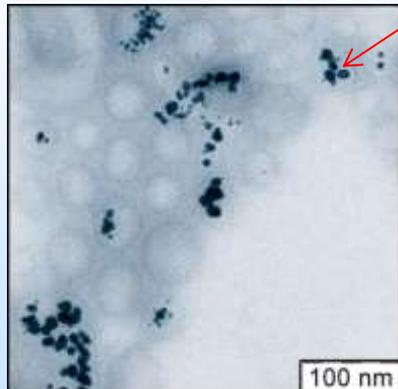
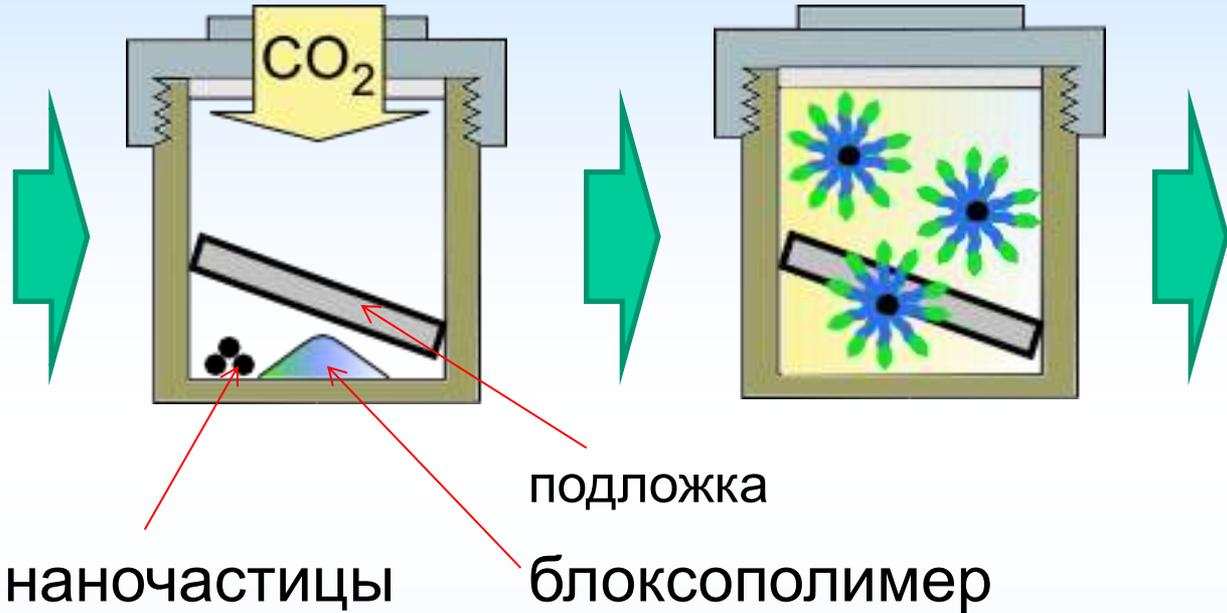


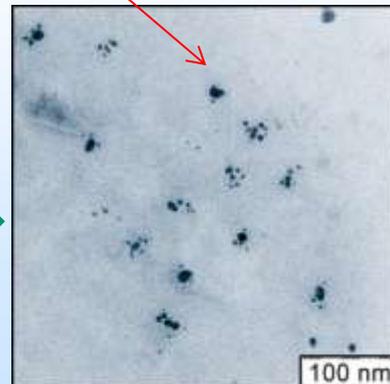
Пространственно
регулярное осаждение на
подложку

Наноструктурирование: самоорганизация частиц катализатора со фторполимерным окружением при осаждении из СК CO_2

проблема: низкая доступность частиц катализатора для газовых реагентов в ТЭ;
решение: стабилизация частиц катализатора в самоорганизованных мицеллах фторированного блоксополимера (фторполимеры проницаемы для O_2)

