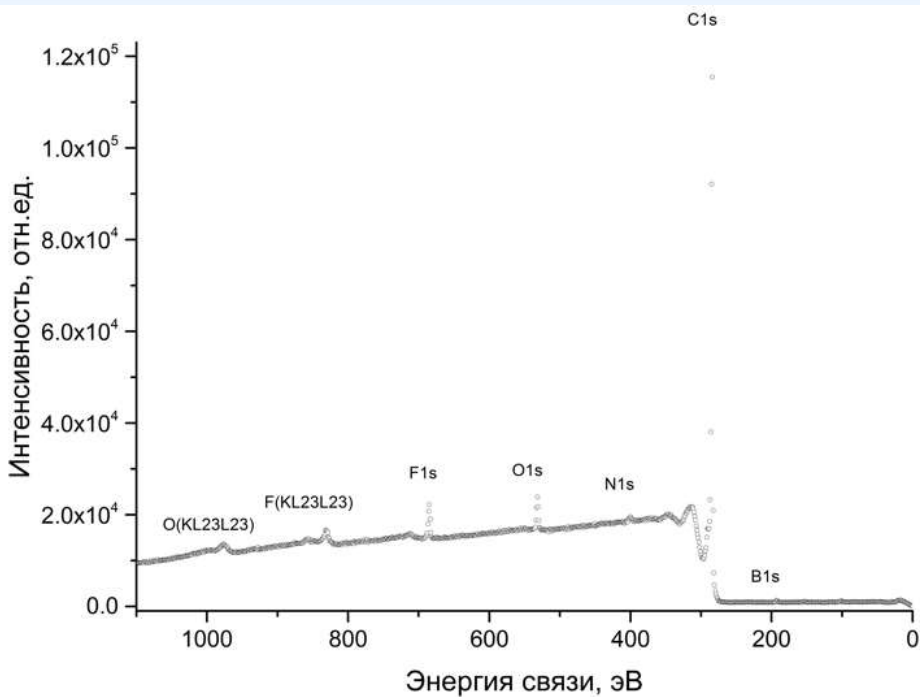
Интеркаляция [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, 18 mM ТБАТФБ, 2.1 M АСN в СК CO<sub>2</sub>, реактор 13 мл, 40 °С, 480 атм, 10 В

