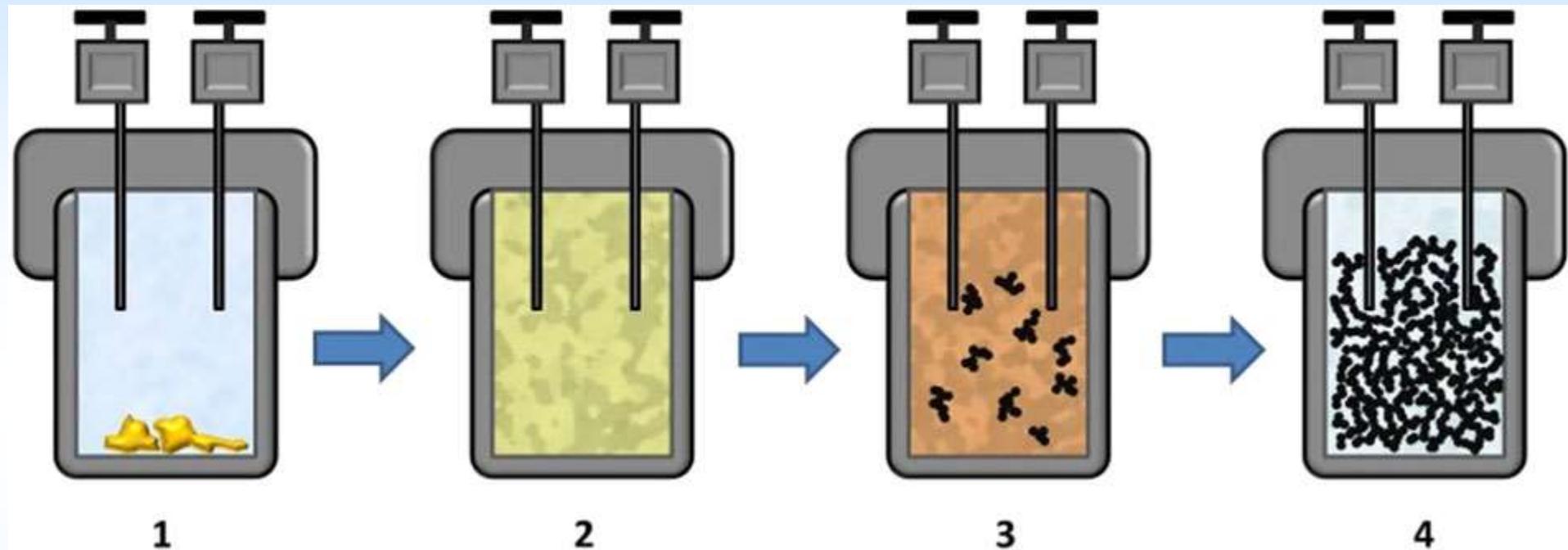


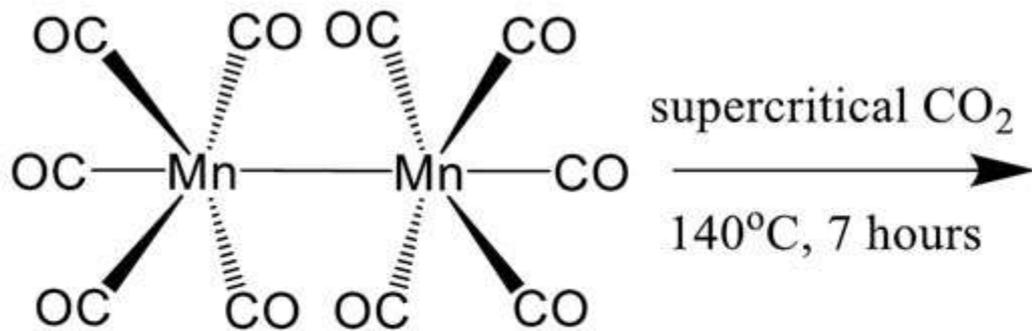
# Синтез неорганических аэрогелей

# Синтез аэрогелей



1.  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  помещен в реактор +  $\text{CO}_2$  +  $\text{O}_2$ ,
2. растворение прекурсора,
3. зарождение и рост оксидной фазы (золь),
4. формирование трехмерной структуры (гель) с последующим удалением  $\text{CO}_2$

# Синтез аэрогелей



- ✓ Simple and efficient one-step process
- ✓ Monolithic manganese oxide aerogel is formed
- ✓ Density below 20 mg/cm<sup>3</sup>
- ✓ SSA up to 170 m<sup>2</sup>/g

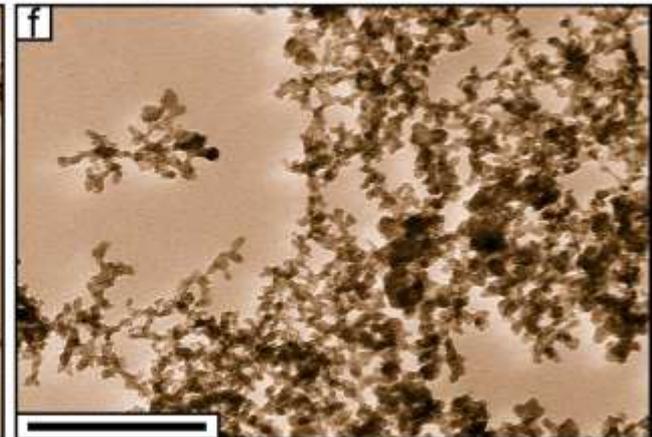
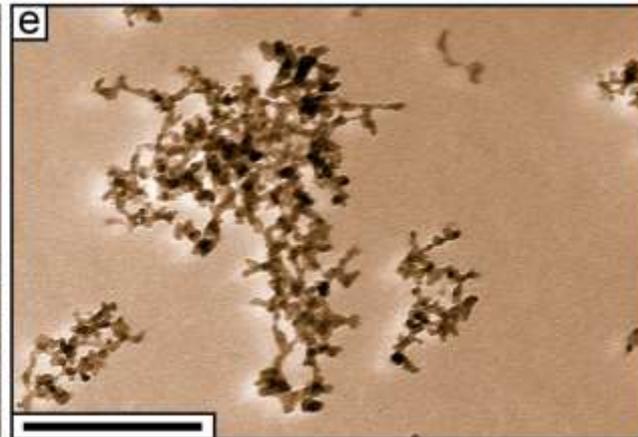
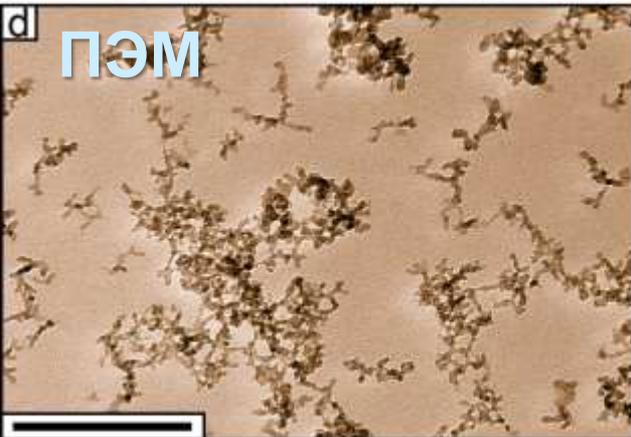
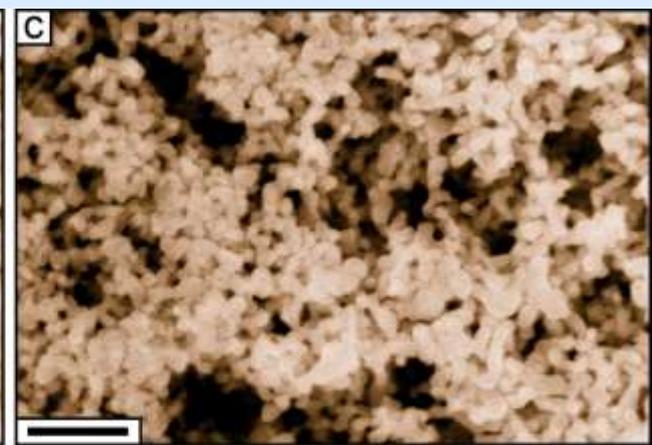
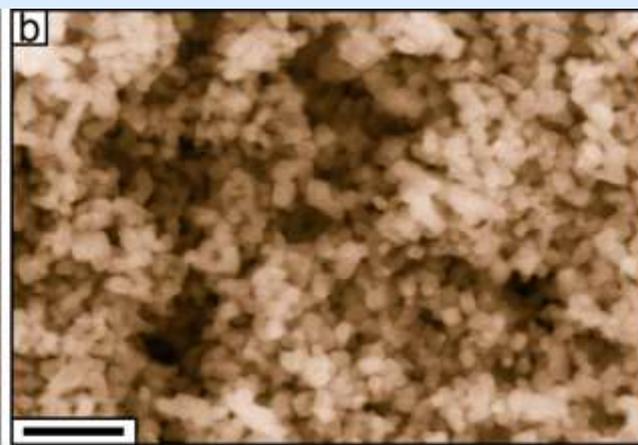
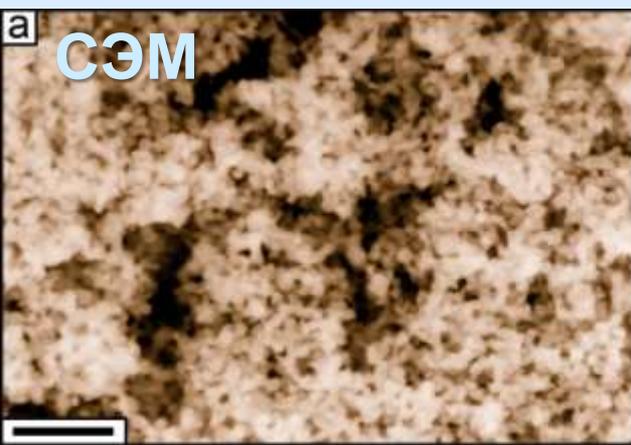


# Морфология частиц $MnO_x$

70 мг / 20 мл

140 мг / 20 мл

280 мг / 20 мл



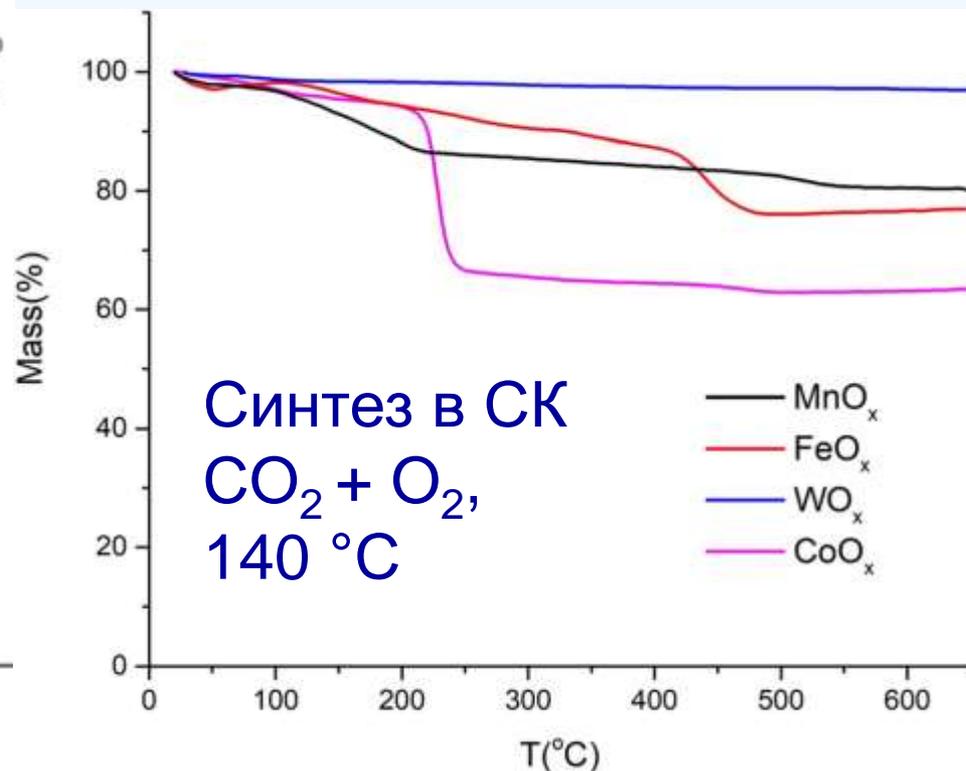
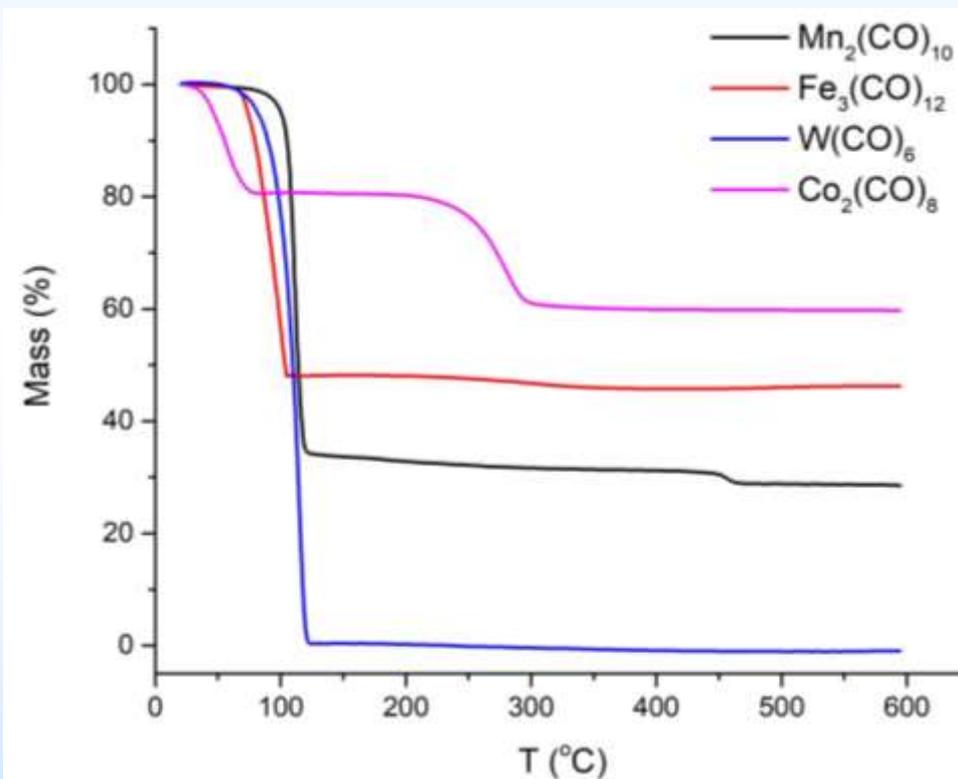
200 нм

200 нм

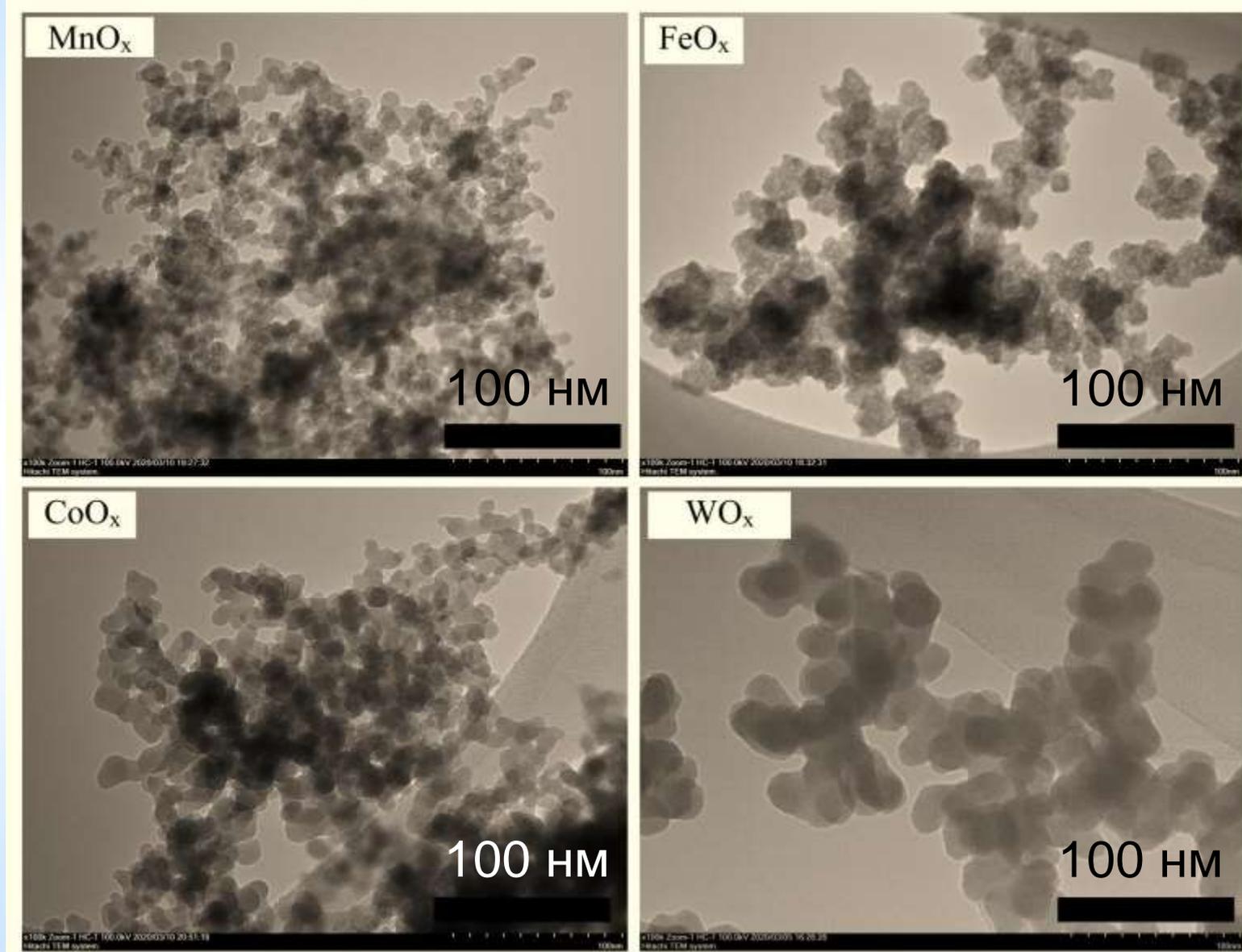
200 нм

**синтез в СК  $CO_2 + O_2$  при 140 °С, 300 атм, СЭМ после синтеза, ПЭМ после отжига: 600 °С ( $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ )**