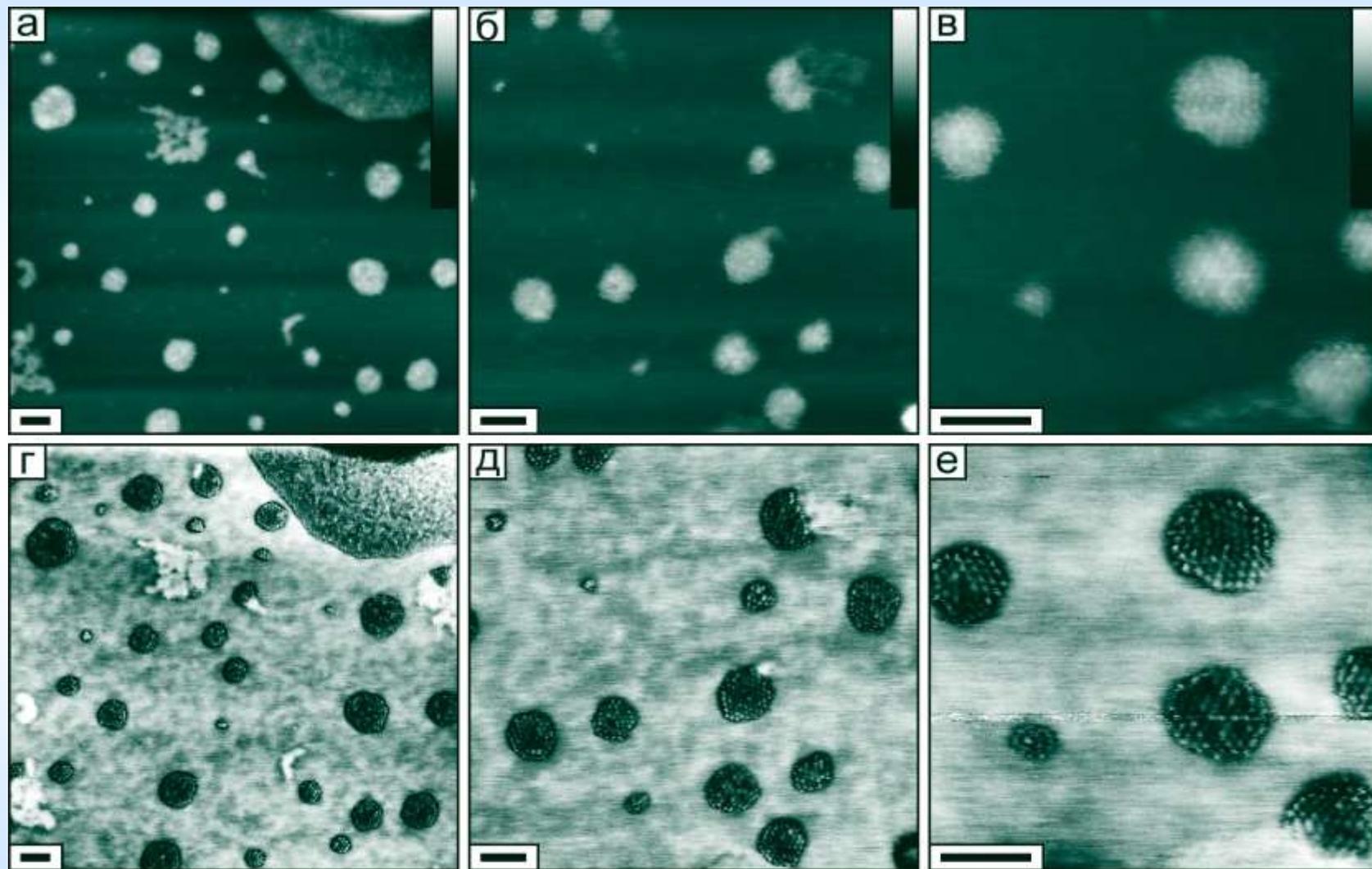


ОТЖИГ