$$n = 2 \left( 1 + \frac{I_i}{I_b} \right)$$

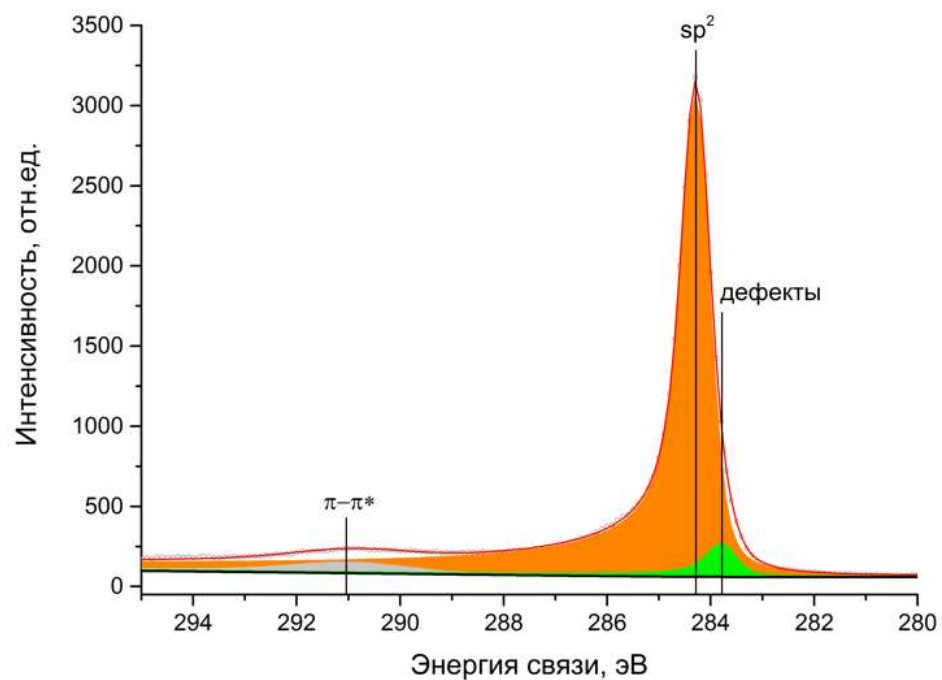


образец ВОПГ до и после интеркаляции

# РФЭС интеркалированного графита



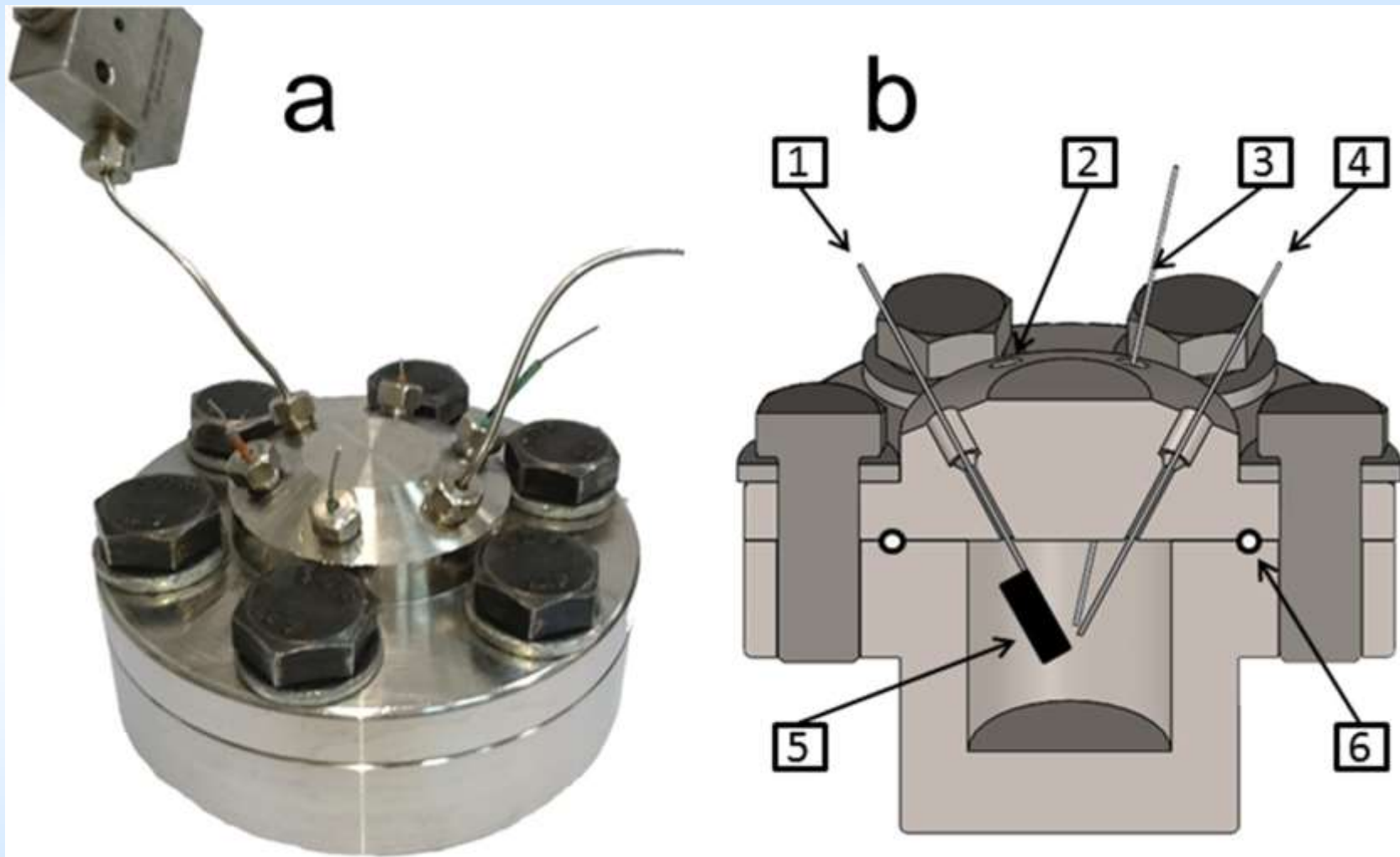
обзорный



C1s

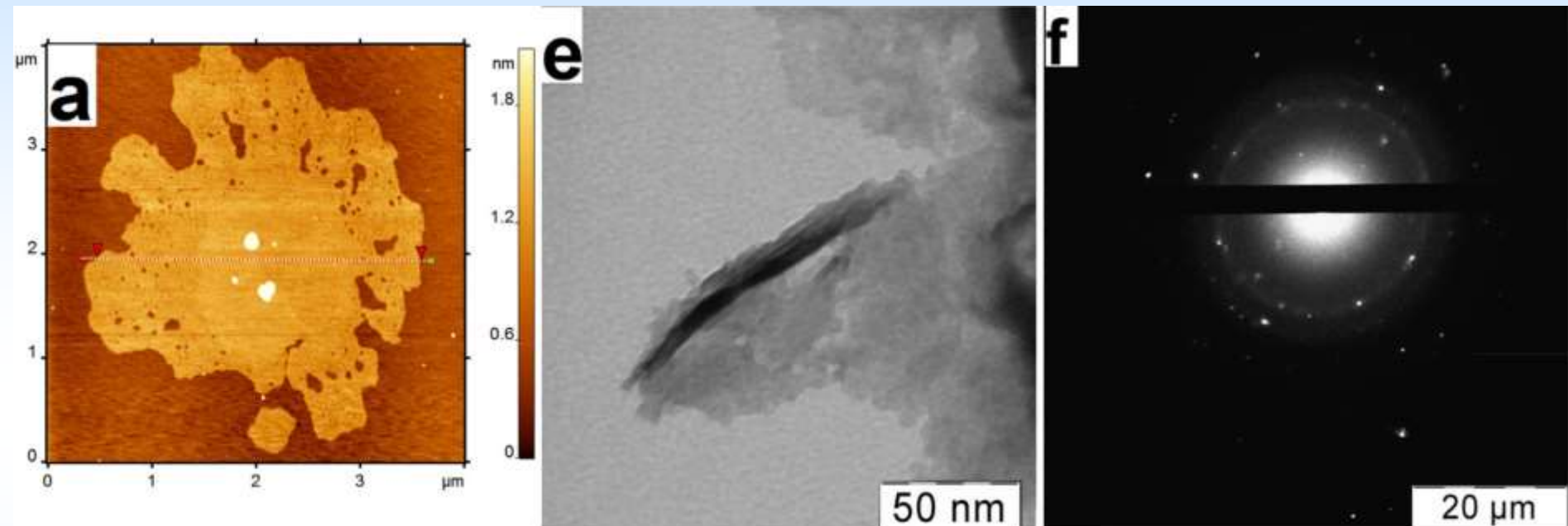


# Трехэлектродная ячейка



а) фото б) сечение: рабочий электрод (1), газовый порт (2), электрод сравнения (3), противоэлектрод (4), ВОПГ (5), O-кольцо (6)