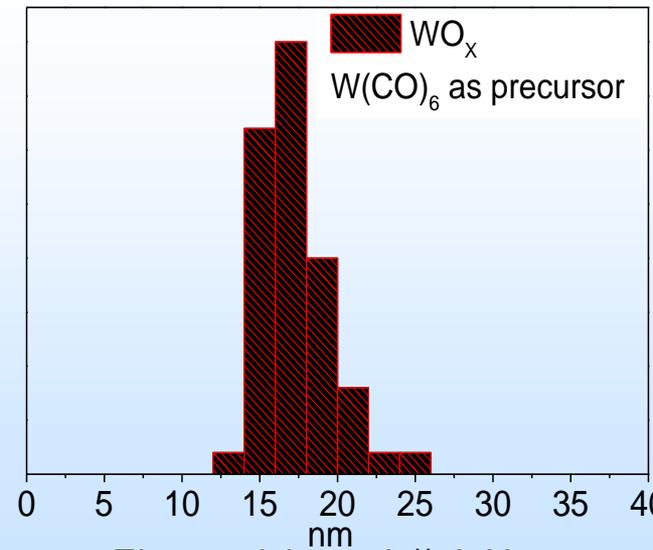
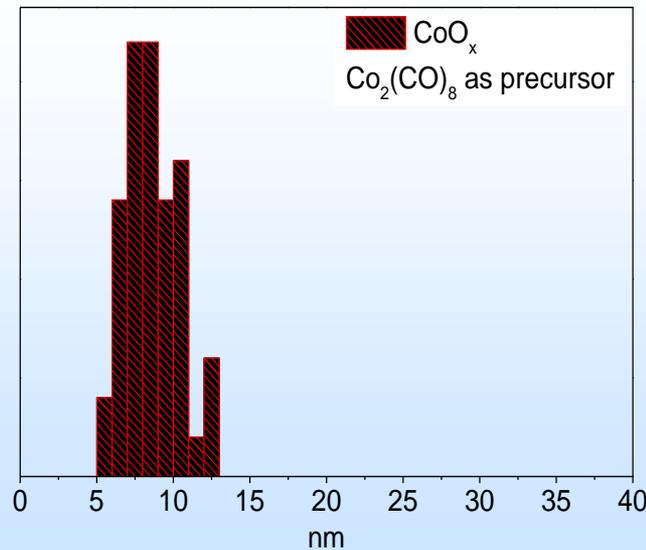
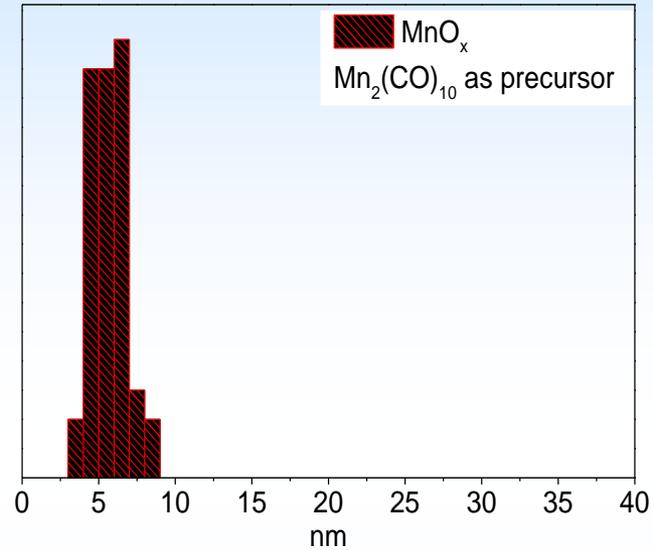
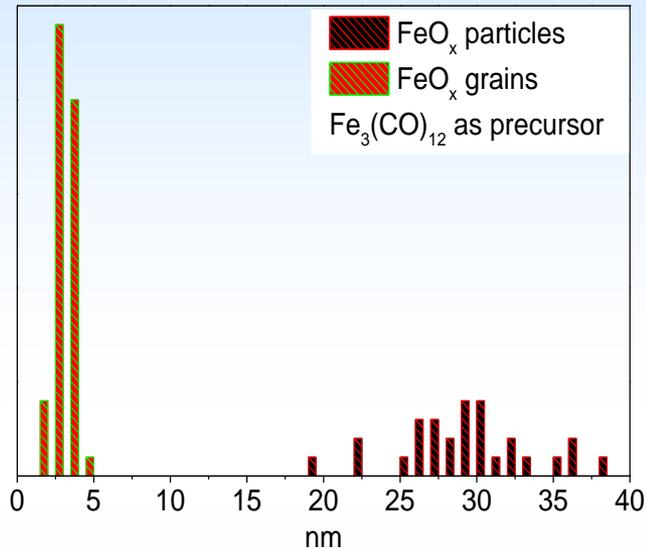
# Термогравиметрический анализ прекурсоров и продуктов



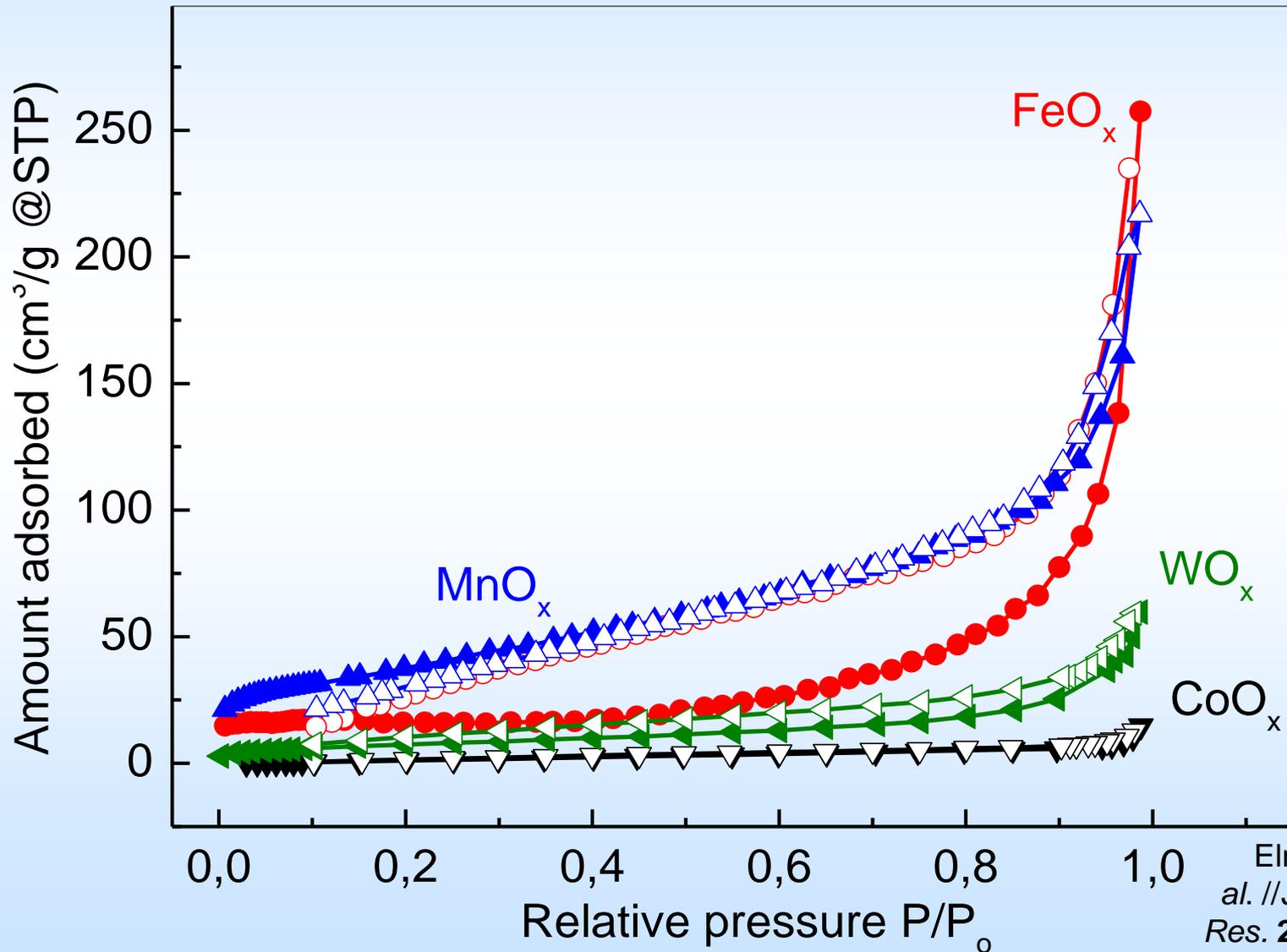
# Частицы аэрогелей оксидов металлов



# Распределение частиц аэрогелей по размерам



# Изотермы адсорбции $N_2$ для аэрогелей (БЭТ)



# Рассчитанные параметры пористой структуры (БЭТ)

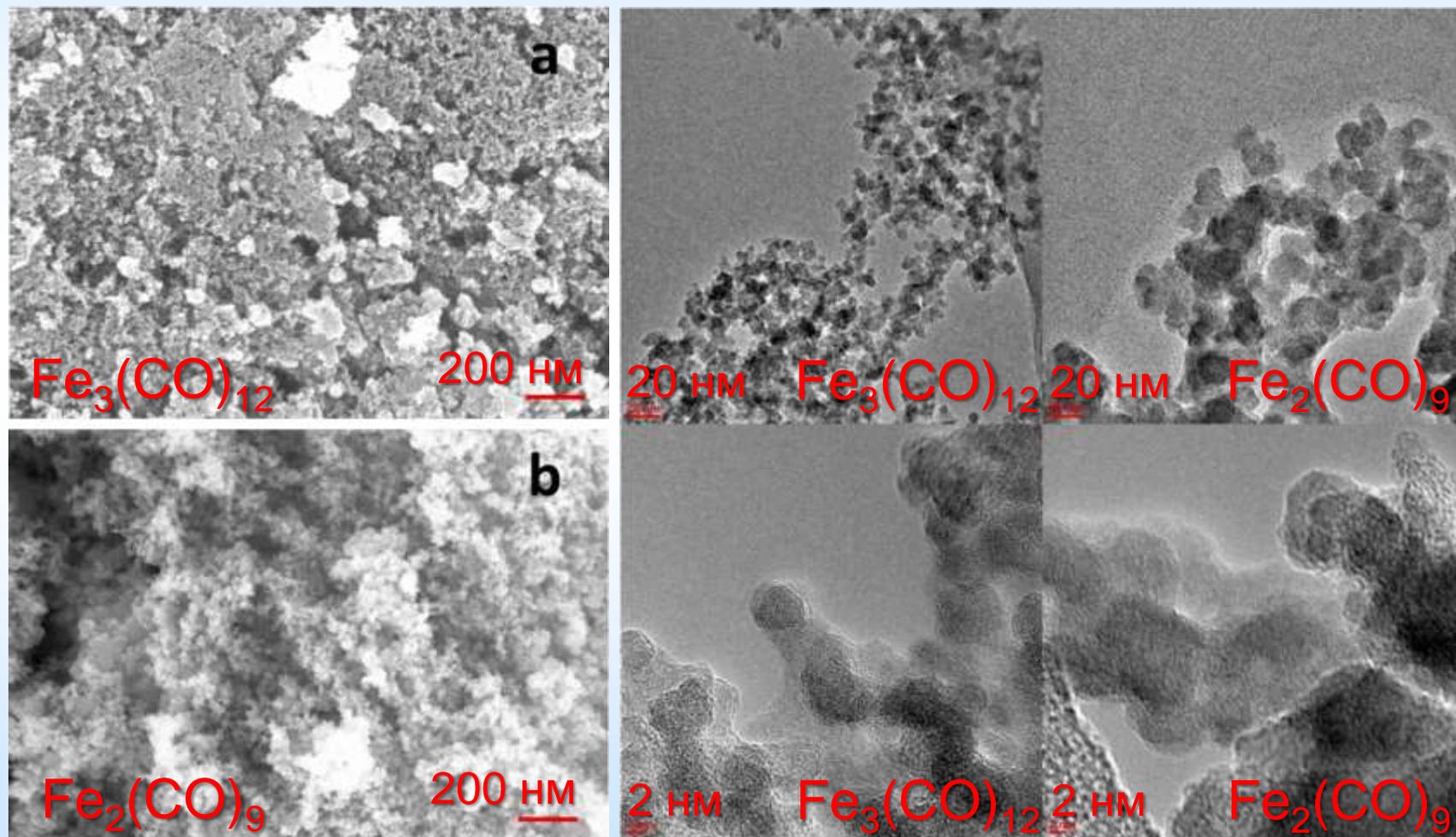
	BET		BJH		Total pore volume	
	$S_{sp}$ , m <sup>2</sup> /g	$S_{mp}$ , m <sup>2</sup> /g	$S_{meso}$ , m <sup>2</sup> /g	$V_{meso}$ , cm <sup>3</sup> /g	$V_{0.35}$ , cm <sup>3</sup> /g	$V_{0.98}$ , cm <sup>3</sup> /g
WO <sub>x</sub>	25	30	50	0.09	0.01	0.09
CoO <sub>x</sub>	5	11	15	0.02	0.00	0.02
FeO <sub>x</sub>	50	70	185	0.40	0.02	0.40
MnO <sub>x</sub>	135	130	175	0.34	0.07	0.33

# Аэрогели оксидов металлов: вариация прекурсора



Монолитный оксидножелезный ( $\text{FeO}_x$ ) аэрогель,  
полученный из  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

# Аэрогели оксидов металлов: вариация прекурсора

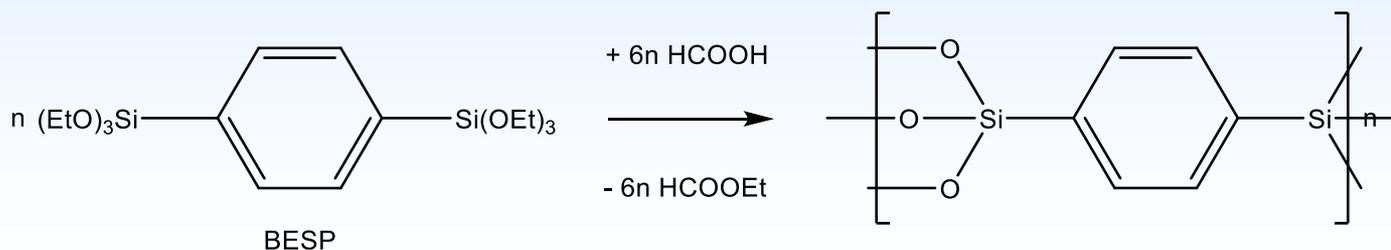


Синтез  
кремнийорганических  
аэрогелей

# Loy et al. // Chem. Mater. 1997, 9, 2264



TMOS: R = Me



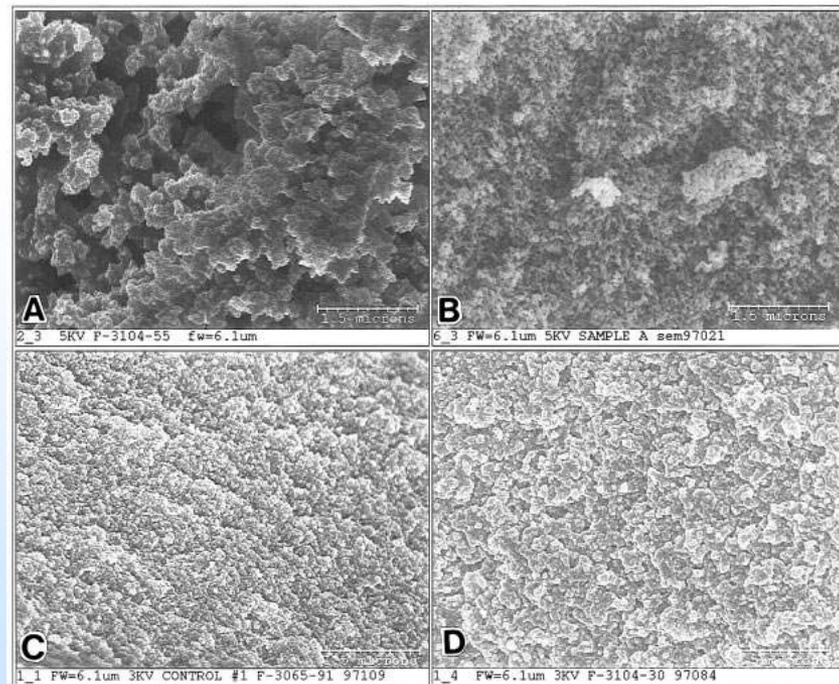
Муравьиная  
кислота  
ВМЕСТО ВОДЫ



фотография, (1 см × 3.2 см) кремнеземный аэрогель, из TMOS в СК CO<sub>2</sub>

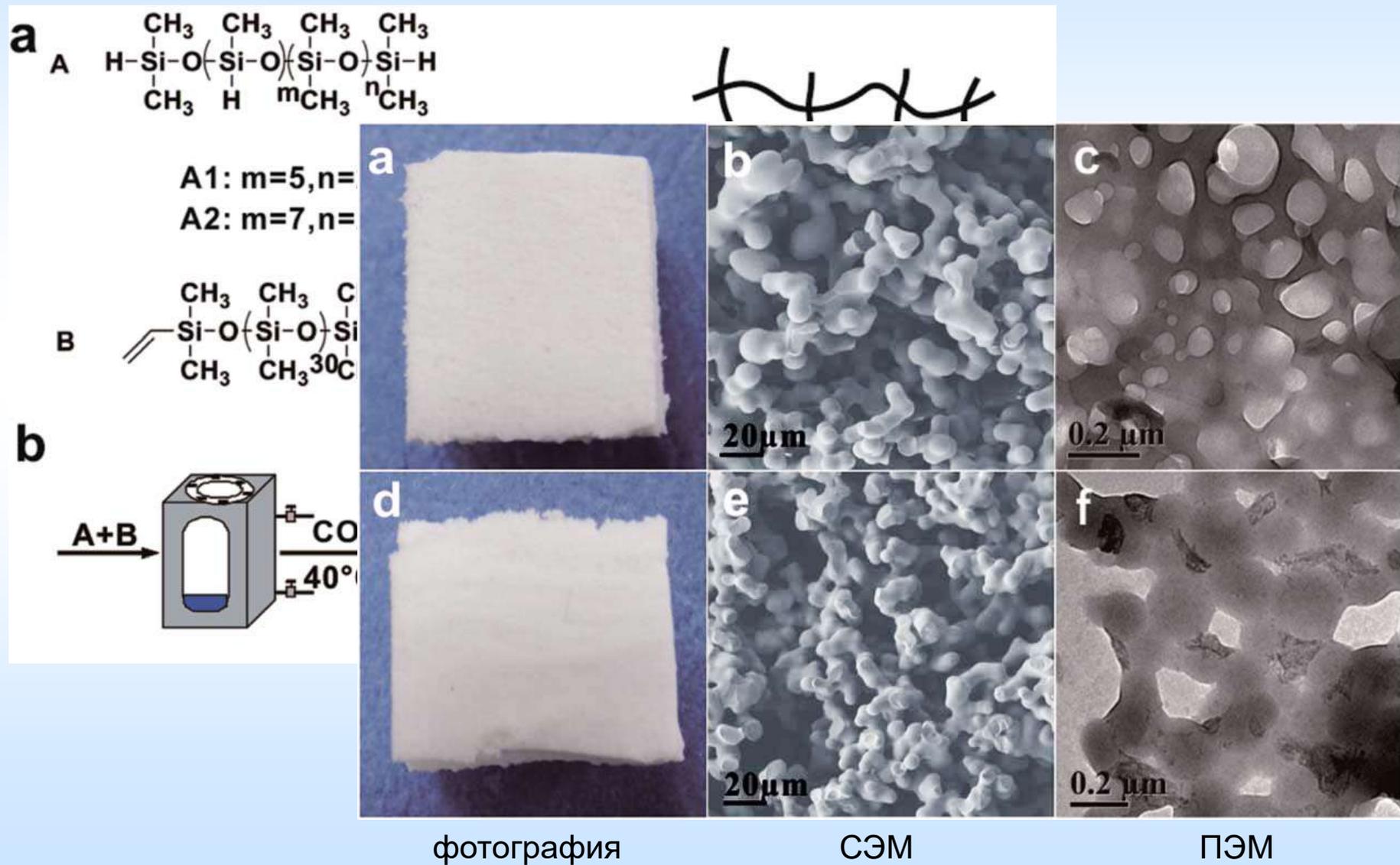
SEM:

A. TMOS + муравьиная кислота в СК CO<sub>2</sub>,  
B. TMOS + муравьиная кислота в метаноле с сушкой в СК CO<sub>2</sub>,  
C. TMOS + муравьиная кислота с сушкой в СК CO<sub>2</sub>,  
D. BESP + муравьиная кислота в СК CO<sub>2</sub> (phenylene-bridged polysilsesquioxane)