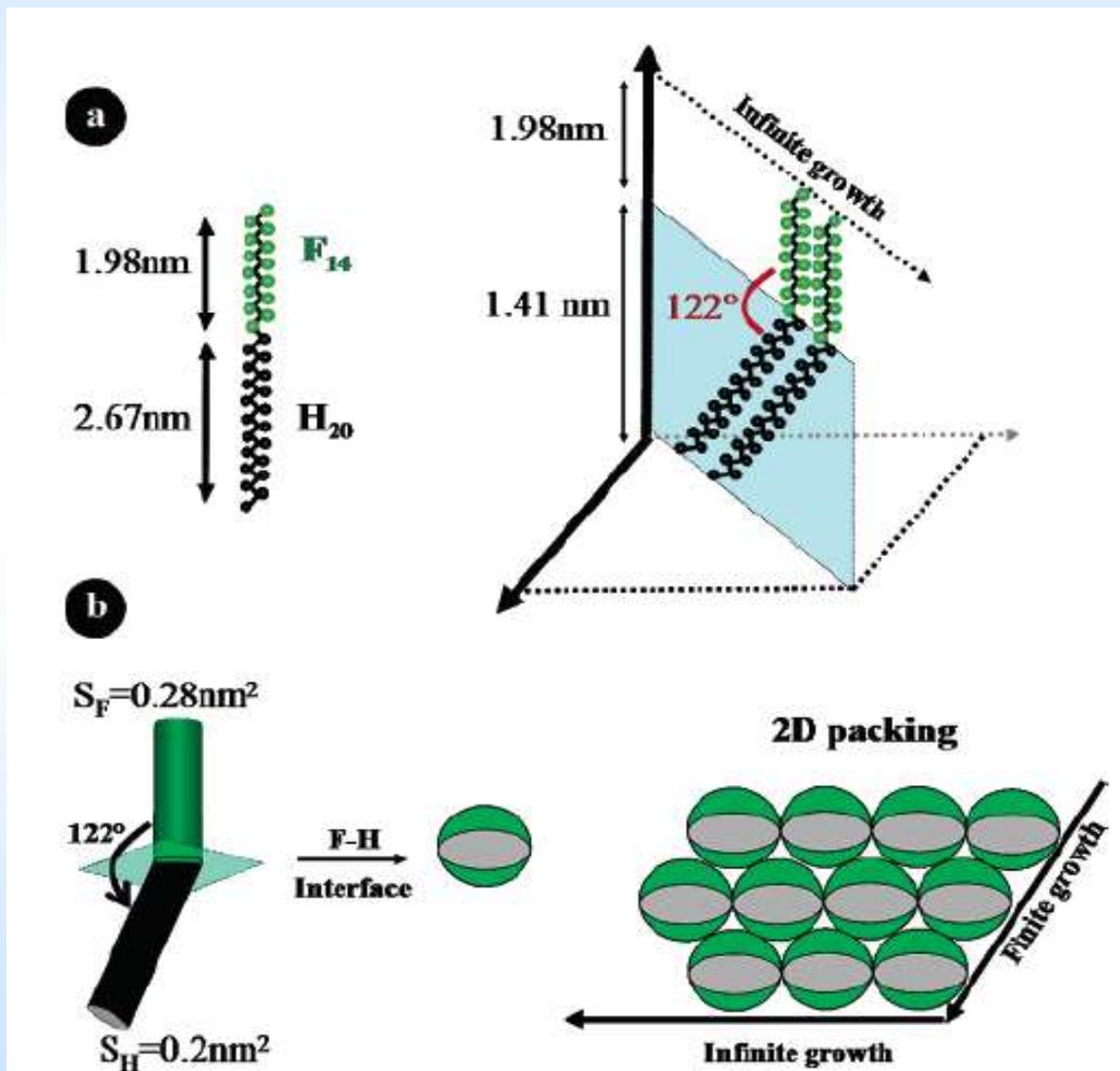
Новые каталитические материалы для ТЭ и т.п.