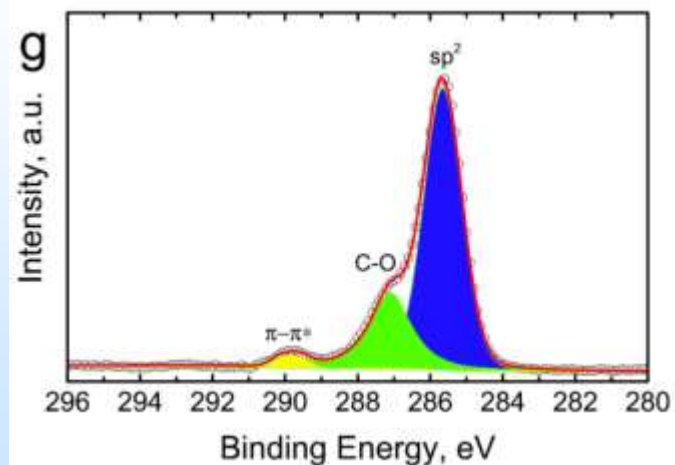
# Чешуйки графеноподобного материала



$$h = 1.0 \pm 0.3 \text{ nm}$$

$$L \sim 1.7 \text{ μm}$$

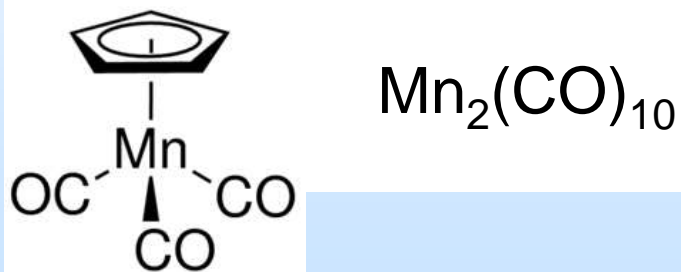
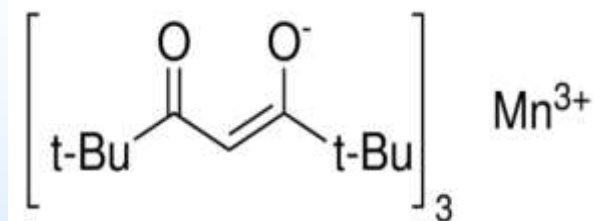
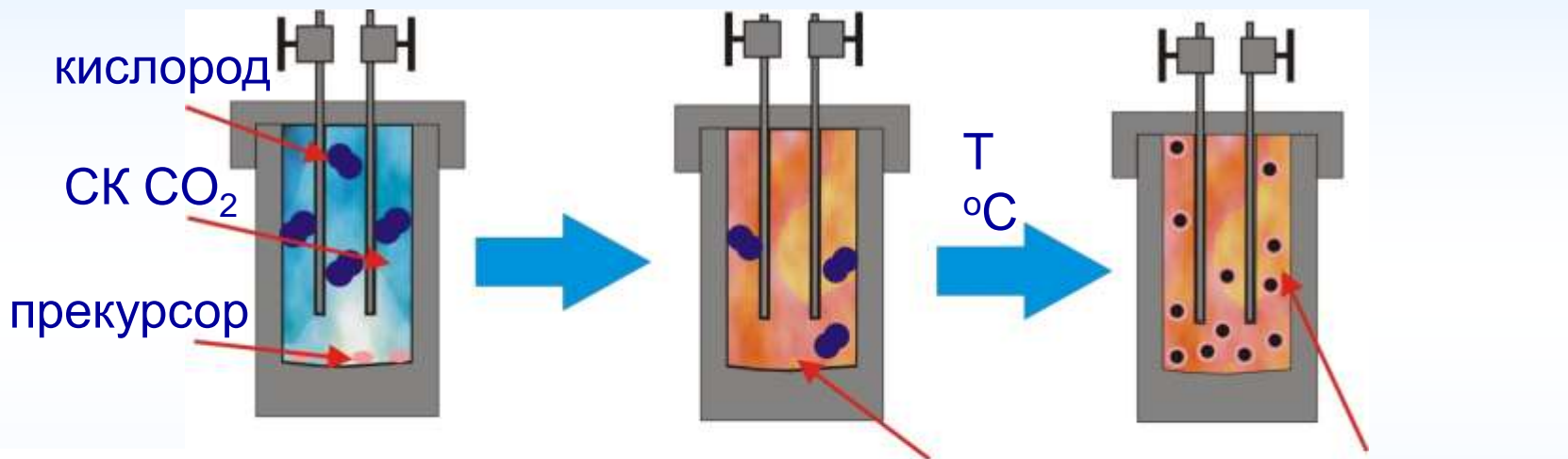
Интеркаляция  $[\text{BF}_4]^-$ , 130 mM ТБАТФБ, 3.25 мл АСН  
в СК  $\text{CO}_2$ , реактор 25 мл, 40 °С, 300 атм, 3 В  
(относительно референсного, Pd)



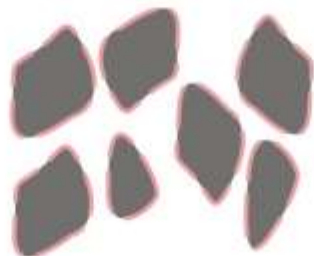
# Синтез $MnO_x$ в СК $CO_2 + O_2$

прекурсор  
растворяется в СК  $CO_2$   
в присутствии  $O_2$

нуклеация и  
осаждение  
наночастиц  $MnO_x$

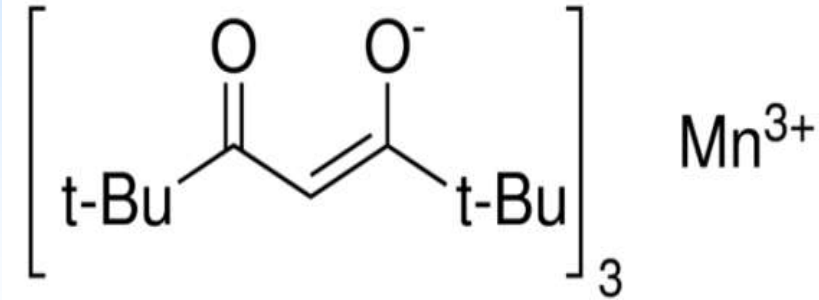
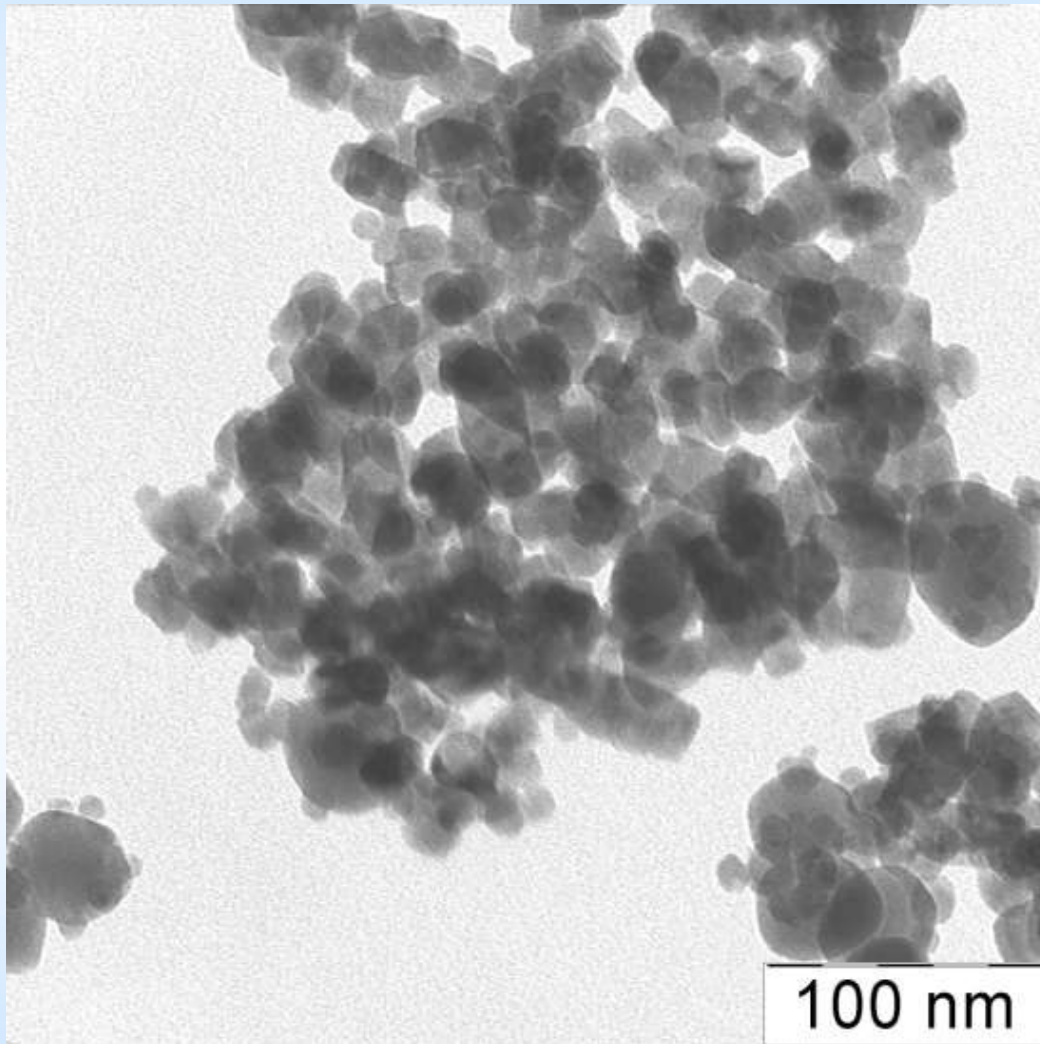