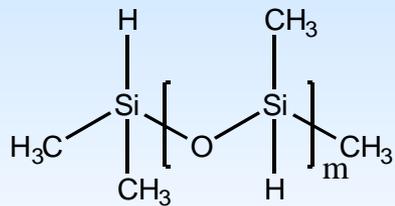


обзор: Pigaleva et al. // Polym. Sci. B 2016, 58, 235

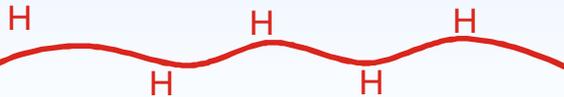
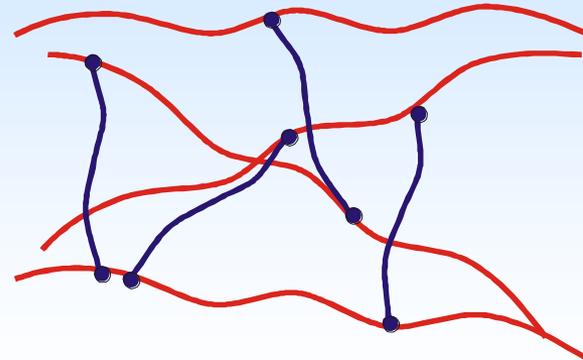
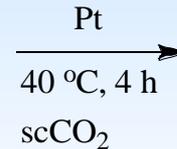
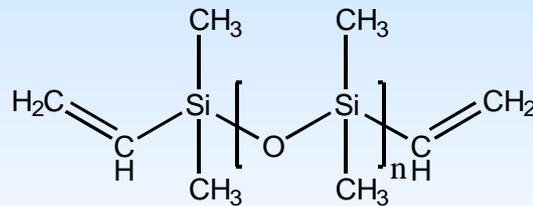
# Zou et al. // RSC Adv. 2015, 5, 76346



# Синтез аэрогелей



+



$m \approx 70$

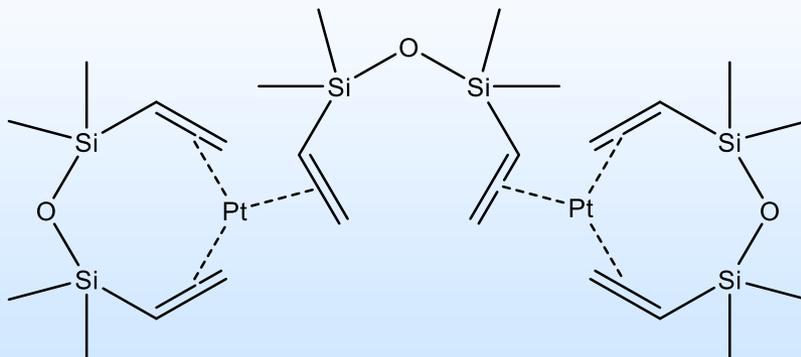
(SILRES BS 94,  
Wacker  
Chemie AG,  
Germany)

$n \in [8, 11, 15, 35, 63]$

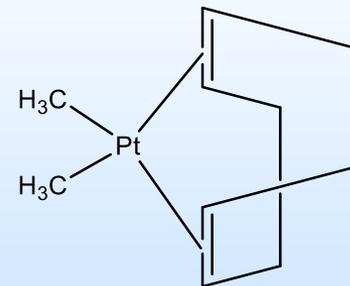
FTIR: отсутствие Si-H и SiCH=CH<sub>2</sub> групп

**Использование катализатора Шпаера:  
H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> в изопропанол**

также были успешно протестированы другие катализаторы :



Катализатор Карстеда



(1,5-циклооктадиен)диметилплатина

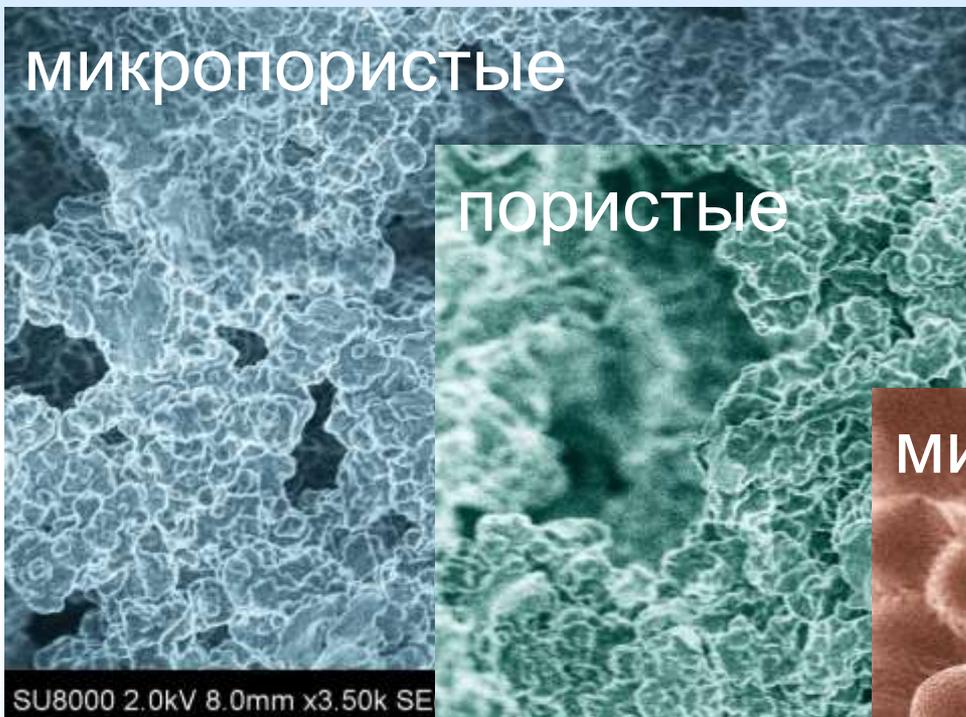
# Внешний вид аэрогелей



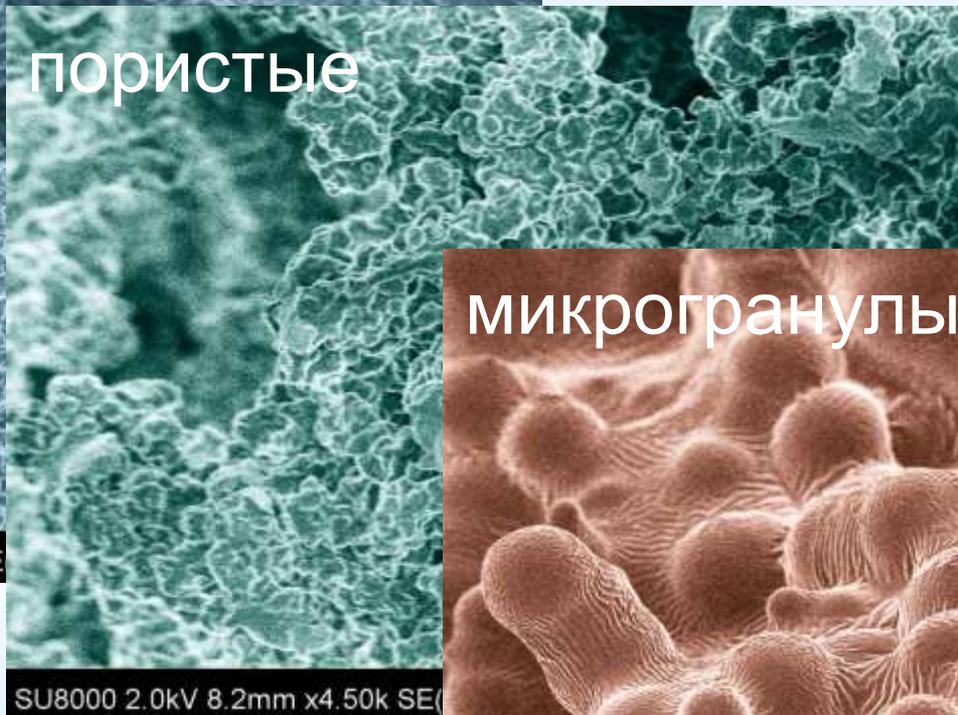
фотографии аэрогелей разной морфологии

# Морфология аэрогелей

микropористые



пористые



микpогранулы



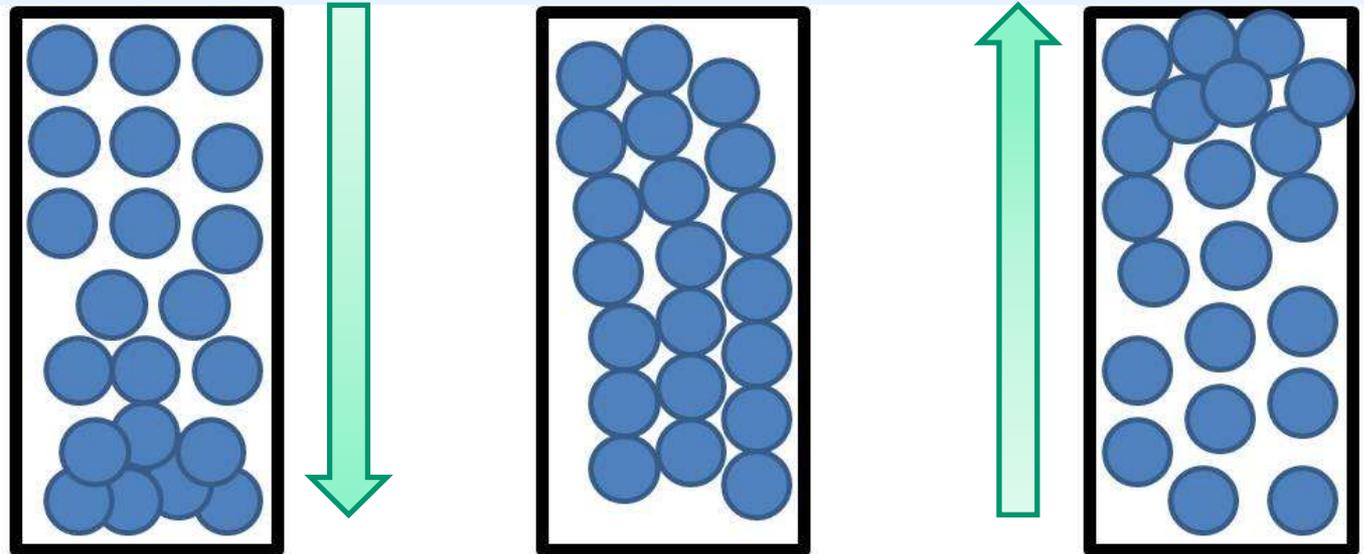
СЭМ, запыление Pt/Pd  
(80/20), 7 нм

# Плотность аэрогелей, разные давления CO<sub>2</sub>

№	плотность CO <sub>2</sub> , г/см <sup>3</sup>	концен- трация, мг/см <sup>3</sup>	плотность, г/см <sup>3</sup>	морфо- логия
1	0.93	130	0.12	плотность выше у дна
2	0.96	130	0.15–0.17	микро- пористая
3	0.98	130	0.15	микро- пористая
4	1.0	130	0.18	микро- пористая
5	1.02	130	0.18	плотность выше у крышки

для  $n = 8$  (та же тенденция для других  $n$ ),  $T = 40$  °C, 4 ч

# Плотность аэрогелей, разные давления CO<sub>2</sub>



Concentration  
CO<sub>2</sub> density

125 mg/ml  
0.93 g/ml

125 mg/ml  
0.96-1.00 g/ml

125 mg/ml  
1.02 g/ml

Соотношение между плотностями дисперсионной среды  
(СК CO<sub>2</sub>) и дисперсной фазы (эмульсии или суспензии  
частиц)

Elmanovich et al. //

*J. Supercrit. Fluids*, 2018, 133, 512

# Плотность аэрогелей, разные концентрации прекурсора

№	плотность CO <sub>2</sub> , г/см <sup>3</sup>	концентрация, мг/см <sup>3</sup>	плотность, г/см <sup>3</sup>	морфология
1	0.98	60	0.12	микро-гранулы
2	0.98	100	0.15–0.17	пористая
3	0.98	115	0.15	микро-пористая
4	0.98	130	0.15	микро-пористая

для  $n = 8$ ,  $T = 40$  °C, 4 h

дисперсионный механизм полимеризации (Cooper)

# Плотность аэрогелей, разные длины дивинила $n$

№	$n$	концентрация, мг/см <sup>3</sup>	плотность, г/см <sup>3</sup>	морфология
1	8	130	0.15	микропористая
2	11	130	0.16	микропористая
3	15	130	0.13	микропористая
4	35	130	0.28	пористая
5	63	130	0.75	плотный материал

для  $T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 4 ч,  $\rho(\text{CO}_2) = 0.98 \text{ г/см}^3$  Elmanovich et al. // *J. Supercrit. Fluids*, 2018, 133, 512

# Эволюция краевого угла



$n = 8$



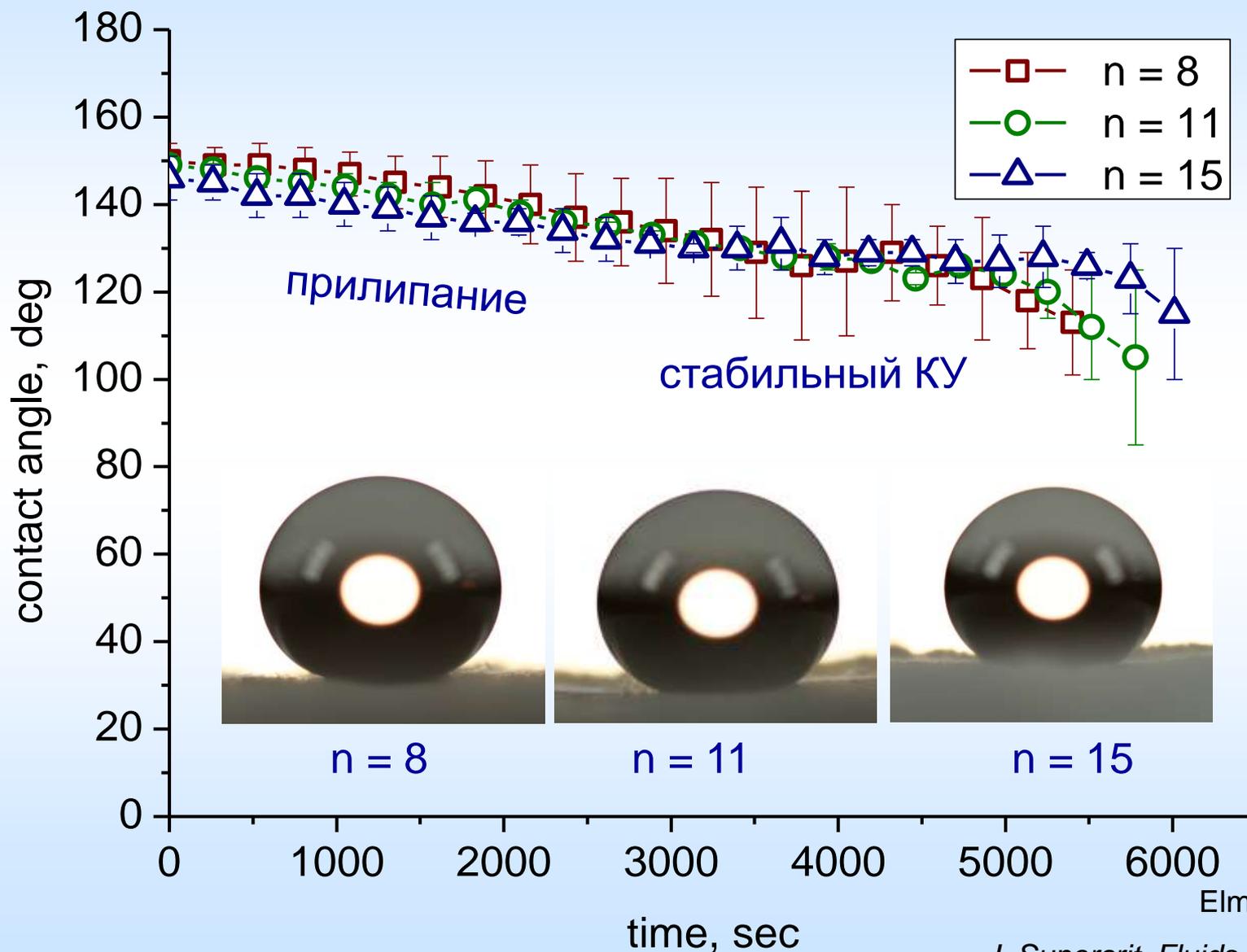
$n = 11$



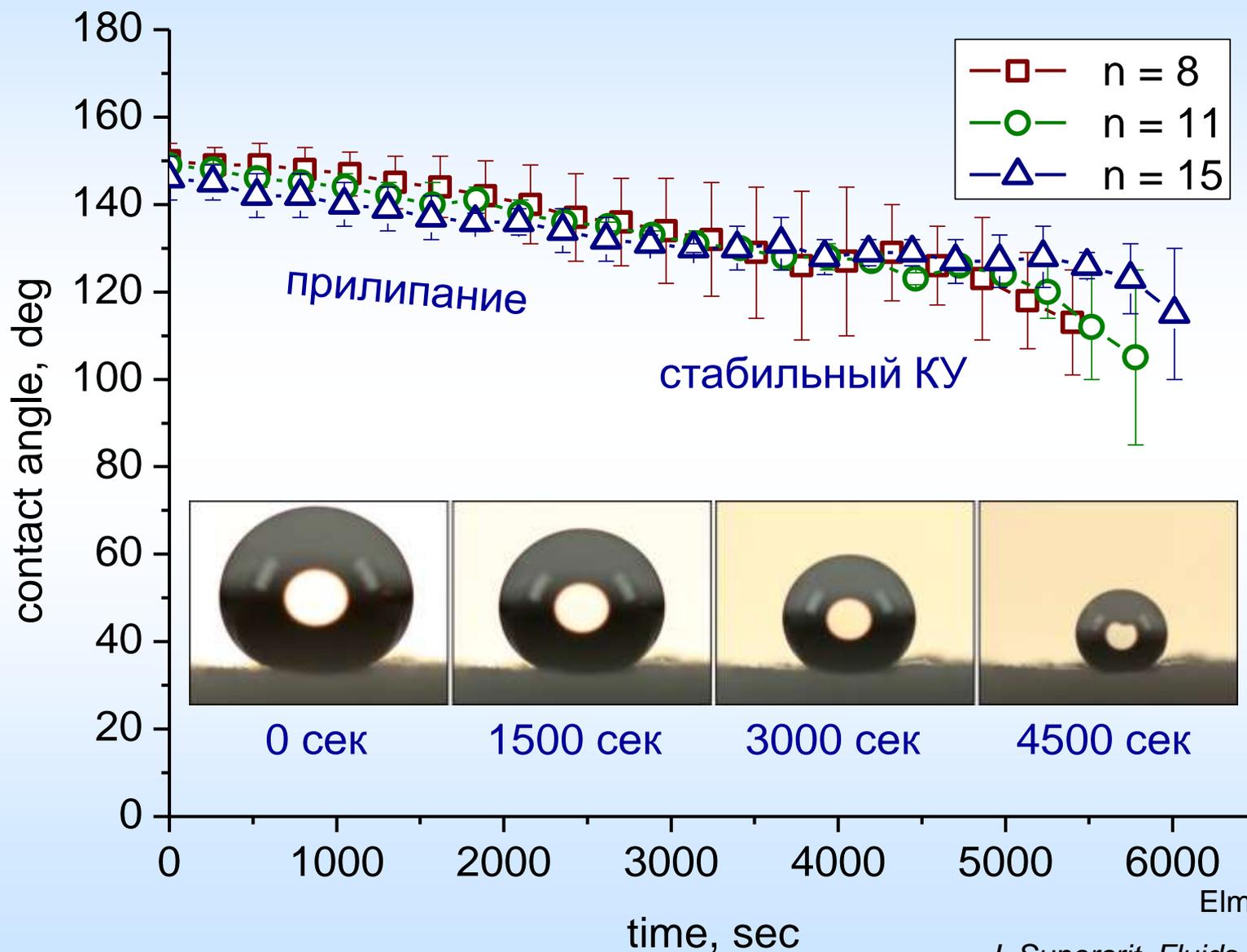
$n = 15$

начальный объем капли 10 мкл

# Эволюция краевого угла



# Эволюция краевого угла



# Механические свойства аэрогелей, разные длины $n$

№	$n$	плотность, г/см <sup>3</sup>	модуль Юнга, кПа	пористость, об. %
1	8	0.15	62	86
2	11	0.16	36	85
3	15	0.13	20	88
4	35	0.28	69	74