Молекулярная упаковка дендримеров



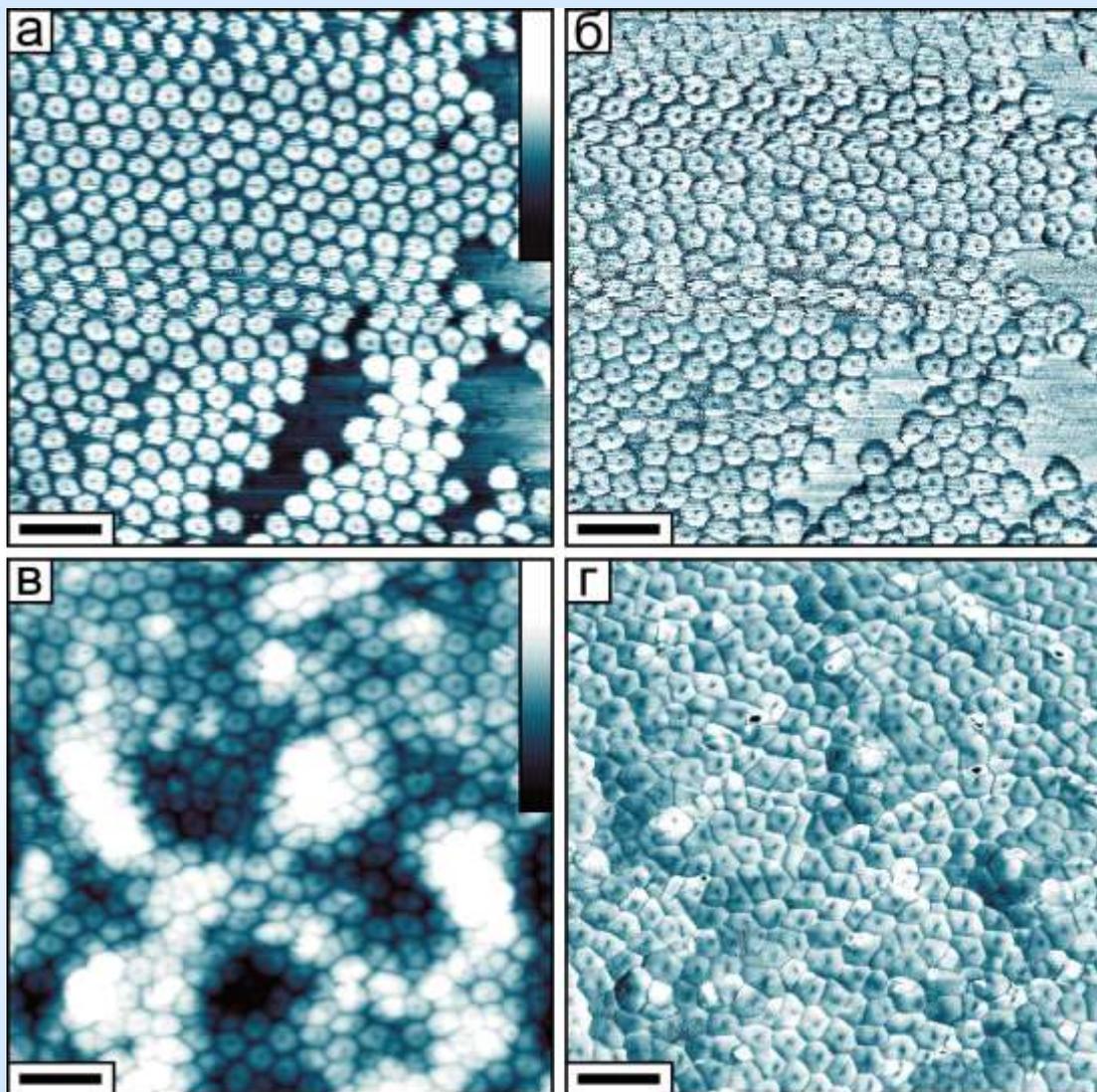
Фторуглеводородные (по поверхности) дендримеры (группа акад. А.М. Музафарова), **осаждение из ск CO₂**, масштабная линия 50 нм, шкала высот 10 нм
Шумилкина и др. // *Высокомолек. соед. А* 2006, 48, 2102