раствор прекурсора

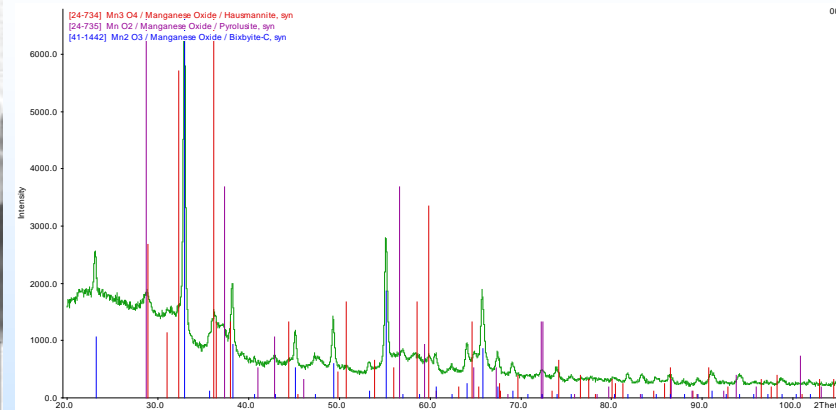


сформированные  
наночастицы (возможно с  
остатками лиганда на  
поверхности)

# Морфология / структура

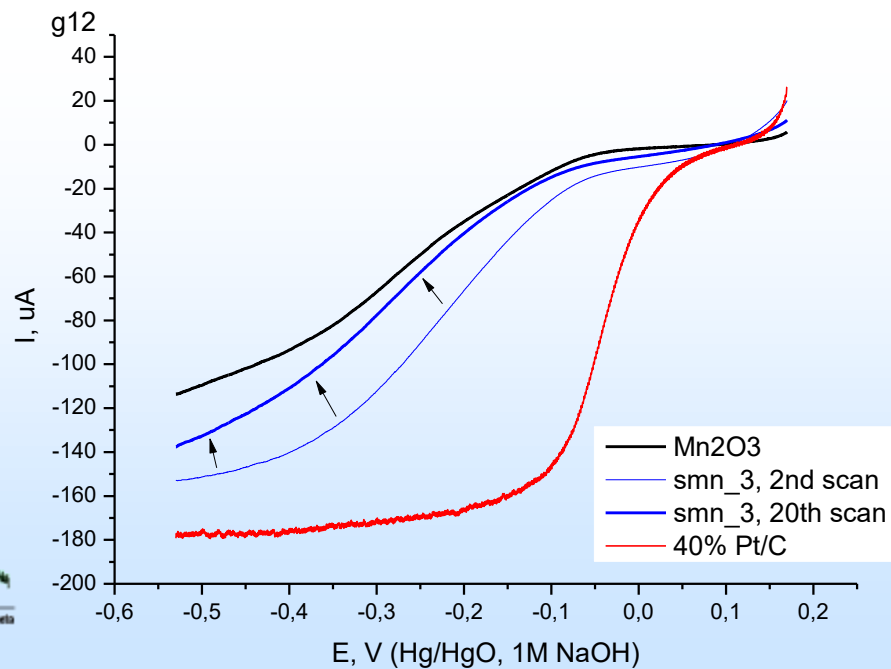
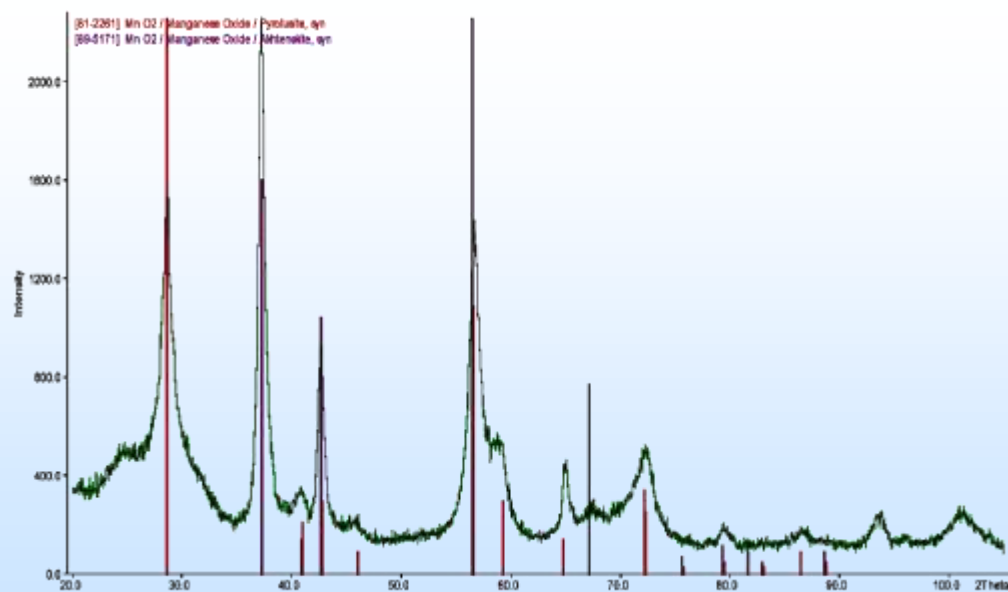
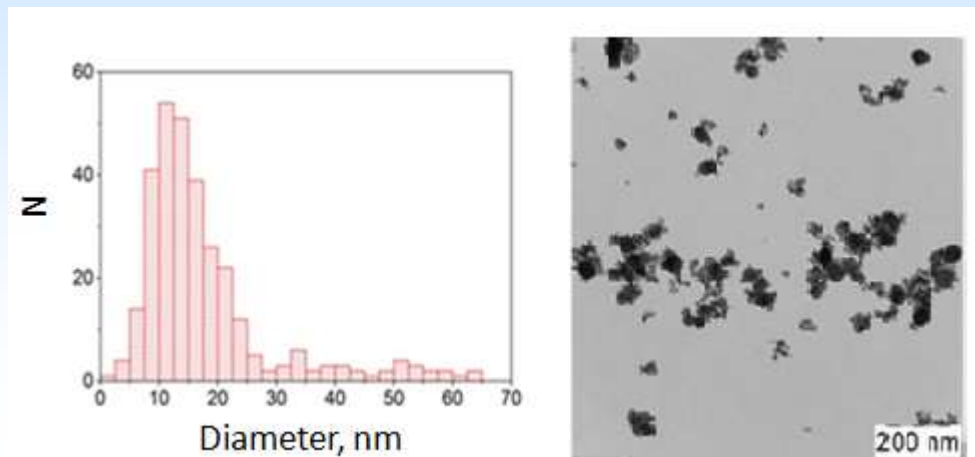
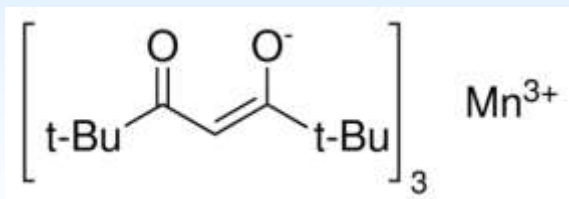