для  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ , 4 ч,  
 $\rho(\text{CO}_2) = 0.98 \text{ г/см}^3$



# Способность абсорбировать органические растворители

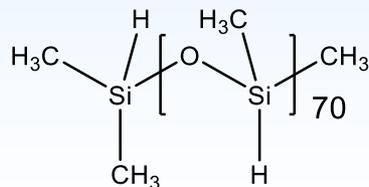
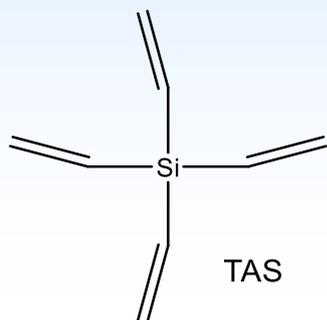
№	$n$	плотность, г/см <sup>3</sup>	абсорбция толуола
1	8	0.15	7.7
2	11	0.16	7.8
3	15	0.13	8.4
4	35	0.28	7.4
5	63	0.75	7.7



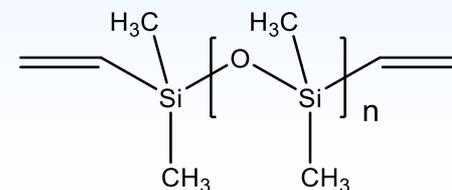
Экстракция из смесей воды и ТГФ

для  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 4 ч,  $\rho(\text{CO}_2) = 0.98\text{ г/см}^3$