Самоорганизация F_nH_m молекул



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

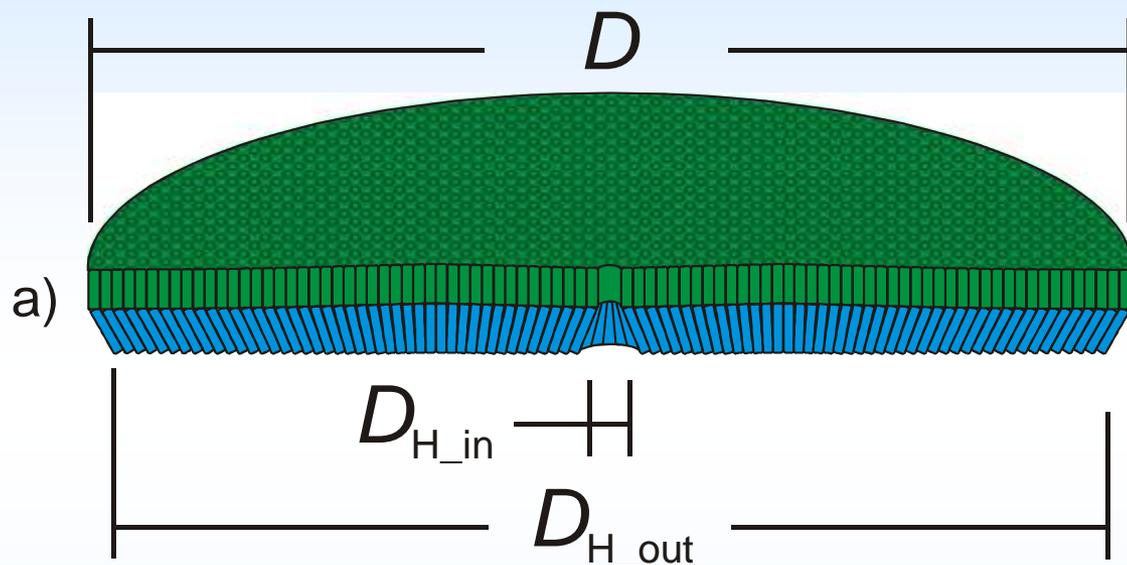
Самоорганизация F_nH_m молекул



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

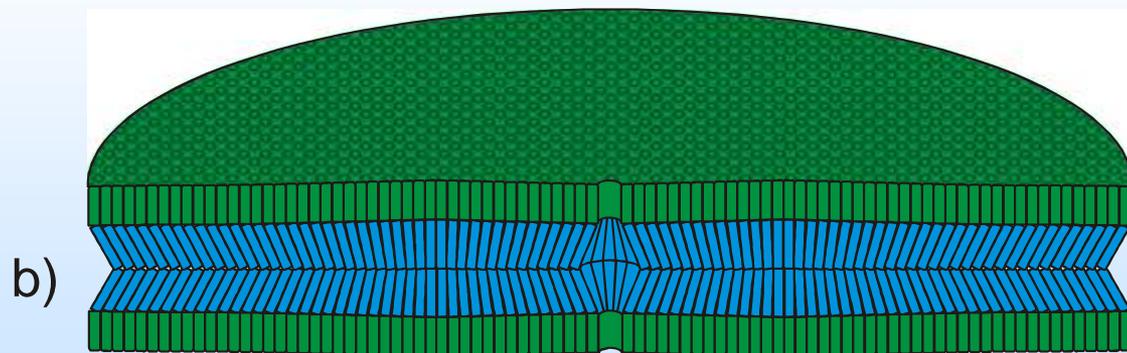
$F_{14}H_{18}$, слюда (а, б), графит (с,д), осаждение из раствора в сверхкритическом CO_2 ,
масштабная линия: 150 нм, шкала высот: 10 нм (а), 20 нм (с)