(CK CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>,  
200-225 °C, 24 h)



смесь MnO<sub>2</sub> (пиролюзит), MnO<sub>2</sub> (ахтенскит), Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (биксбиит-с),  
Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (гаусманит), данные РДА

# Воспроизводимость / свойства



# Другой прекурсор

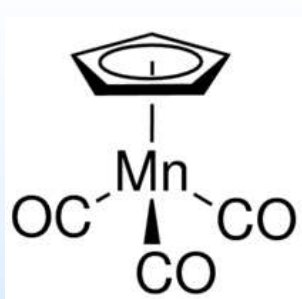
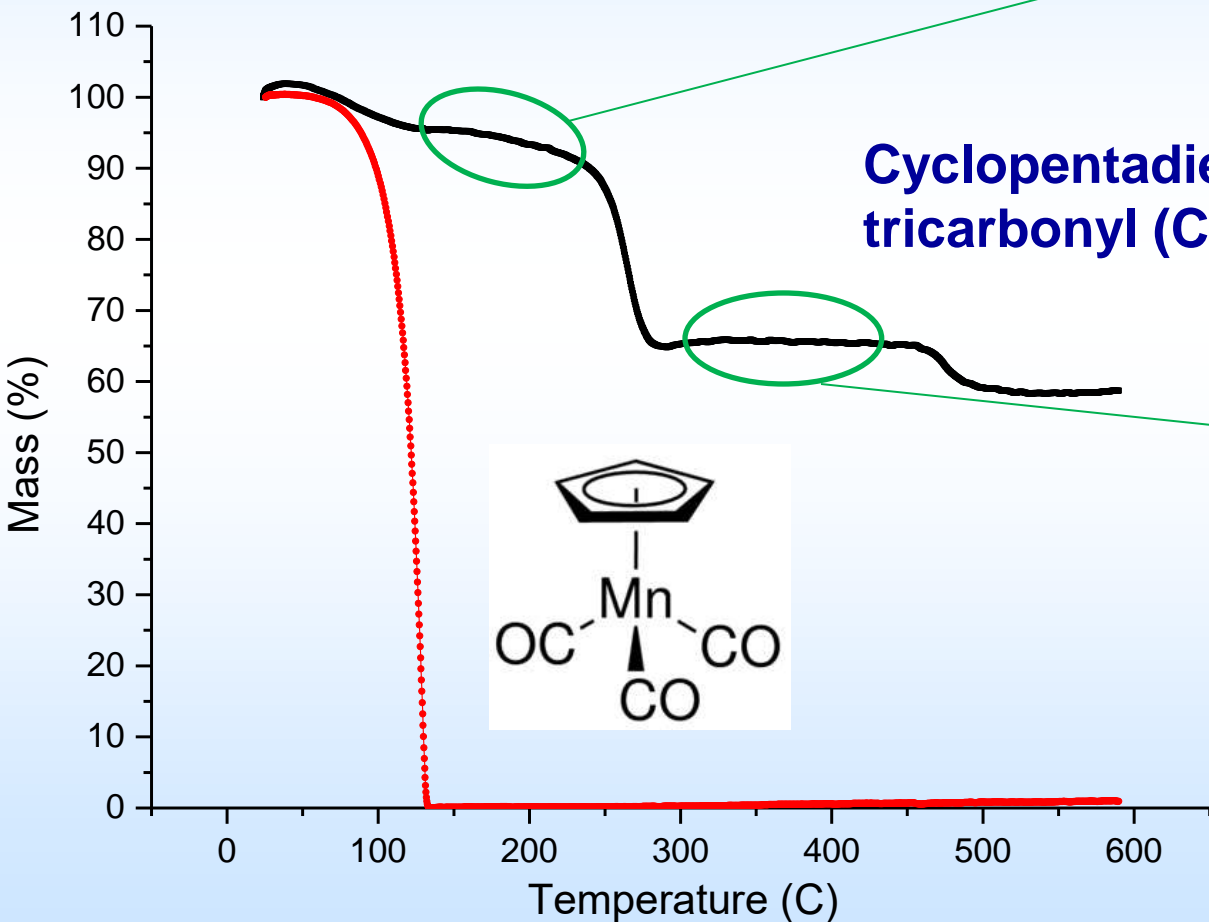
— CpMn(CO)<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> (150 °C, 24 h)  
— CpMn(CO)<sub>3</sub>

плато при 200 °C

**Cyclopentadienylmanganese(I)  
tricarbonyl (CpMn(CO)<sub>3</sub>)**

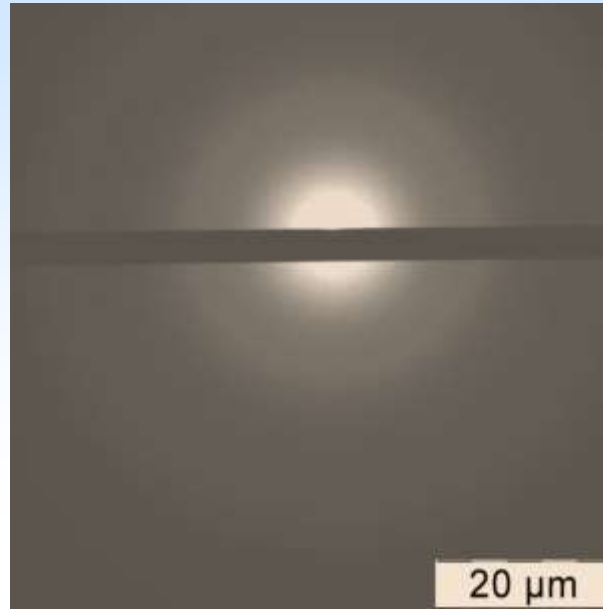
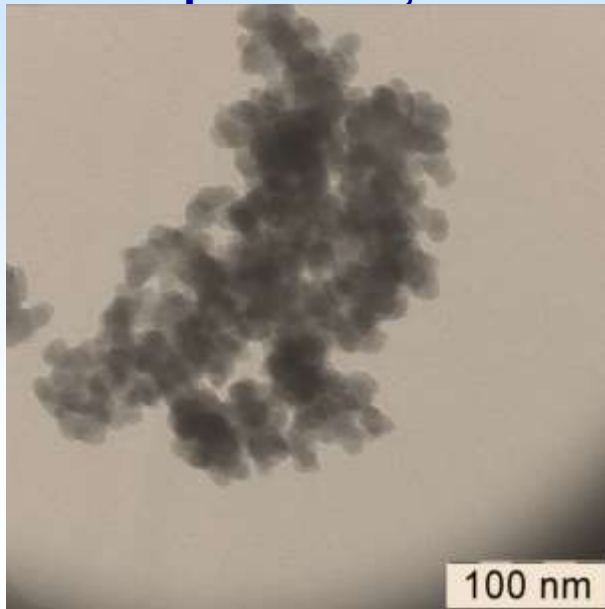
плато при 350 °C