# Синтез с участием тетрааллилсилана

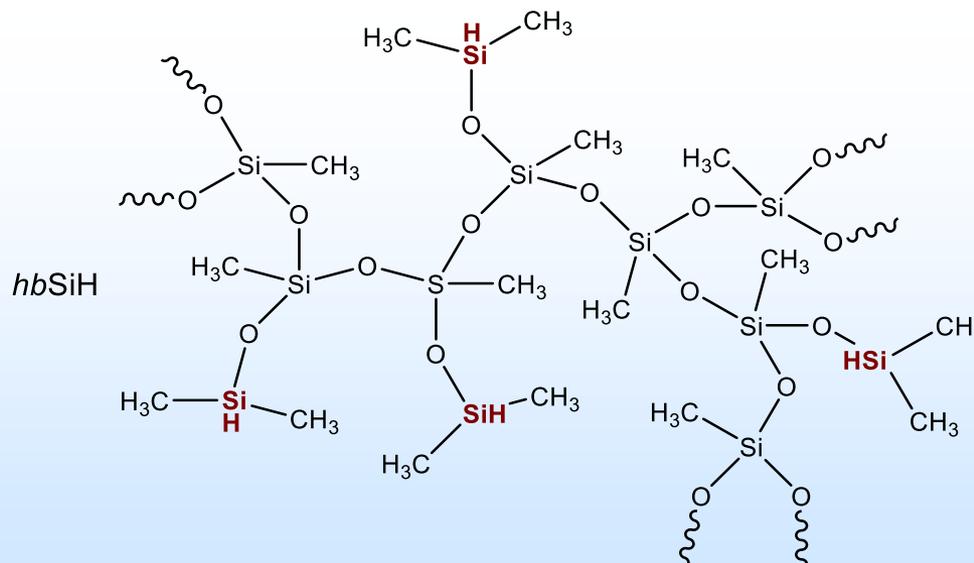


BS-94



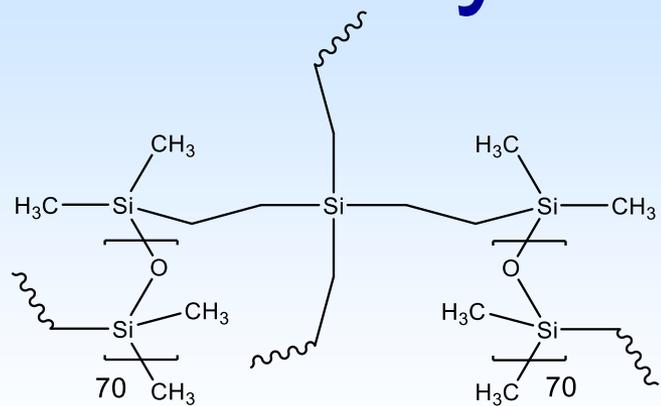
LDV

реагенты

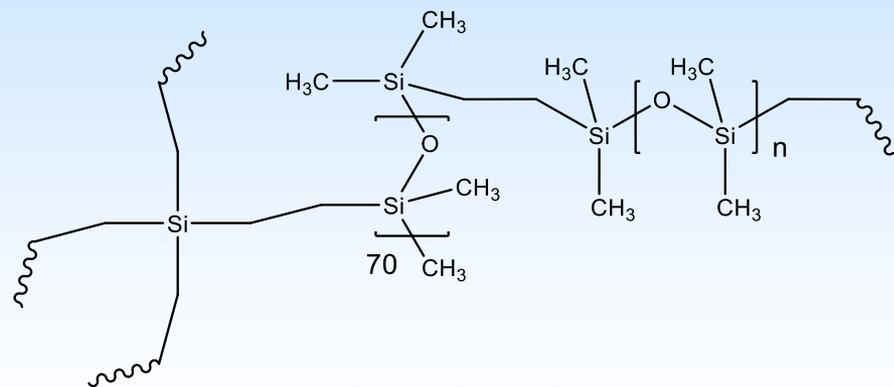


Катализаторы:  
Спаера,  
Карстеда,  
 $\text{Pt}(\text{COD})(\text{CH}_3)_2$

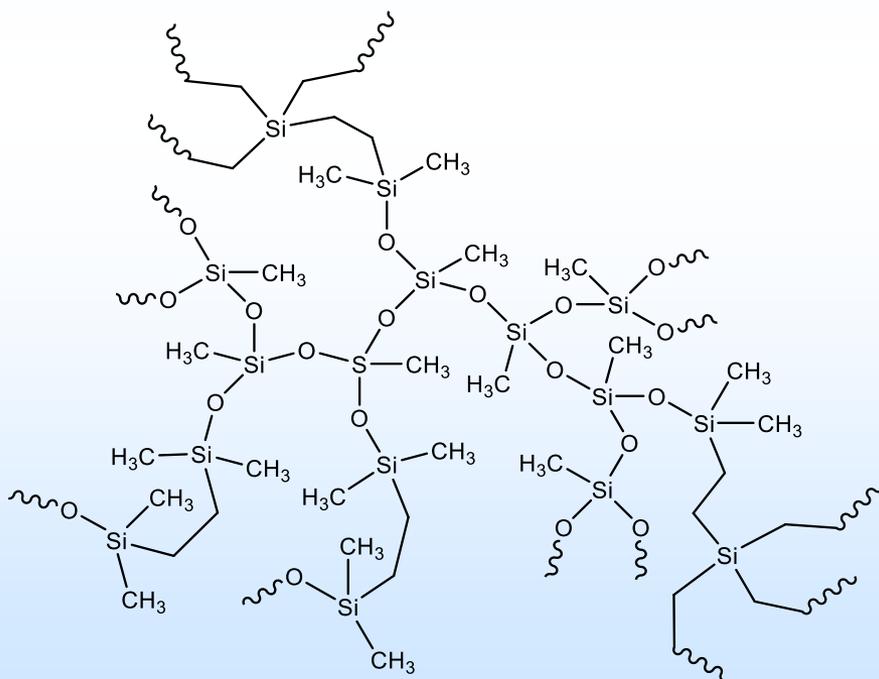
# Синтез с участием ТАС: продукты



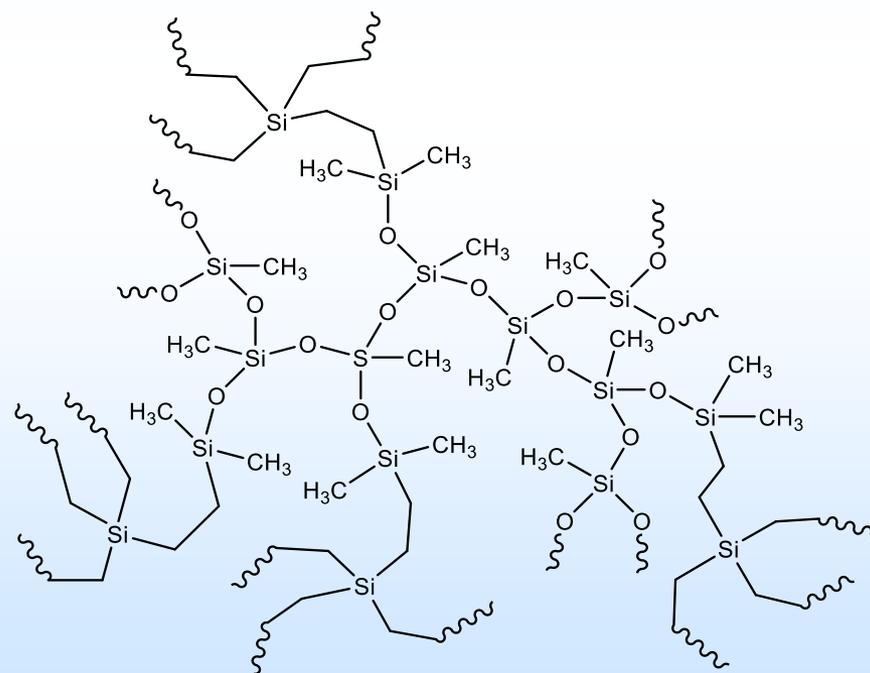
TAS + BS-94



TAS + LDV + BS-94

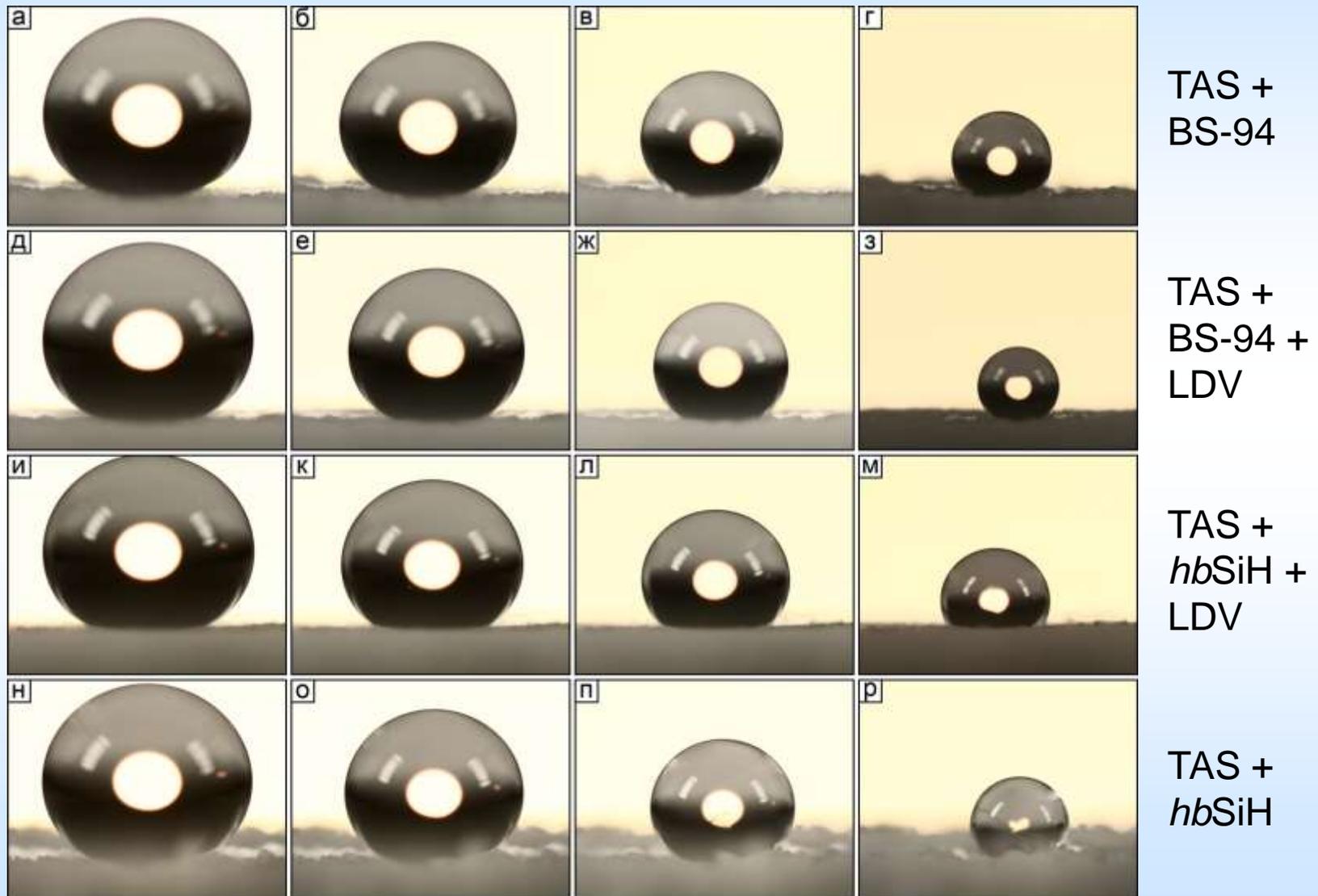


hbSiH + LDV + TAS

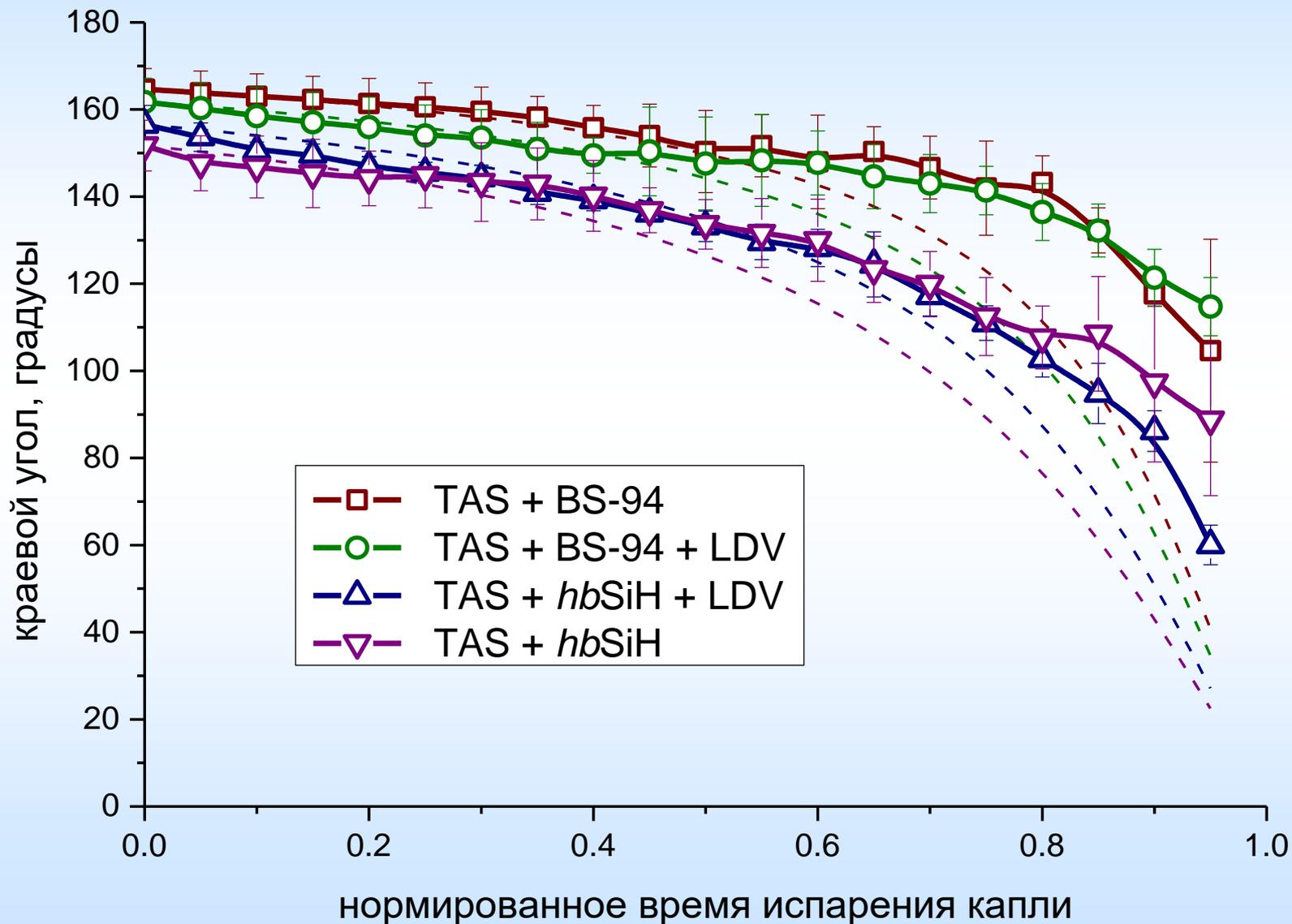


hbSiH + TAS

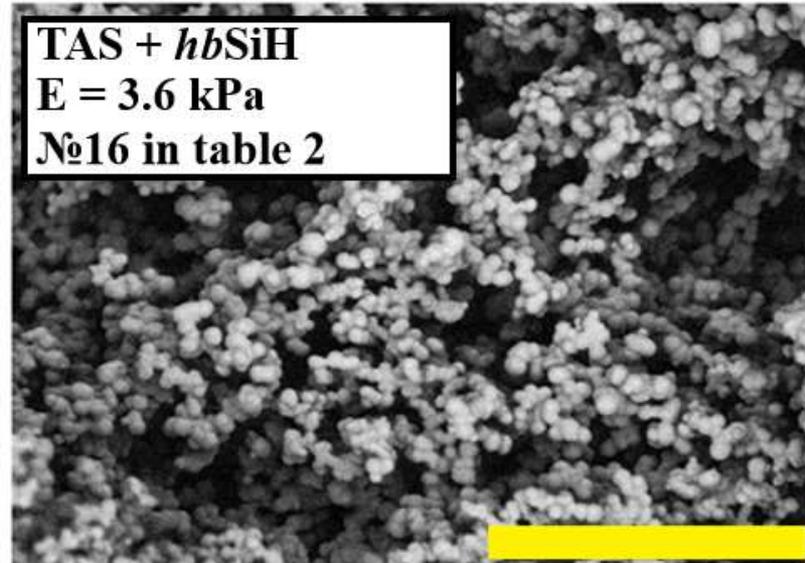
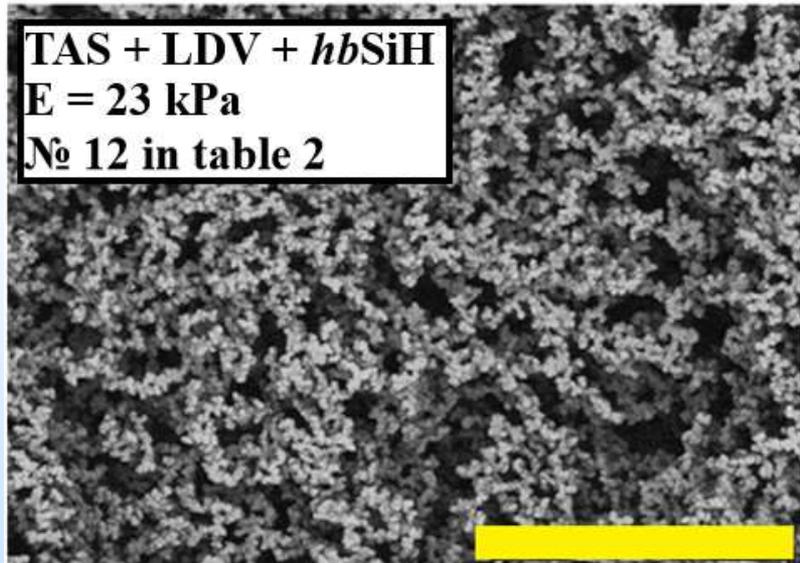
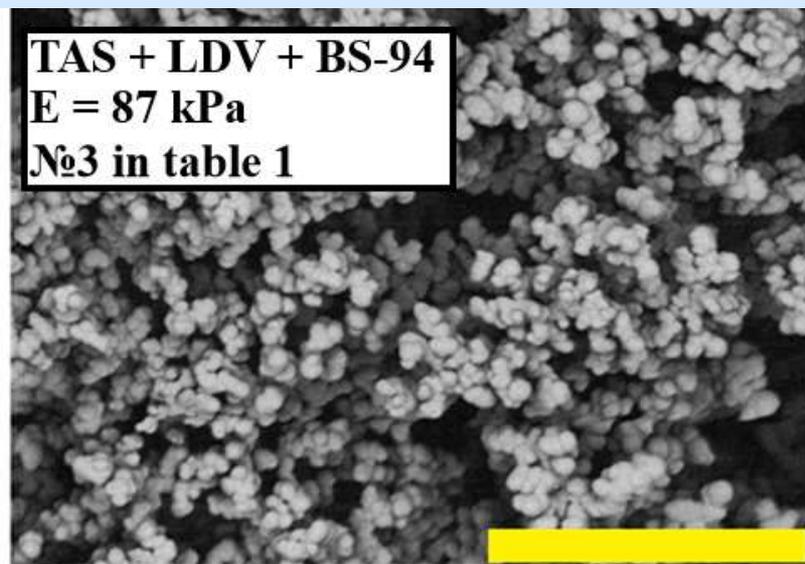
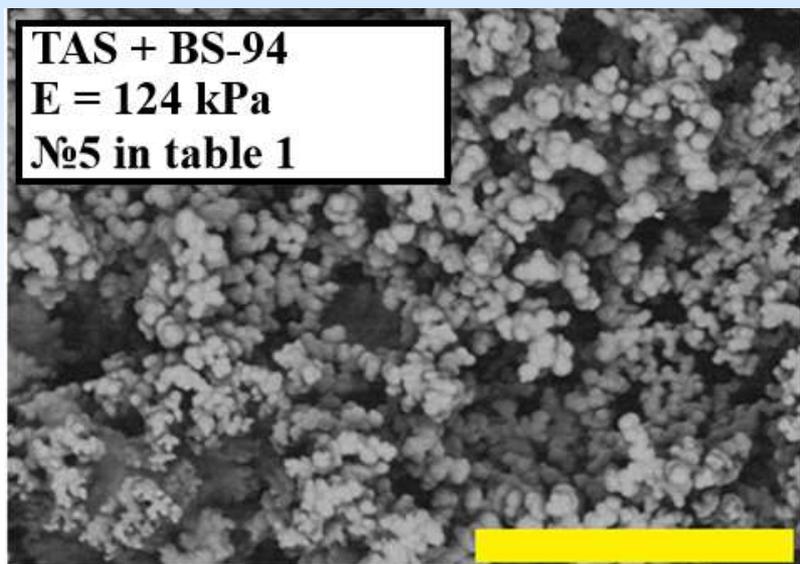
# Динамика испарения капель



# Изменение краевых углов



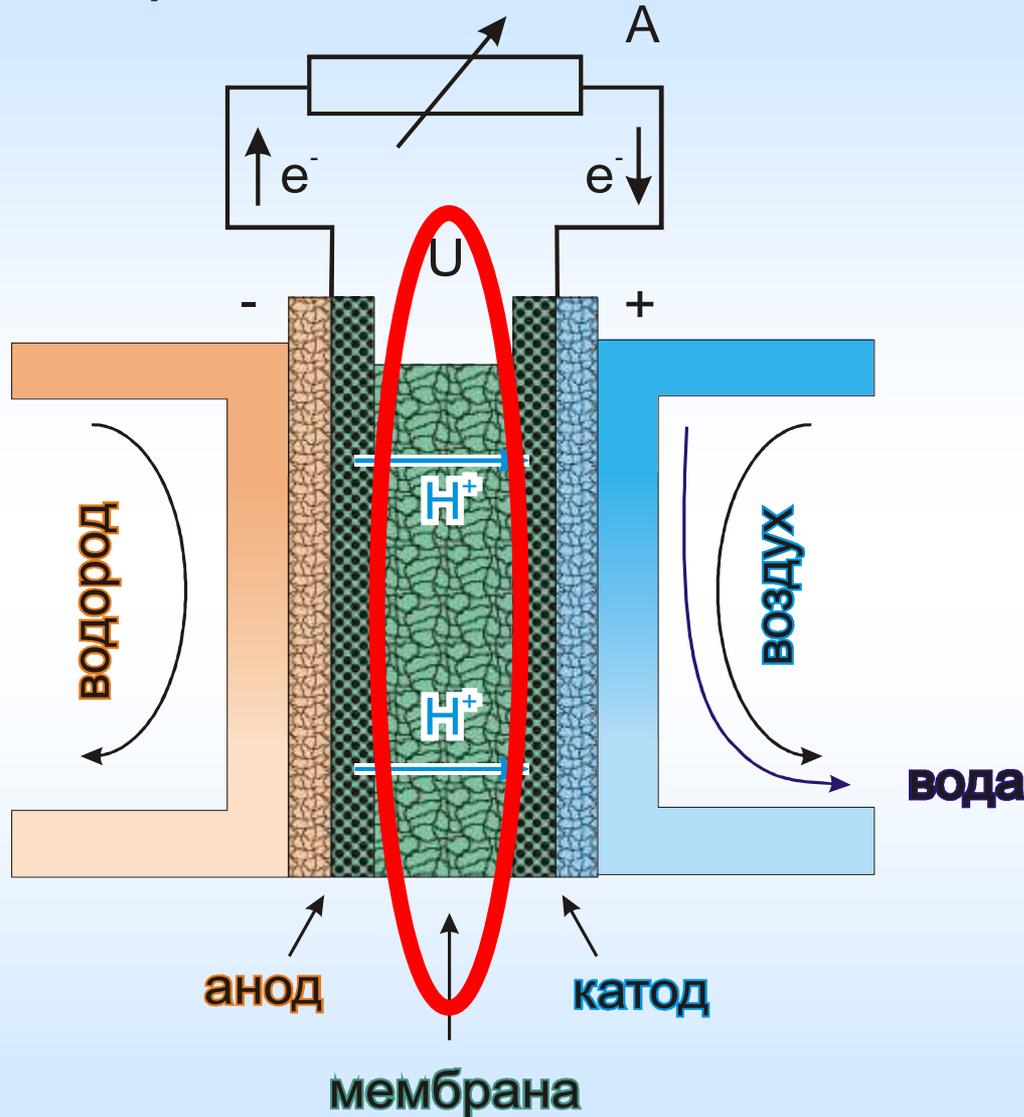
# Морфология аэрогелей



**100 МКМ**

# Материалы мембран ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И проточных батарей

# Общая схема МЭБ топливного элемента

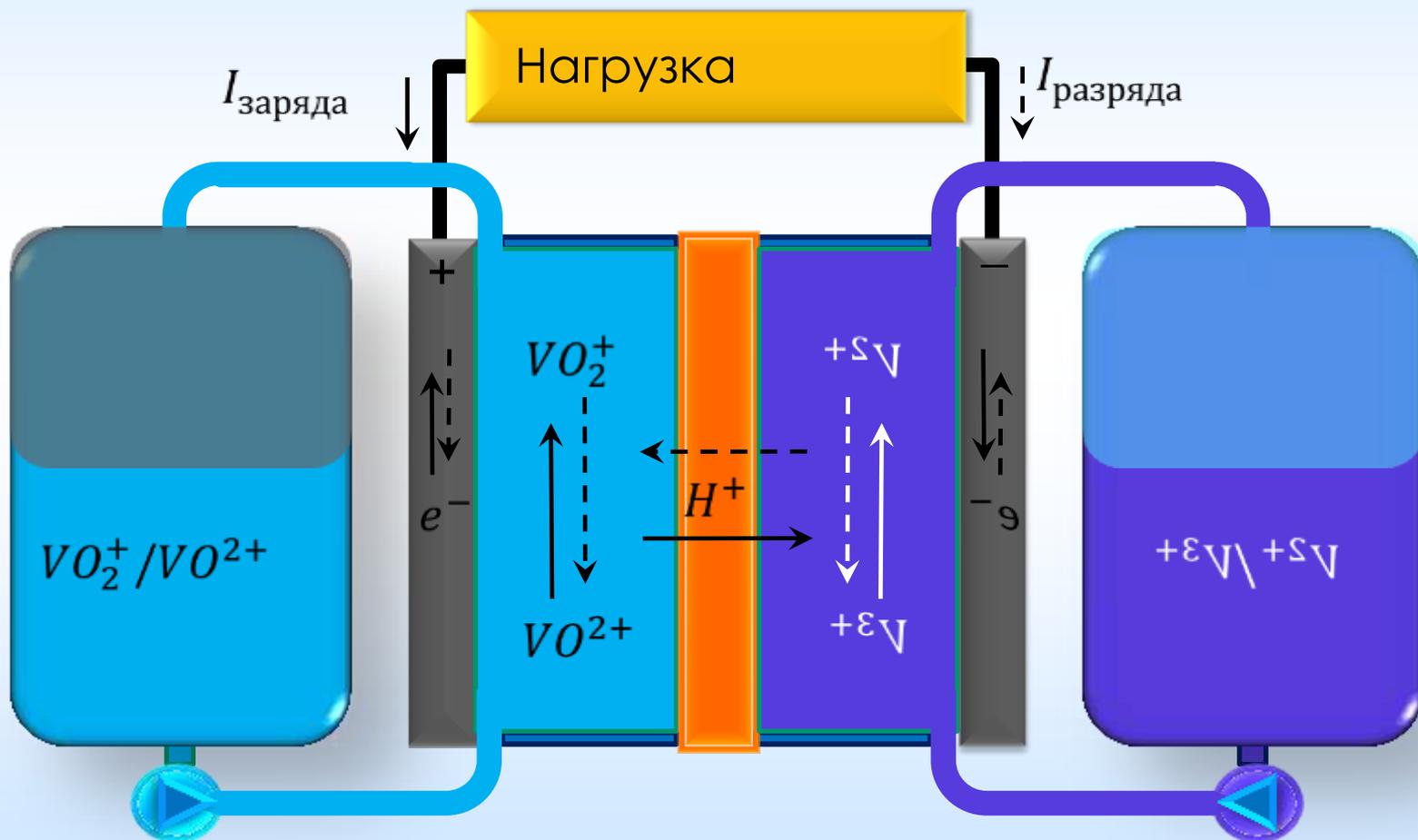


ЭДС элемента определяется изменением свободной энергии в химической реакции окисления водорода

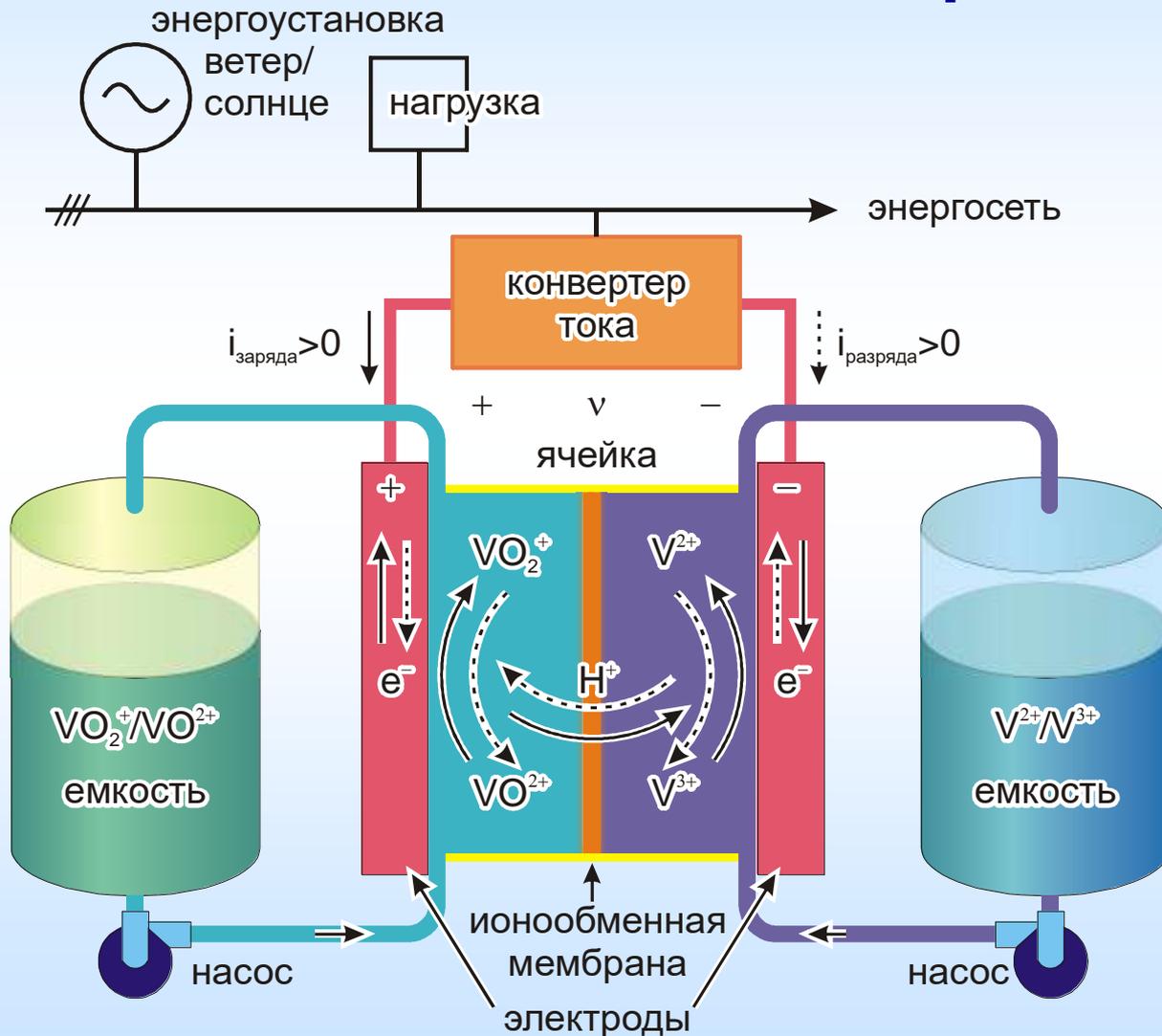
1.23 В при 20° С для  $\text{H}_2/\text{O}_2$ .



# Мембраны для проточных ванадиевых батарей



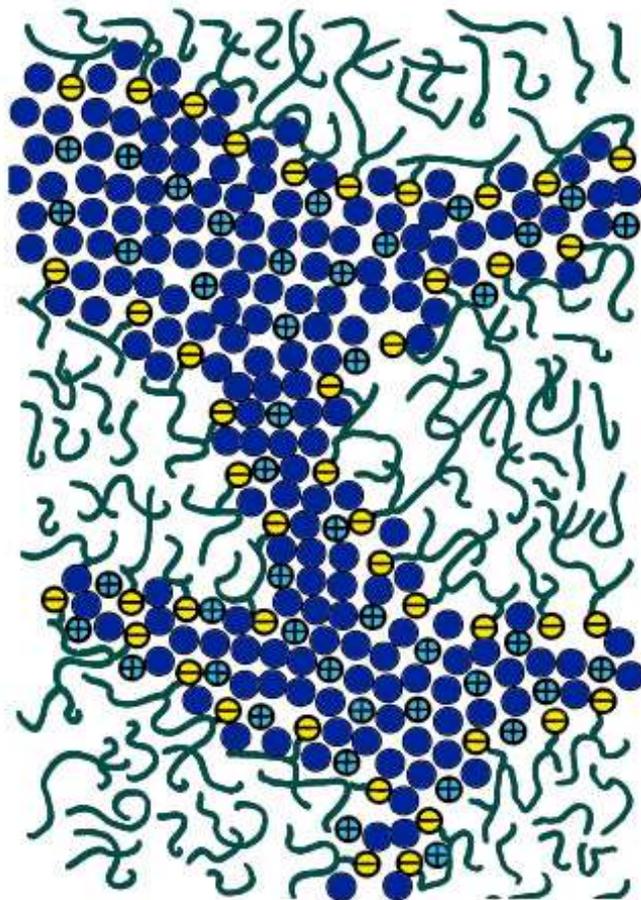
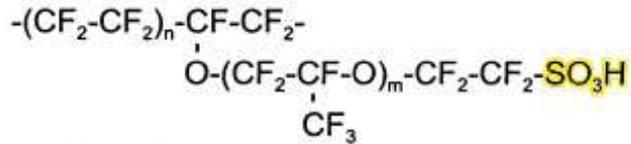
# Мембраны для проточных ванадиевых батарей



# Получение композитных полимерных мембран

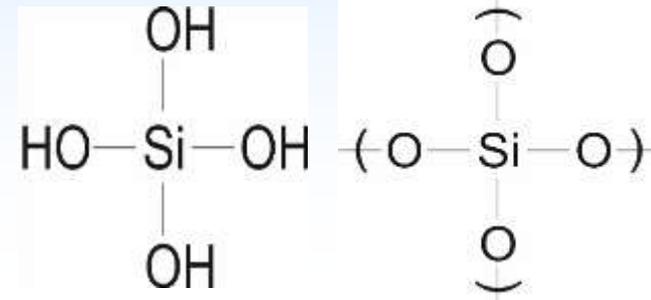
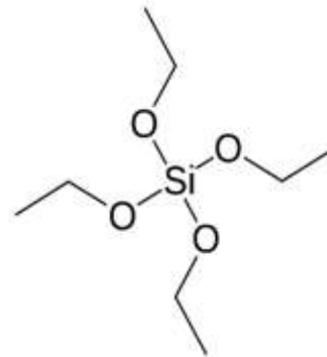
# Модифицировать Нафион для более высоких температур работы