Самоорганизация F_nH_m молекул: принцип плотной упаковки

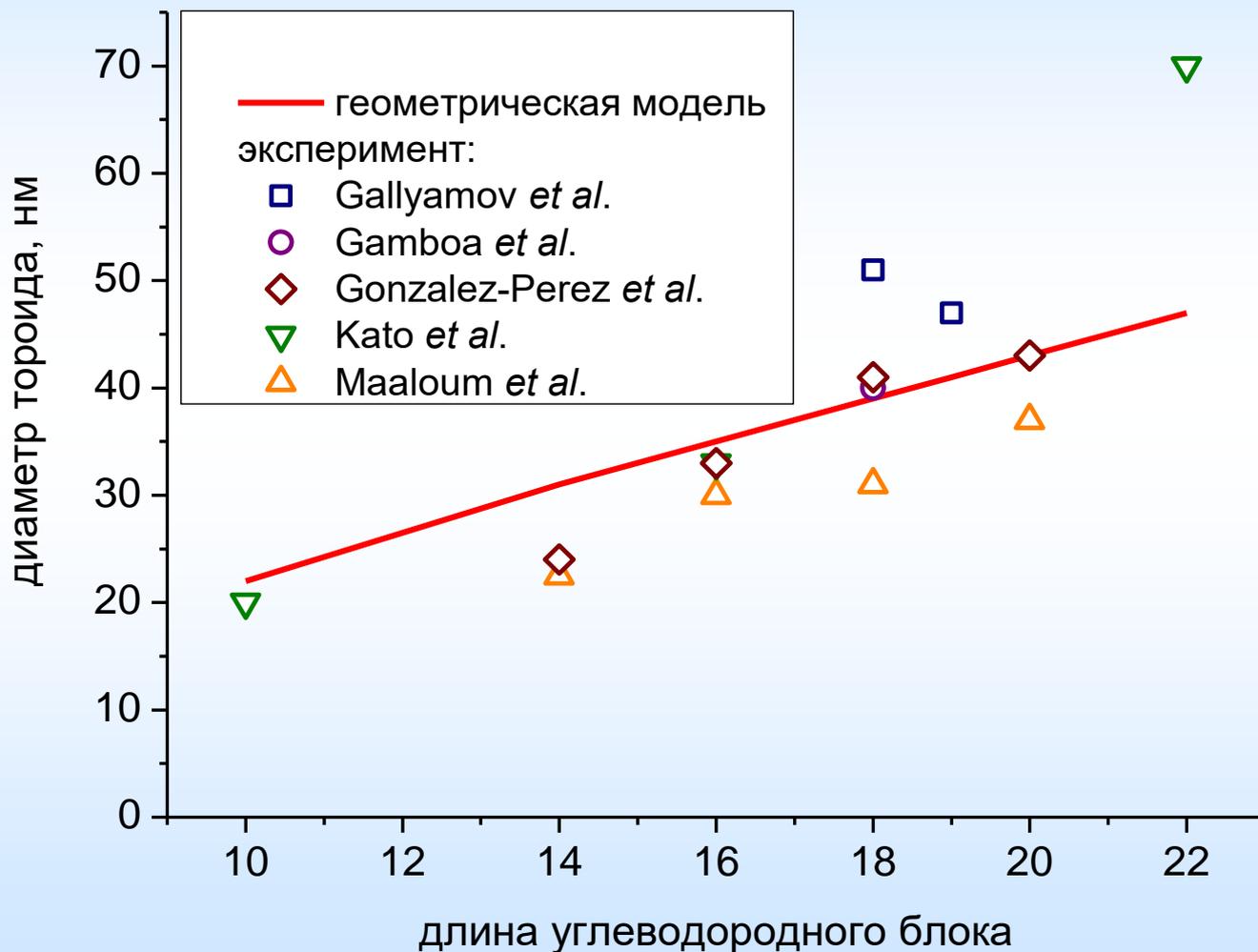


$$D = \frac{4l_H}{1 - \frac{S_H}{S_F}}$$

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

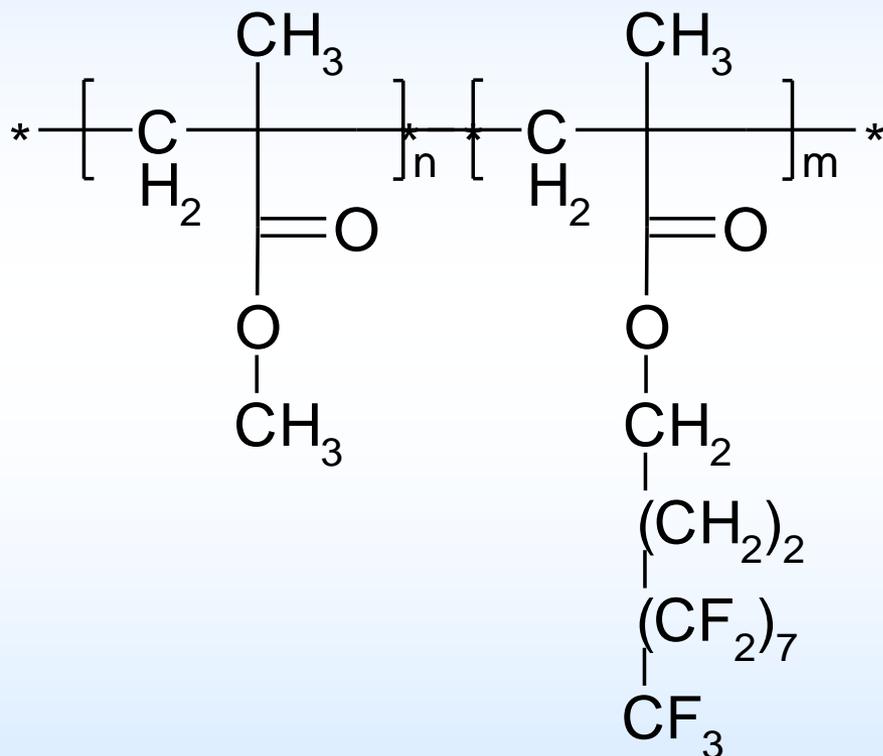
Maaloum *et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41(22), 4331-4334

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.)