**=> синтез при  
большей  
температуре  
(220 °C, 450  
атм)**



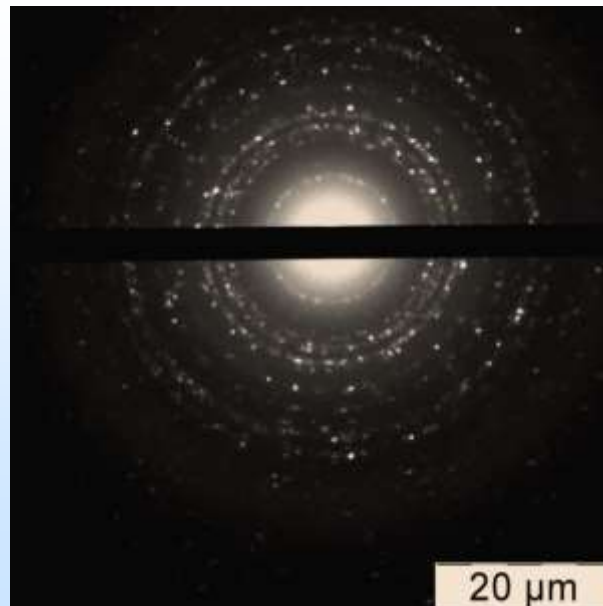
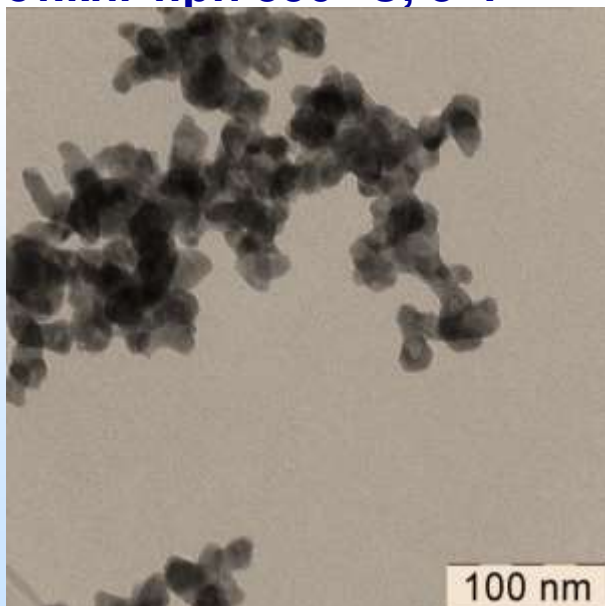
синтез 150 °С, 24 h  
отжиг при 200 °С, 8 ч

# Морфология /структура



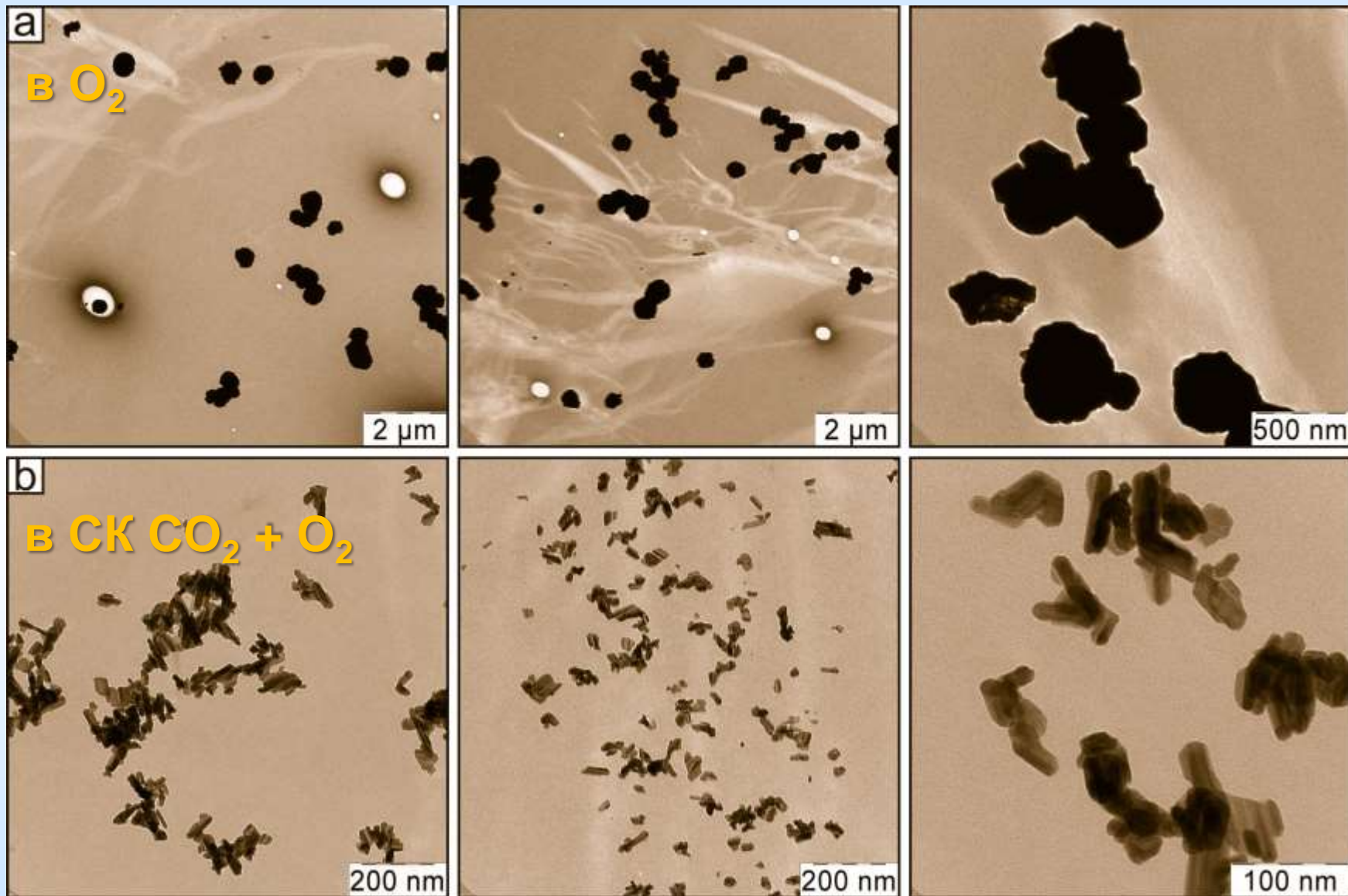
- мелкие нано-кристаллические (квазиаморфные) частицы
- средний размер – 20 нм