NAFION

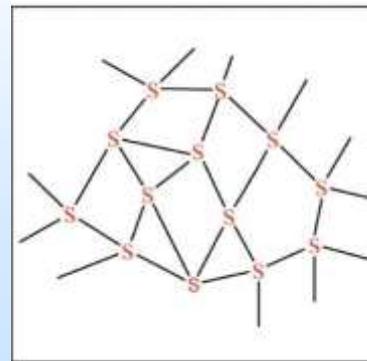


- :  $\text{-SO}_3^-$
- ⊕ : protonic charge carrier
- :  $\text{H}_2\text{O}$

ТЭОС как прекурсор кремнезема

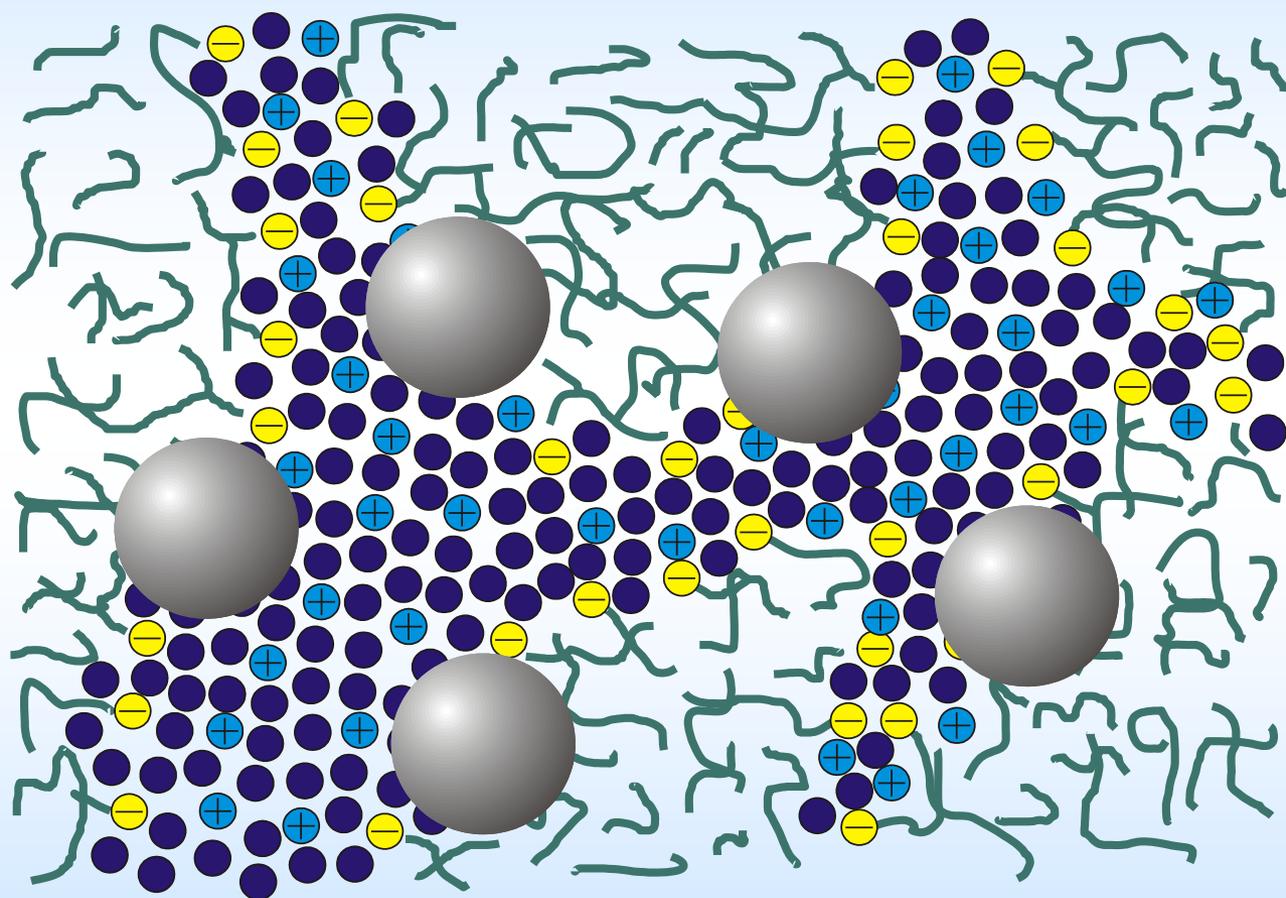


Импregnация,  
гидролиз, конденсация

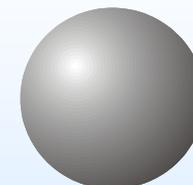


Фиксация  
гидрофильных  
каналов  
сеткой  $\text{SiO}_2$

# Композиты Нафион : включения



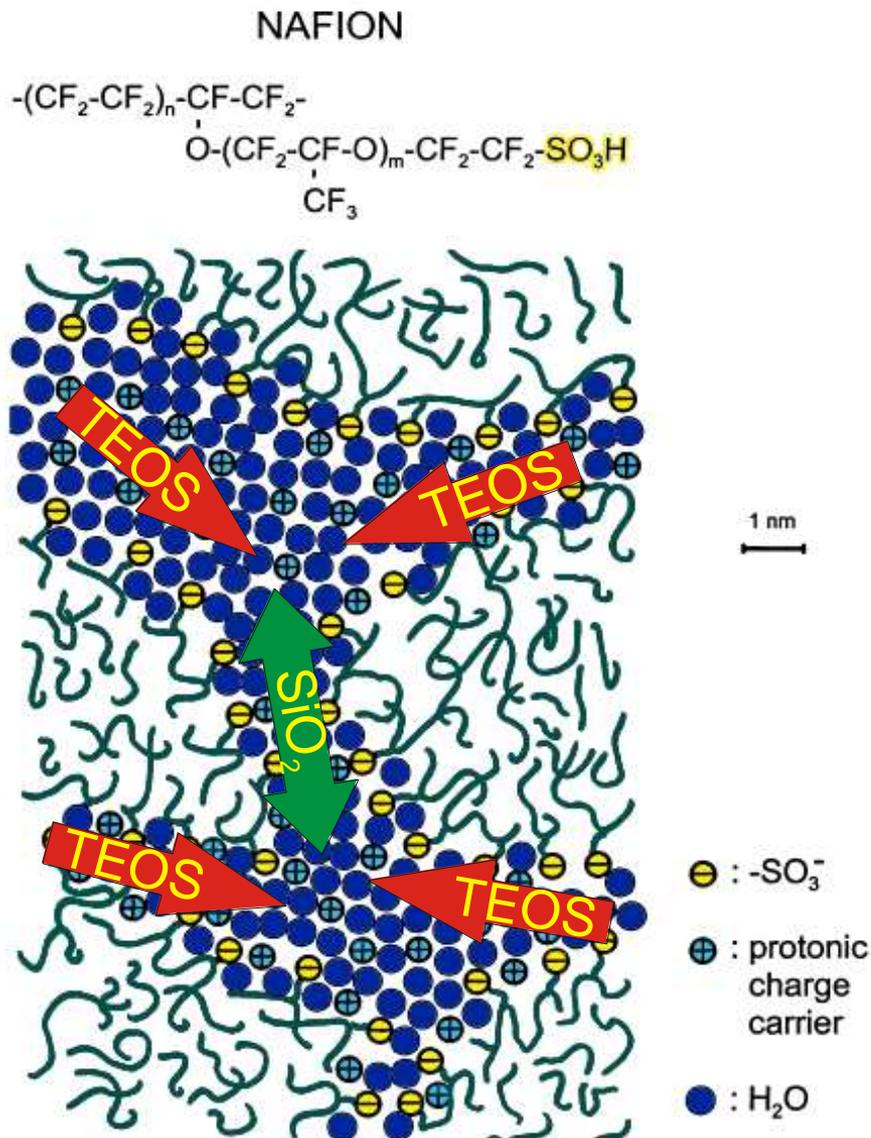
Nafion



nanoparticle

Стабилизация каналов, эффект "мокрого песка"

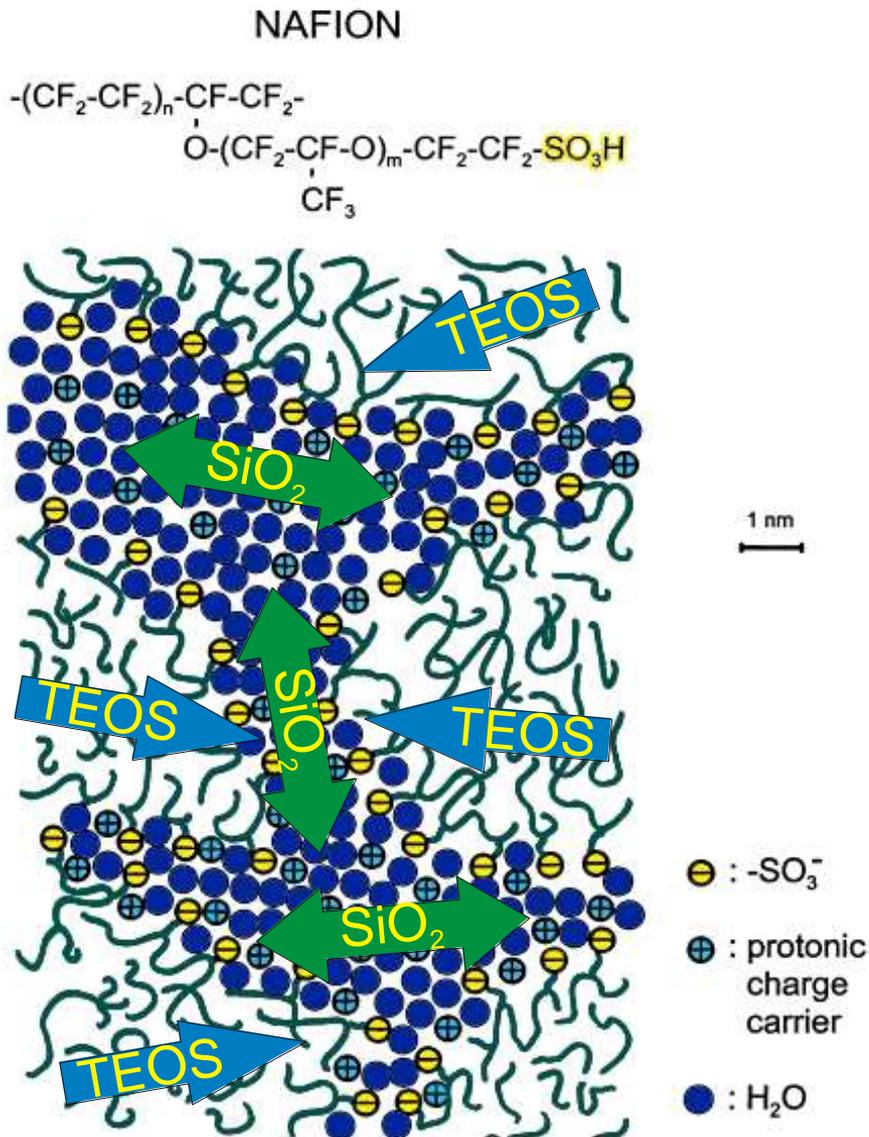
# ТЭОС: Обычный подход



ТЭОС из растворов в  
**полярных водно-  
спиртовых смесях**  
(например, Deng *et al.* //  
*Chem. Mater.* **1995**, 7,  
2259)

Проблема:  
пути поступления  
прекурсора и роста  
фазы  $\text{SiO}_2$   
пространственно  
совпадают

# Подход с использованием СК $\text{CO}_2$

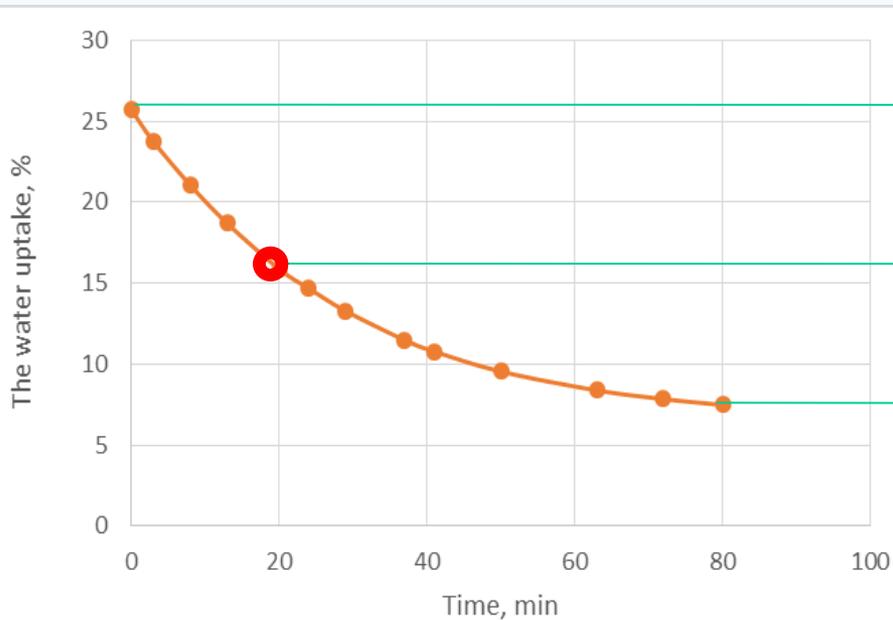


ТЭОС из растворов в **неполярном СК  $\text{CO}_2$**

Решение:  
пути поступления  
прекурсора и роста  
 $\text{SiO}_2$  фазы  
пространственно  
разделены

# Модификация Нафиона кремнеземом в СК CO<sub>2</sub>, необходимость контроля присутствия воды

*необходимо оптимизировать и контролировать начальное количество воды в гидрофильных каналах нафиона*



*25% воды в ионных каналах*

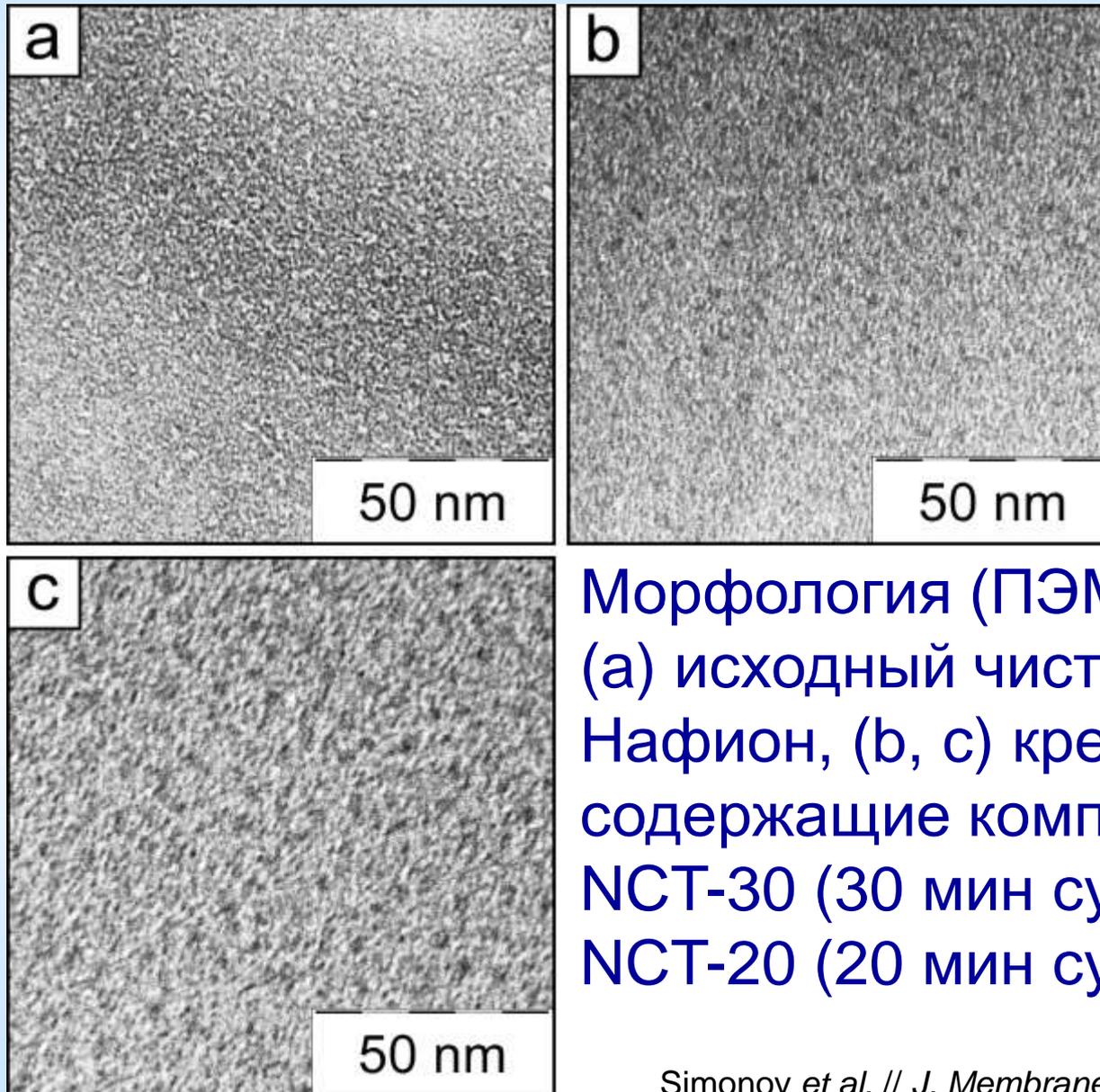
*16% воды в ионных каналах*

*7% воды в ионных каналах*

*потеря воды нафионом с течением времени*

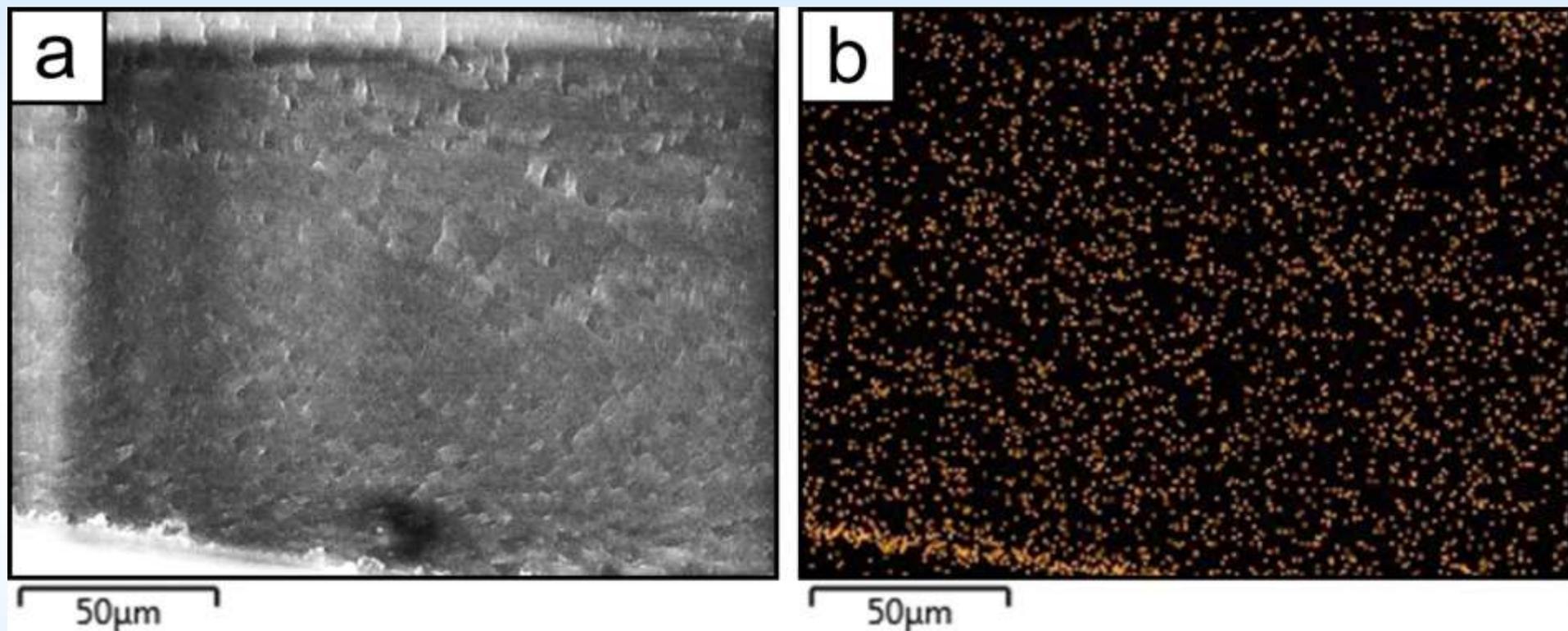
*исходя из диаграммы потерь нафионом воды можно управлять протеканием гидролиза и формированием кремнеземной фазы*