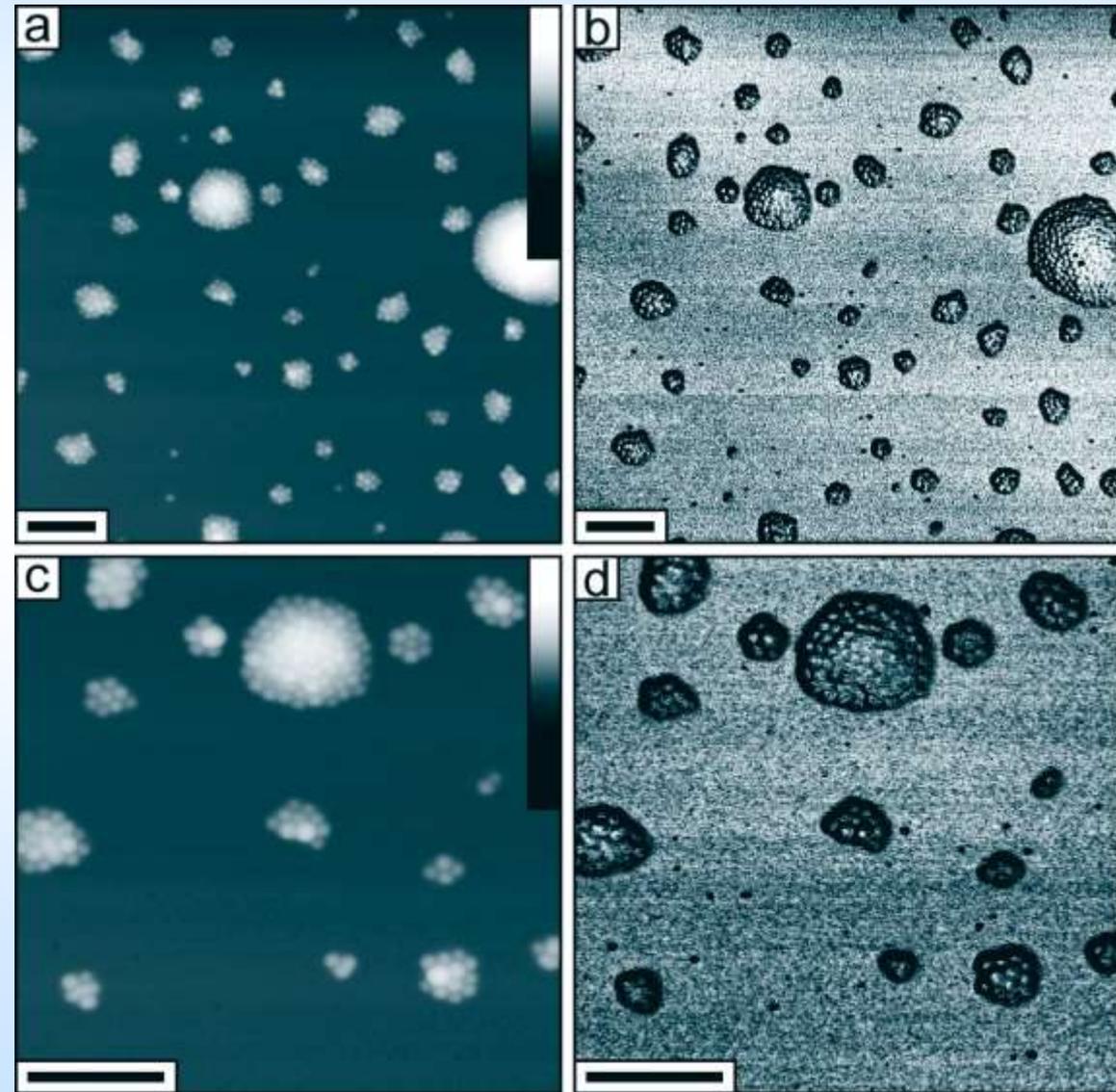
PMMA/PsfMA (mol) : 73 / 27, $M_n = 26\,200$, $M_w = 28\,900$