отжиг при 350 °С, 8 ч



- мелкие кристаллические частицы
- средний размер – 20 нм

# ПЭМ: морфология частиц $\text{MnO}_x$

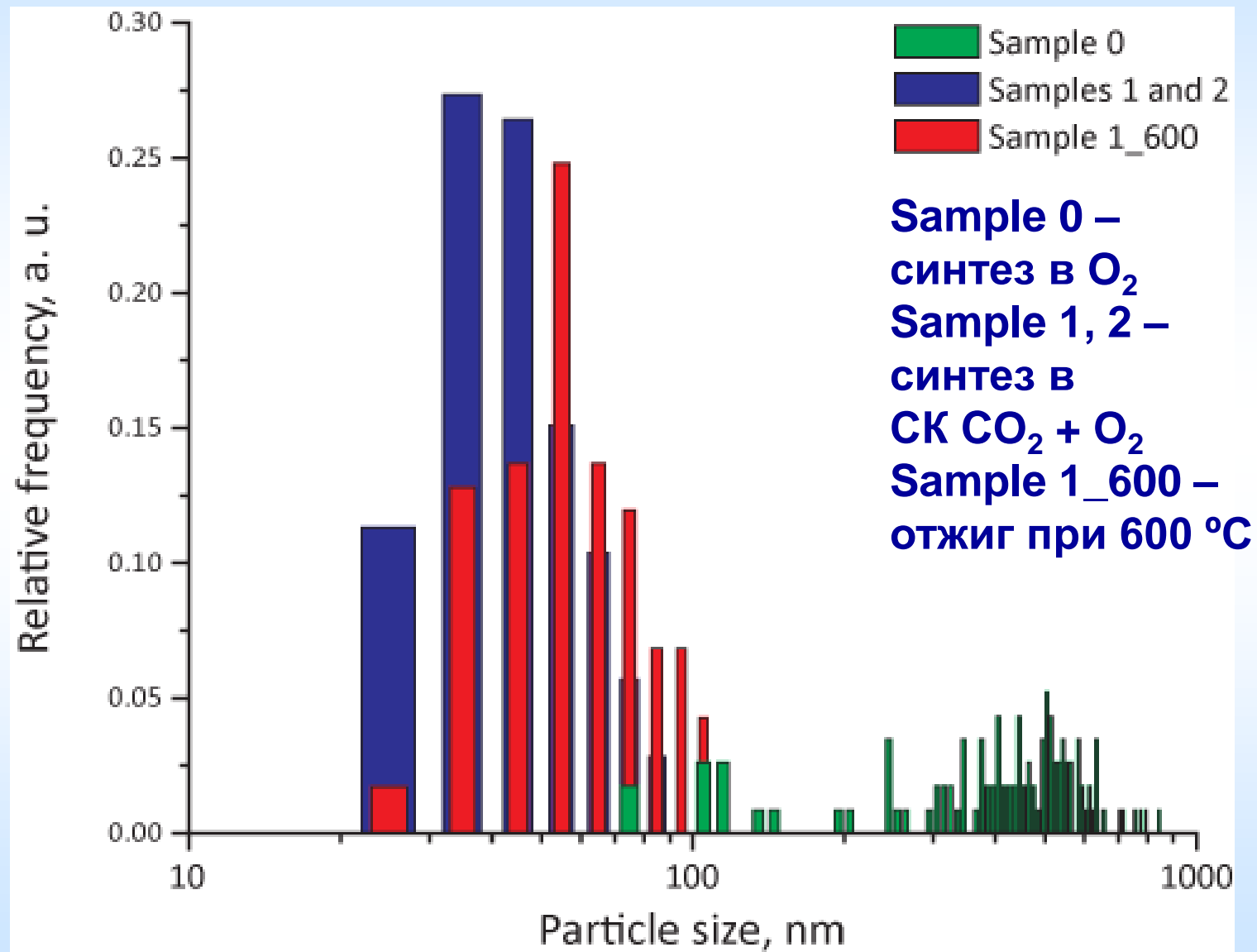


**синтез в СК  $\text{CO}_2 + \text{O}_2$  при 220 °С, 450 атм**

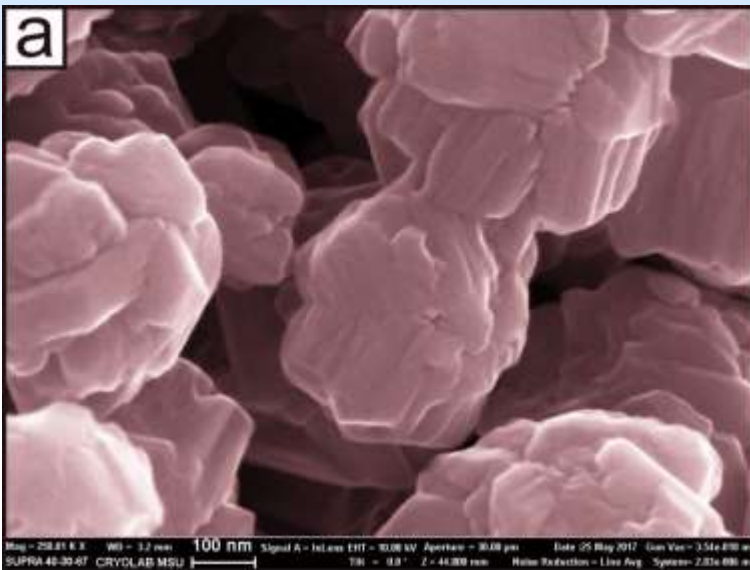
Zefirov et al. // *J. Mater. Sci.* 2018, 53, 9449