# Композиты Нафион/кремнезем



Морфология (ПЭМ, срезы):  
(a) исходный чистый  
Нафион, (b, c) кремнезем-  
содержащие композиты  
NST-30 (30 мин сушки, b),  
NST-20 (20 мин сушки, c)

# Композиты Нафион/кремнезем



Изображения поверхности скола:

(a) СЭМ, (b) EDX-картирование распределения кремния

# Транспортные свойства композитов Нафион/кремнезем

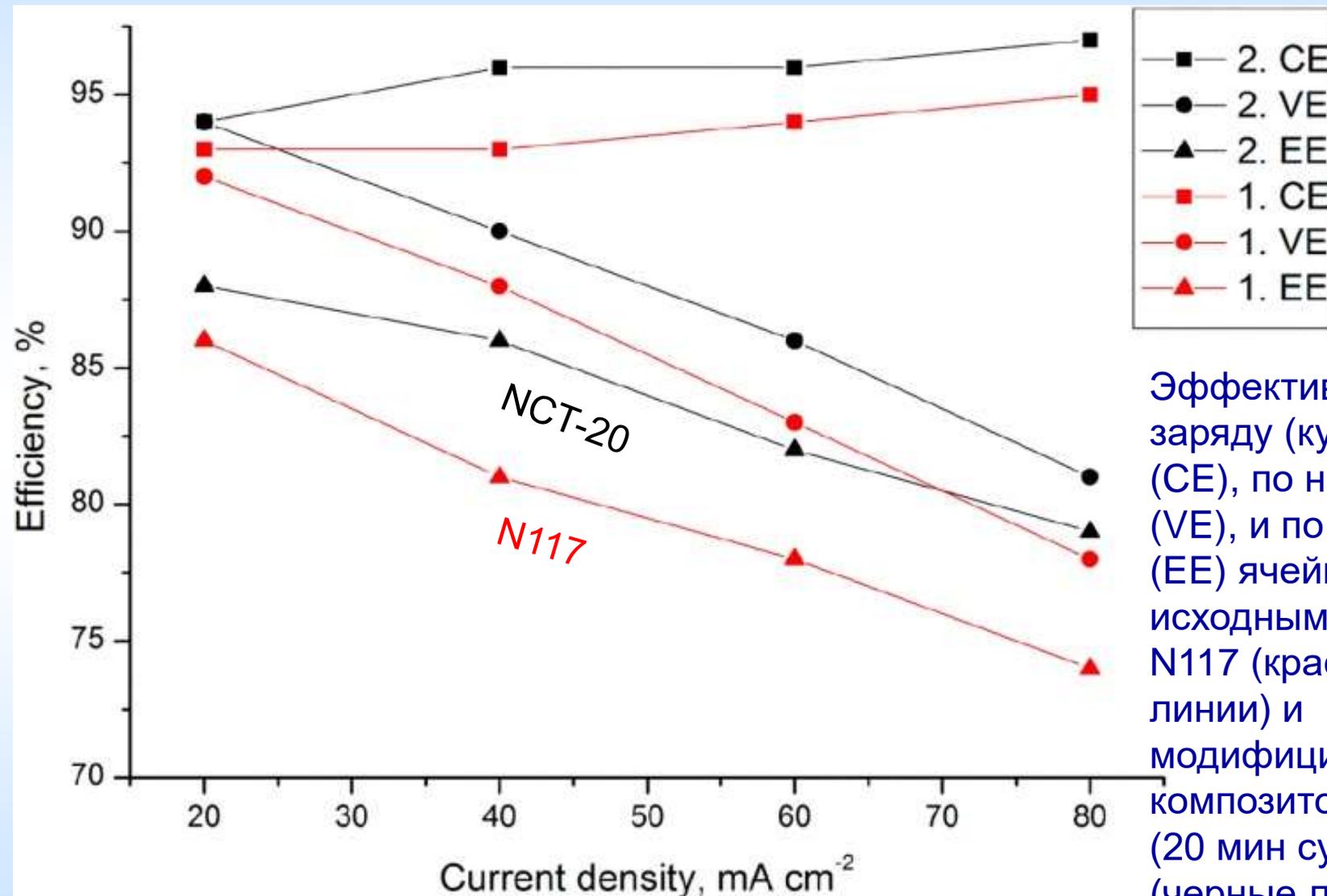
Образцы	Протонная проводимость (T=23 °C RH 95%, мСм/см)	Набухание в воде, при 23 °C, %	Проницаемость по метанолу, при 23 °C, × 10 <sup>-7</sup> см <sup>2</sup> /сек
N117 (исходный)	83 ± 3	26.1 ± 0.4	16 ± 2
NC117 (в чистом CO <sub>2</sub> )	86 ± 3	24.2 ± 0.3	11 ± 2
NS117 (сравнения, по литературной методике)	76 ± 3	29.4 ± 0.5	12 ± 2
NCT-30 (композит, 30 мин сушки)	84 ± 3	24.8 ± 0.3	10 ± 2
NCT-20 (композит, 20 мин сушки)	84 ± 3	25.1 ± 0.3	8 ± 2

# Композиты Нафион/кремнезем



Дилатометрия: исходный образец и композит (20 мин сушки)

# Эффективности проточных батарей



Эффективности: по заряду (кулоновская) (CE), по напряжению (VE), и по энергии (EE) ячейки ВПБ с исходным нафионом N117 (красные линии) и модифицированным композитом NCT-20 (20 мин сушки) (черные линии).

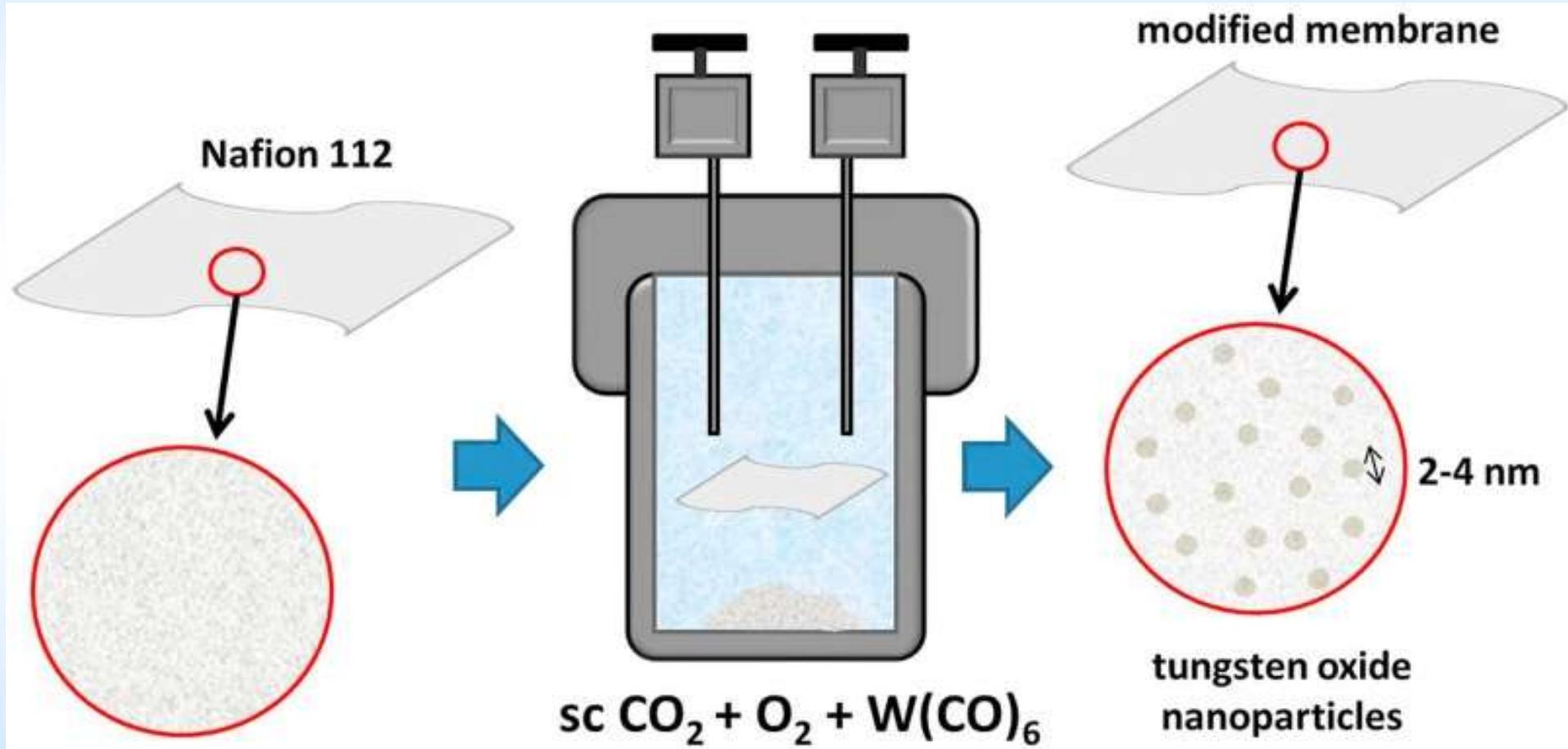
# Модификация нафиона кремнеземом в СК CO<sub>2</sub>, заключения

## Влияние на функциональные свойства мембраны

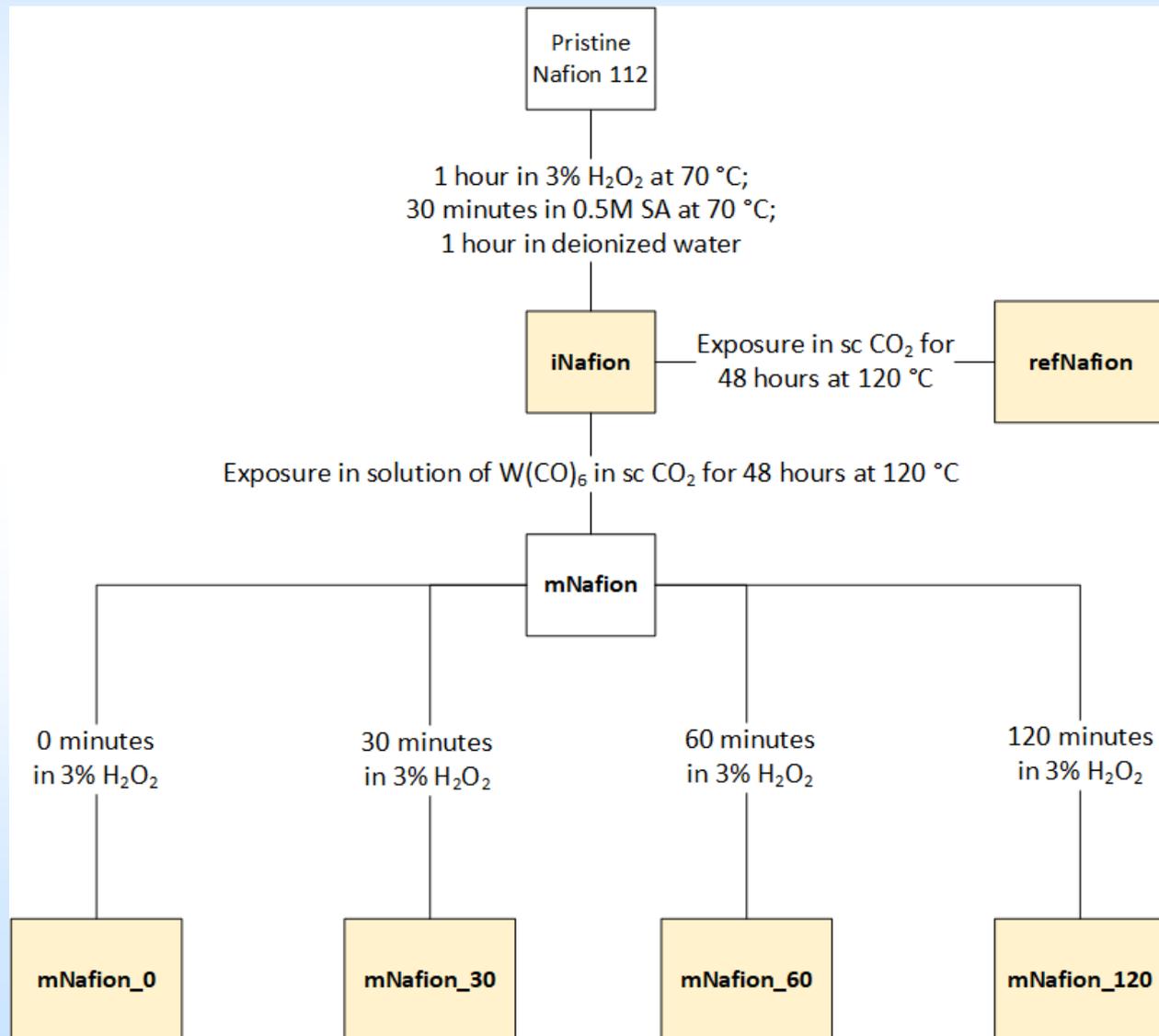
- 1) Протонная проводимость не ухудшается;
- 2) Проницаемость по метанолу снижается;
- 3) Стабильность мембраны (реагент Фентона) улучшается;
- 4) Способность удерживать воду улучшается;
- 5) Проницаемость по катионам ванадия снижается;
- 6) Эффективность работы в проточных батареях улучшается.

Количество воды в мембране существенно влияет на процесс формирования кремнеземной сетки.  
Необходимо контролировать!