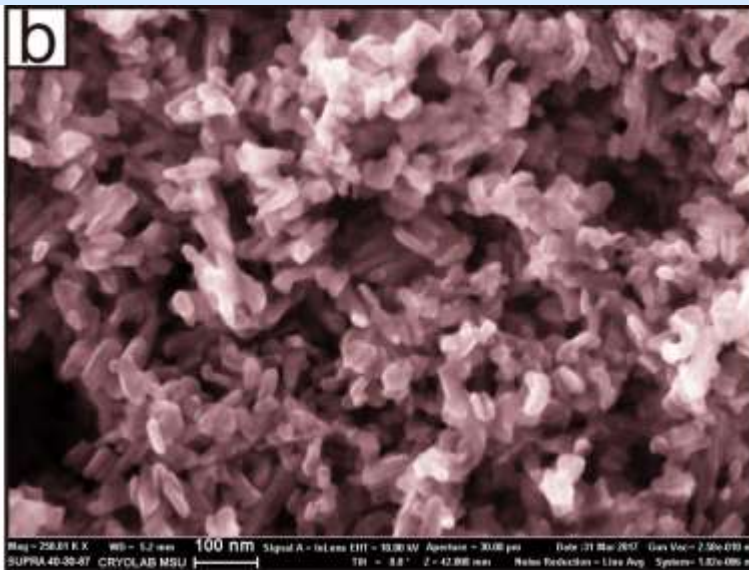
# Распределение по размерам



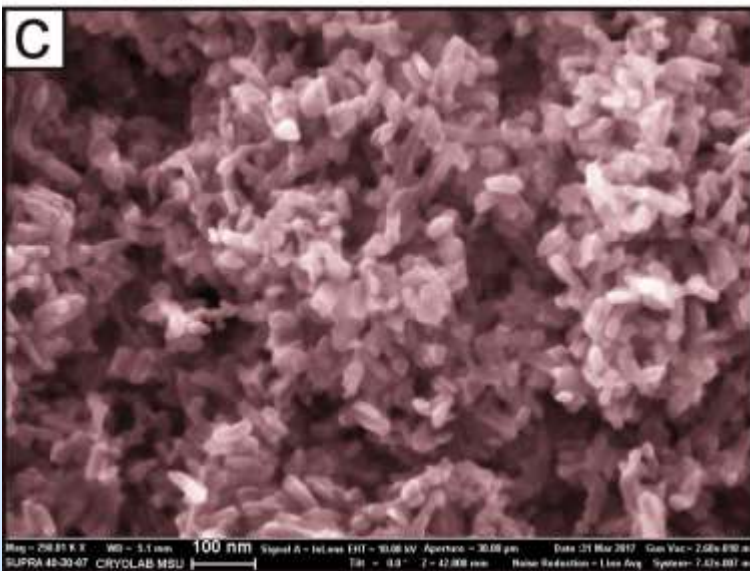
# СЭМ: морфология частиц $MnO_x$



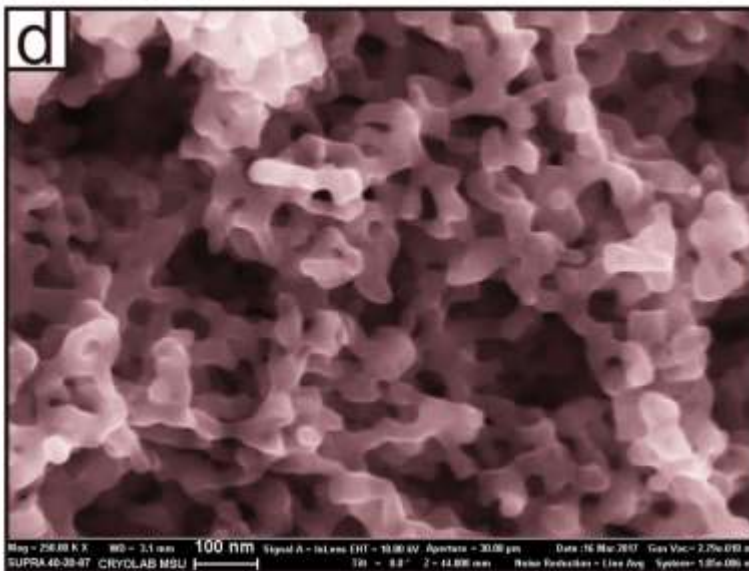
в  $O_2$



в СК  
 $CO_2$   
+  $O_2$



в СК  
 $CO_2$   
+  $O_2$   
(2x)

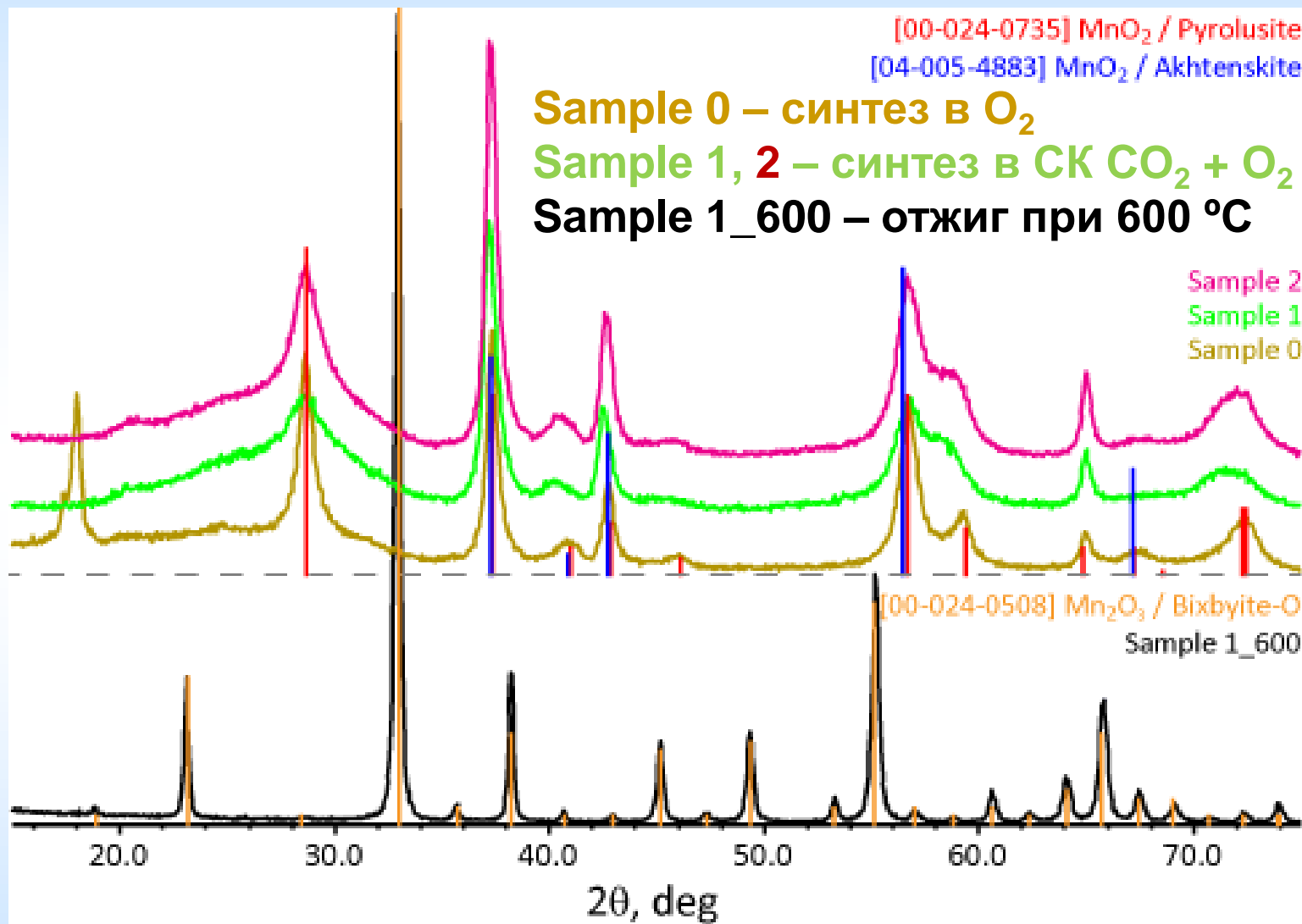


в СК  
 $CO_2$   
+  $O_2$   
+  
ОТЖИГ  
600  
°C

синтез в СК  $CO_2$  +  $O_2$  при 220 °C, 450 атм

Zefirov et al. // J. Mater. Sci. 2018, 53, 9449

# РДА: фазовый состав



синтез:  $\text{MnO}_2$  (главным образом пиролюзит, + ахтенскит)  
отжиг  $\rightarrow$   $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (биксбиит-о)

# Электрохимическая активность (восстановление кислорода)