# Композиты Нафион с $WO_x$

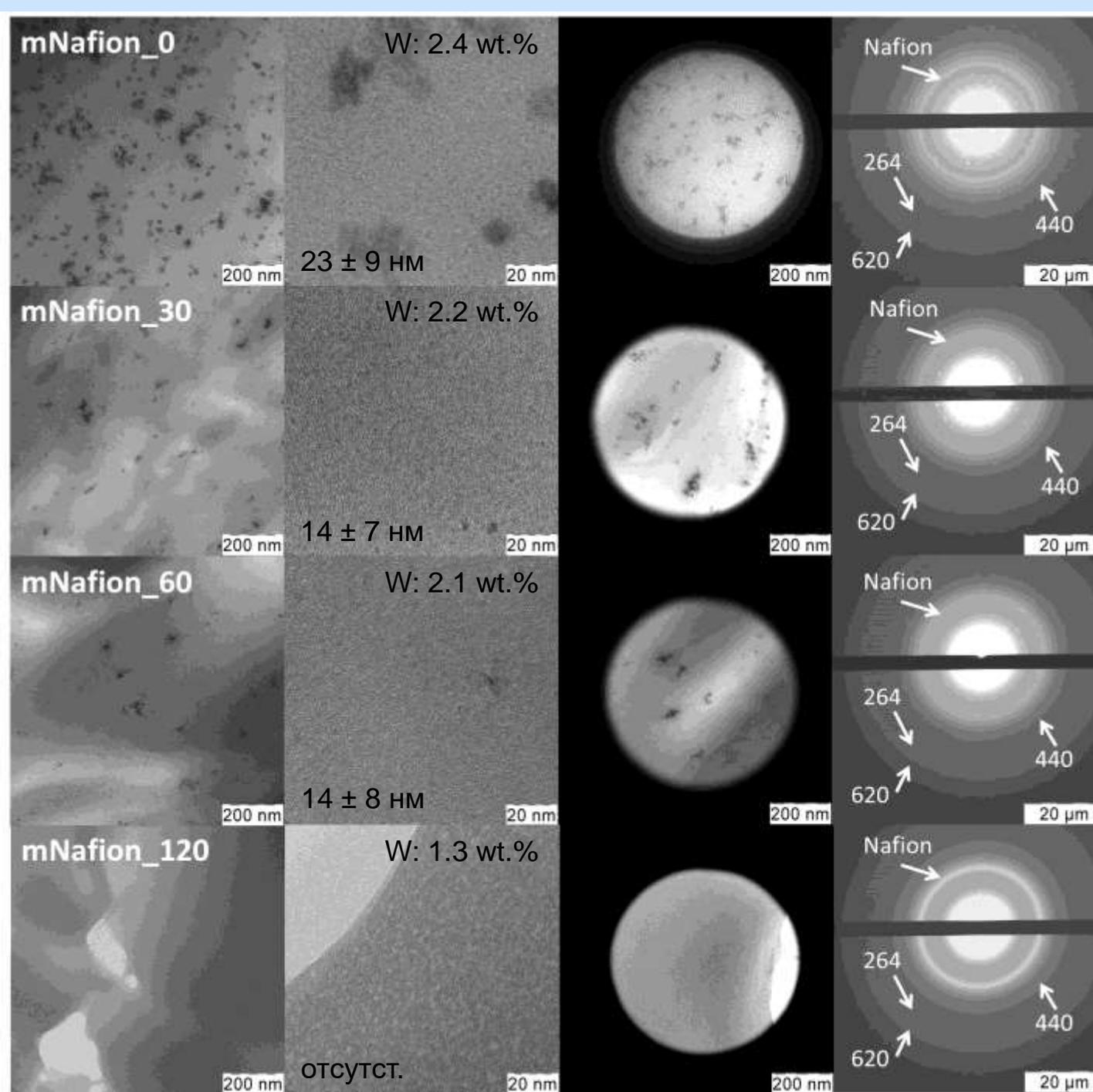


# Схема приготовления мембран для тестирования

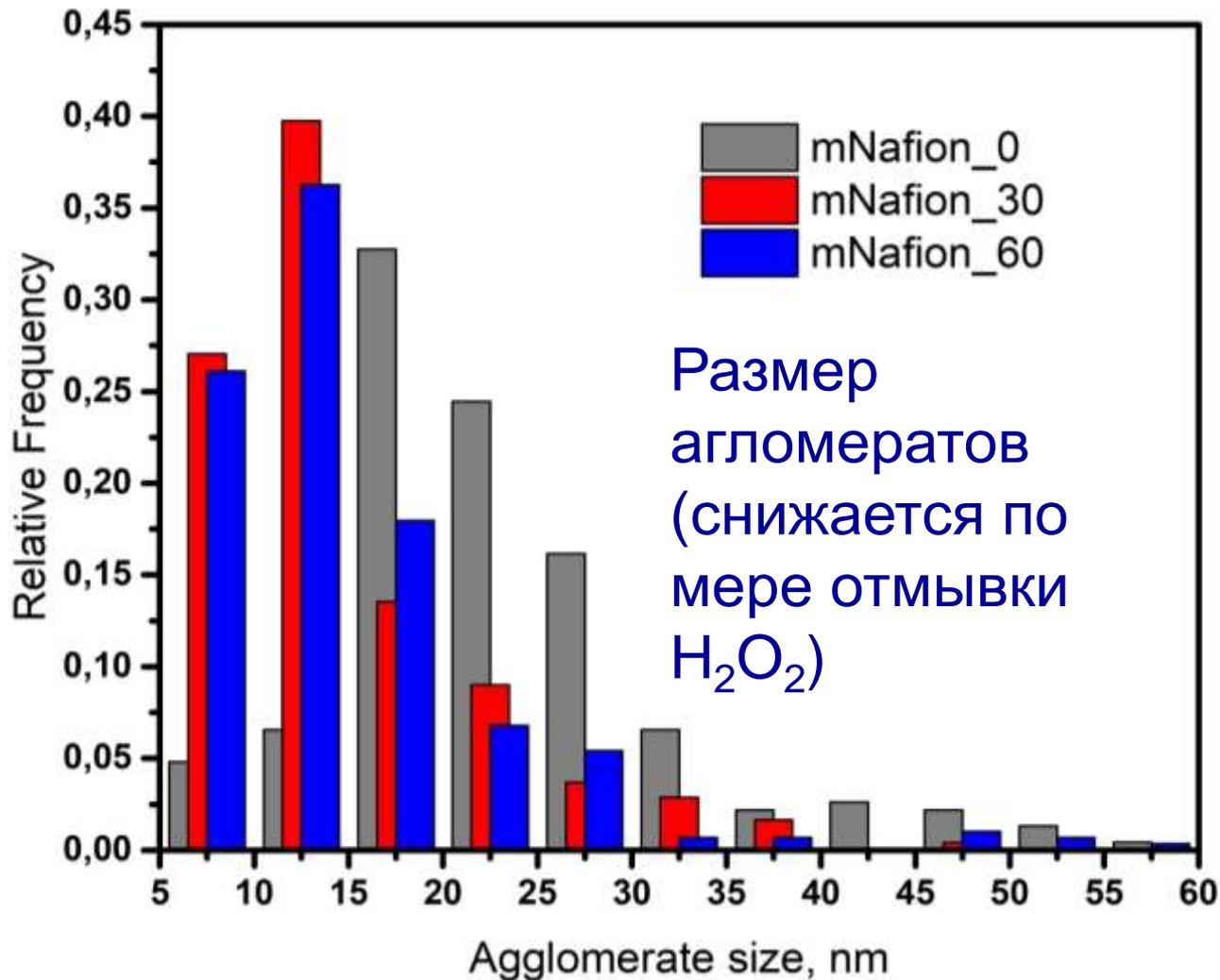


# Композиты Нафцион с $WO_x$

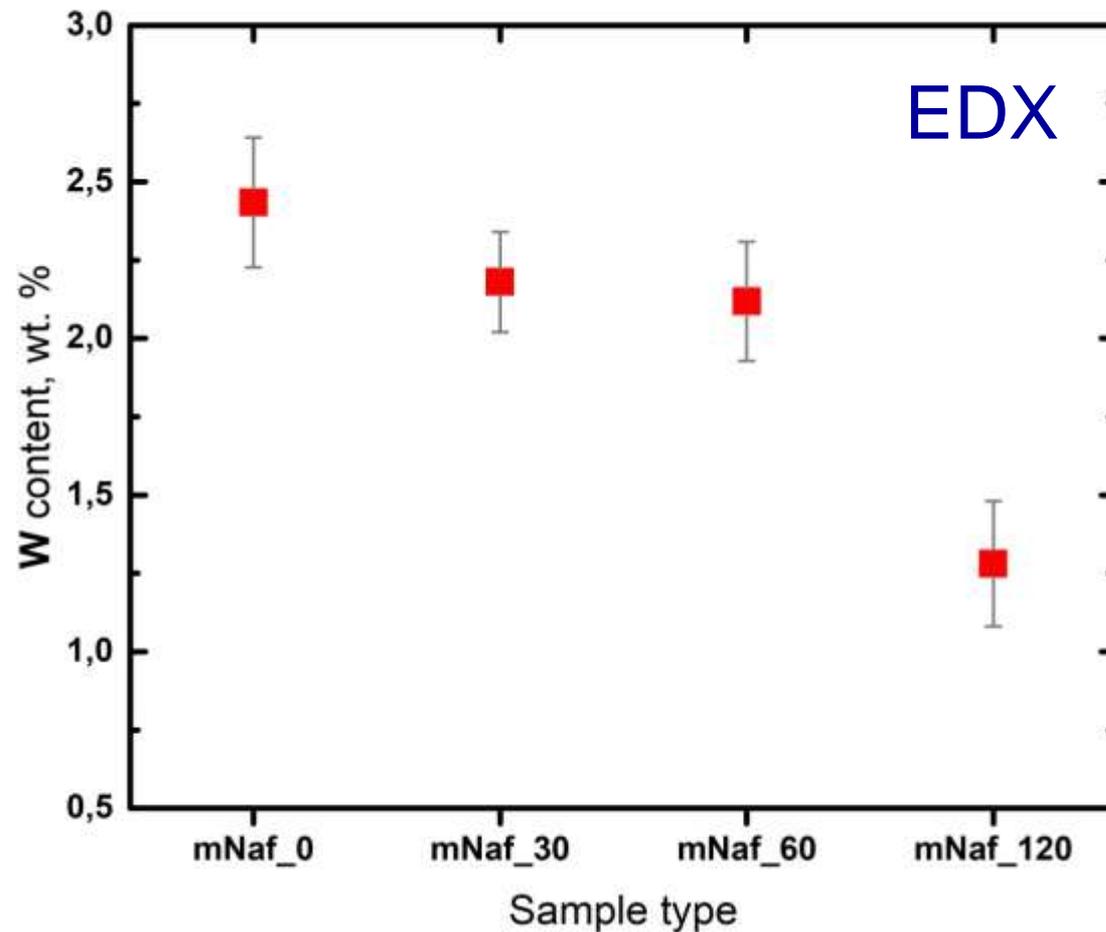
Результаты  
ПЭМ и  
дифракции  
электронов



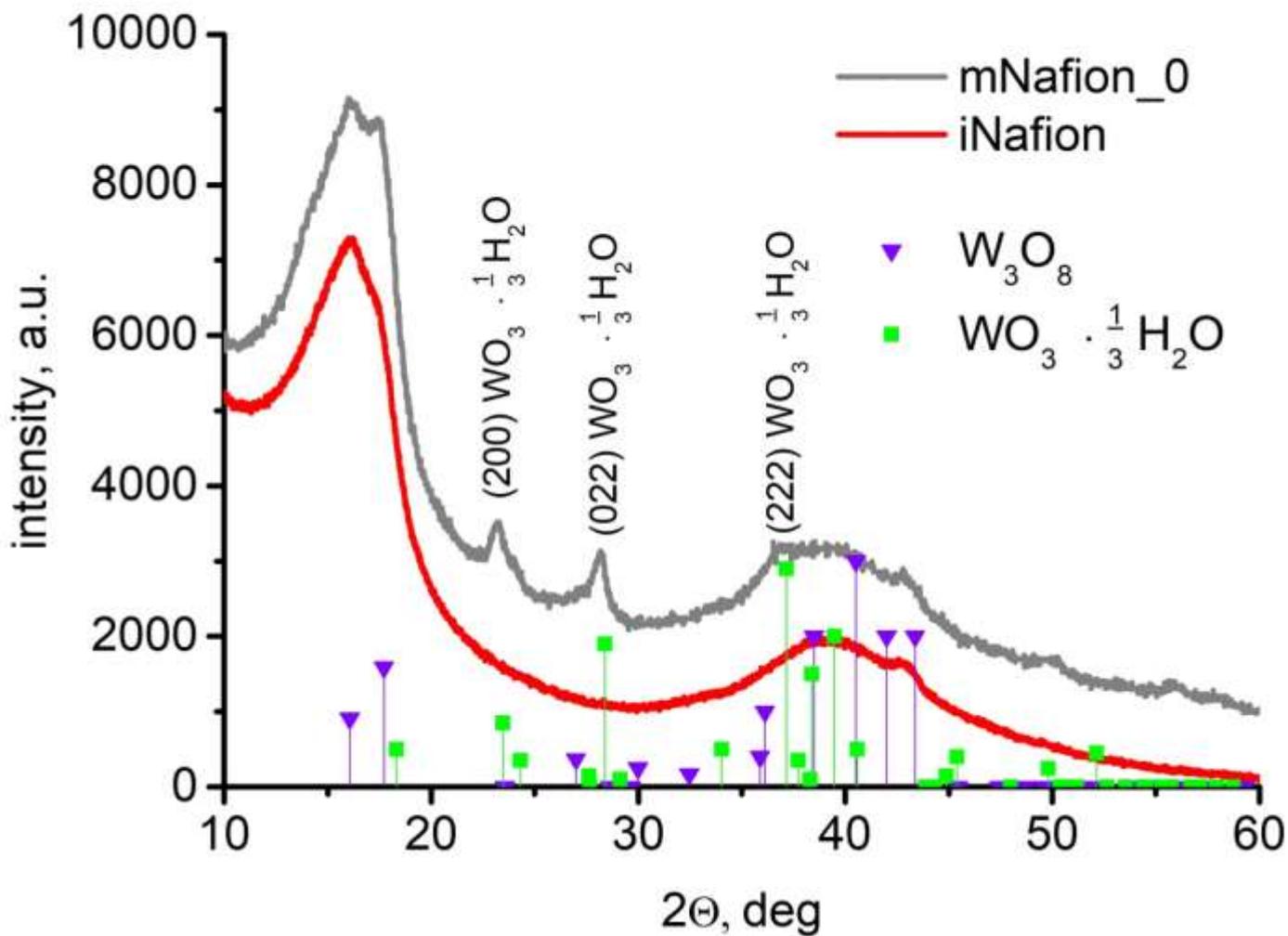
# Композиты Нафцион с $WO_x$



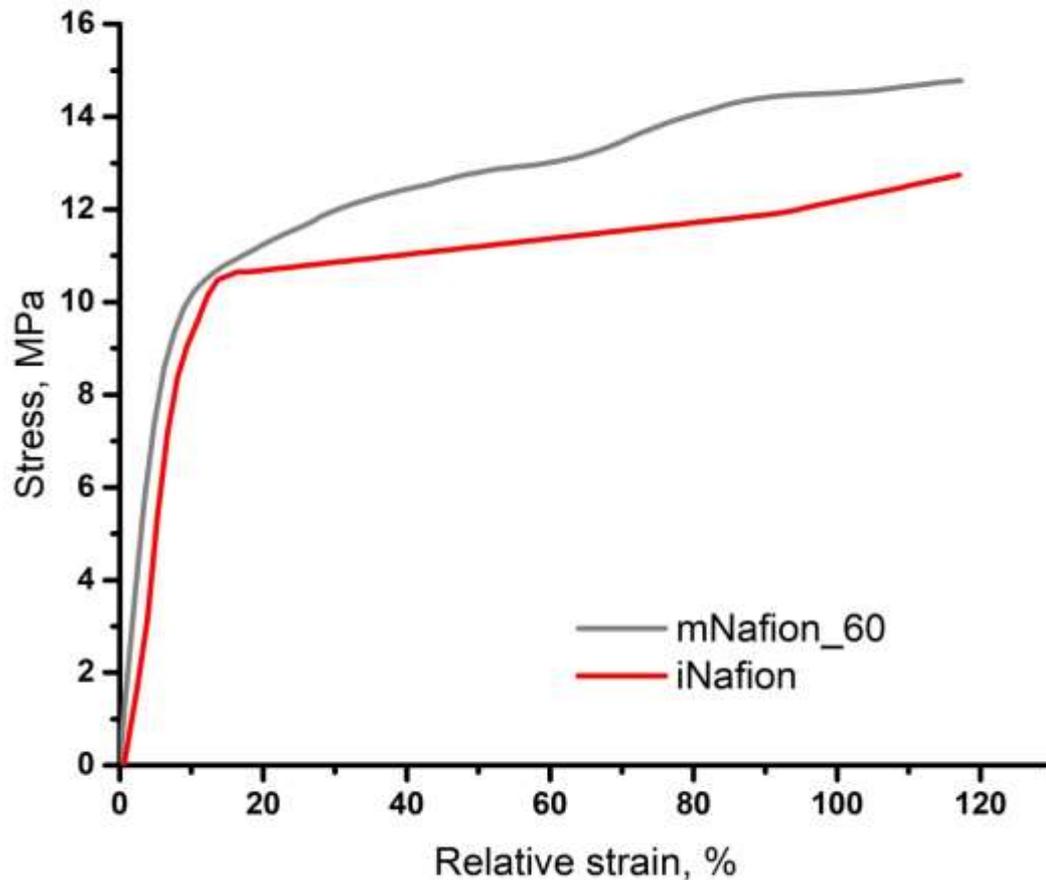
# Содержание W в Нафине



# Рентгенодифракционный анализ



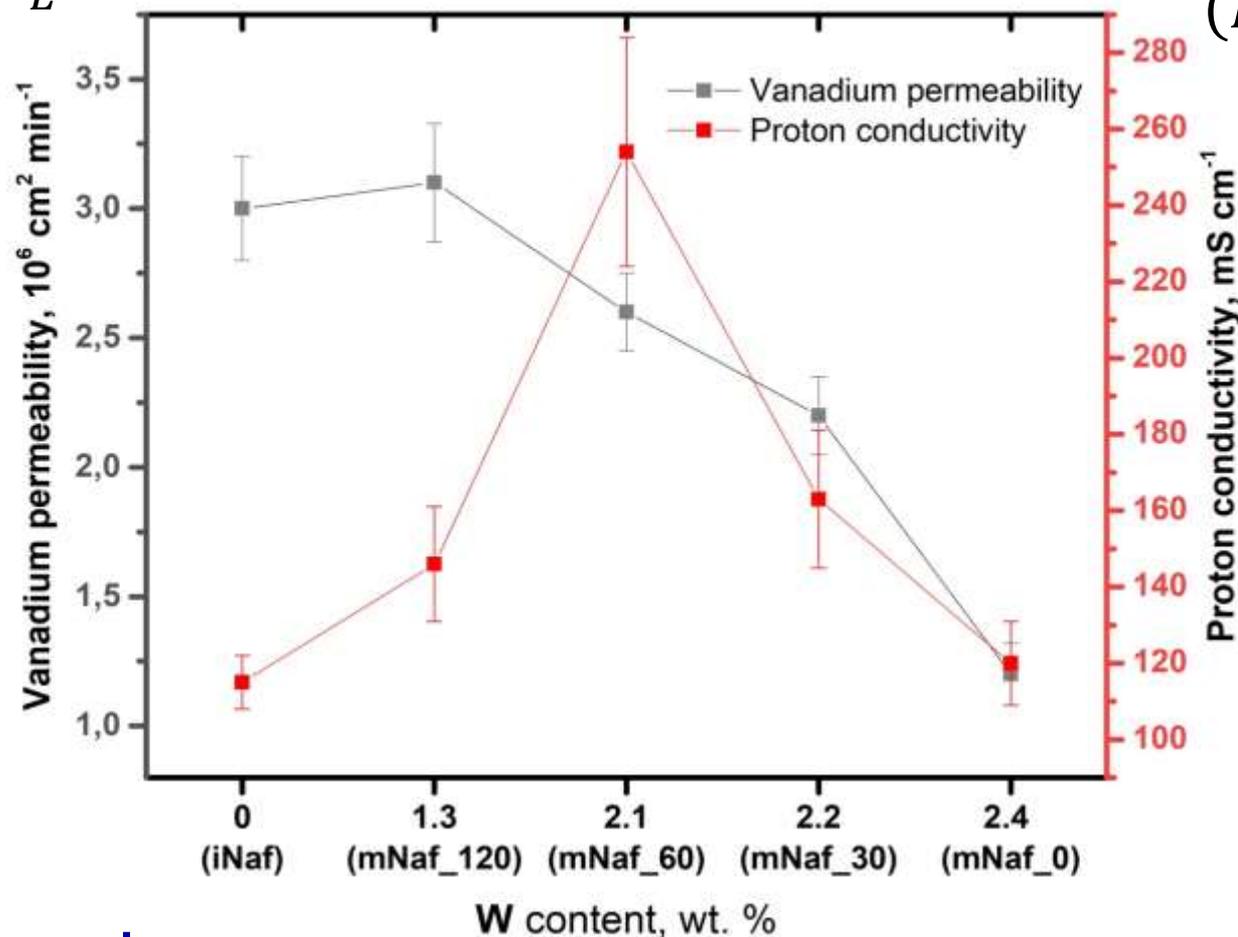
# Механические свойства КОМПОЗИТОВ $WO_x$ /Nafion



# Проницаемость по V-ионам и протонная проводимость

$$C_R(t) = \frac{SP}{V\delta} C_L t$$

$$\sigma = \frac{\delta}{(R_1 - R_2) \times S}$$



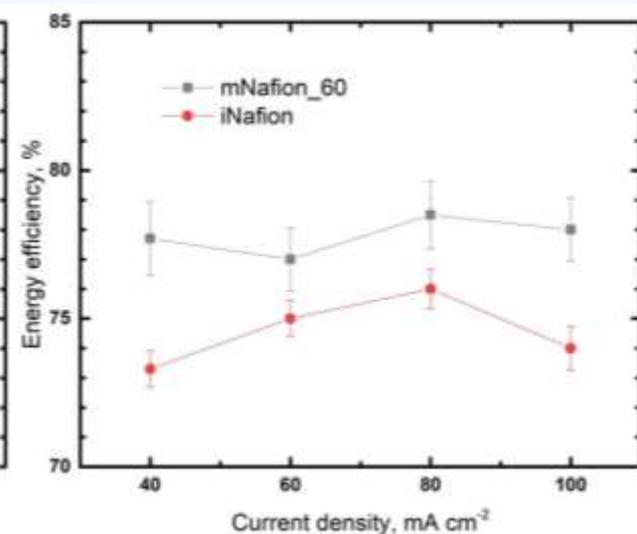
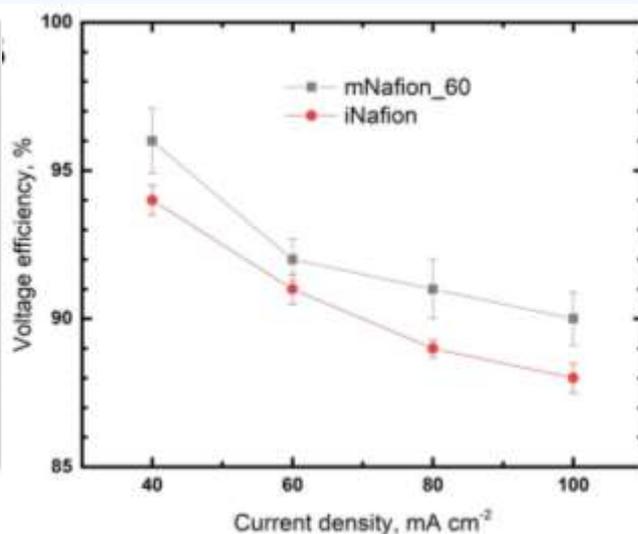
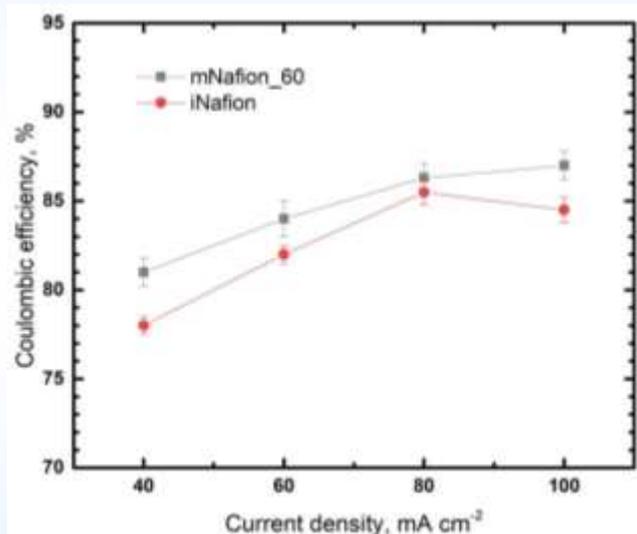
селективность!

# Эффективности проточных батарей

по заряду

по напряжению

по энергии



$$CE = \frac{\tau_d}{\tau_c}$$

$$VE = \frac{E_d}{E_c}$$

$$EE = VE \times CE$$

# Ресурсные испытания