Результаты ССМ: самоорганизация

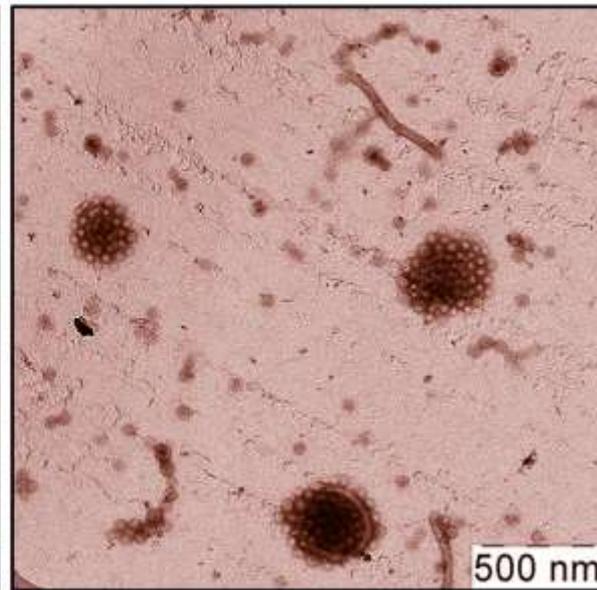
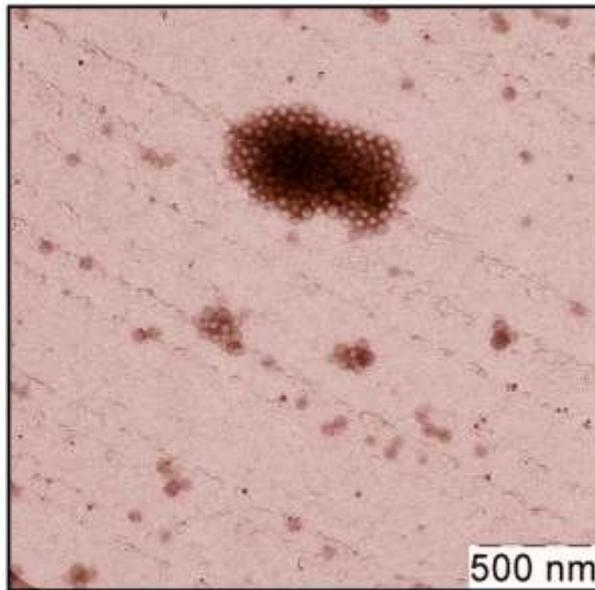
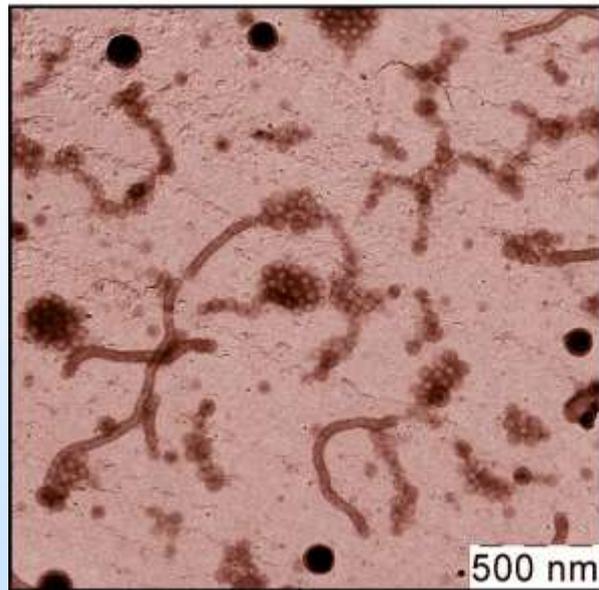
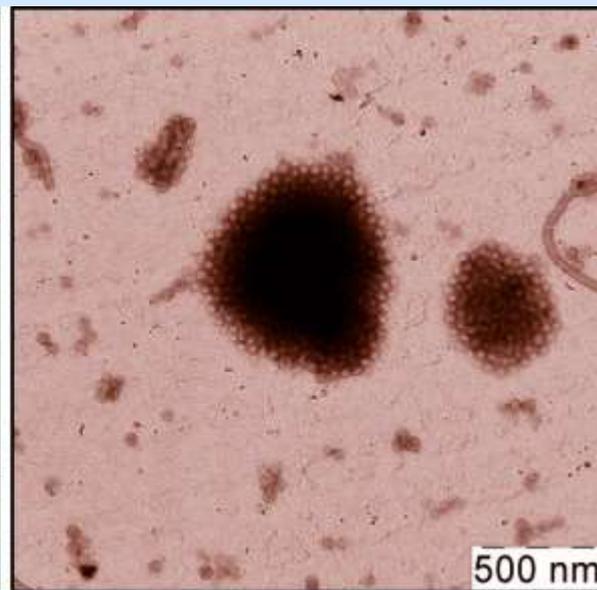
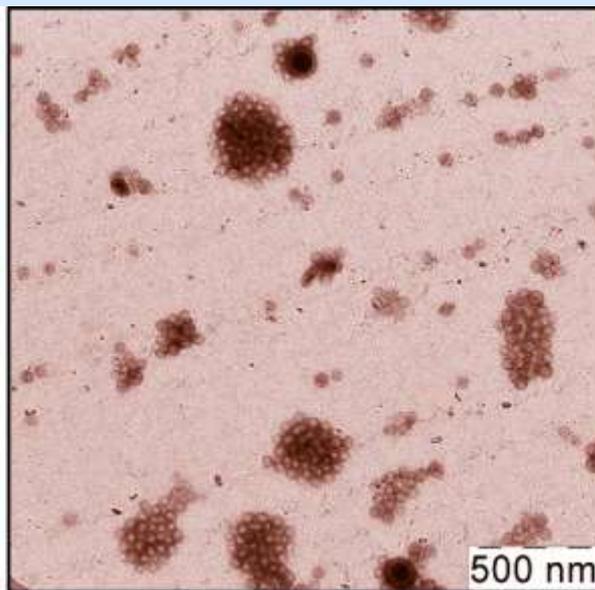
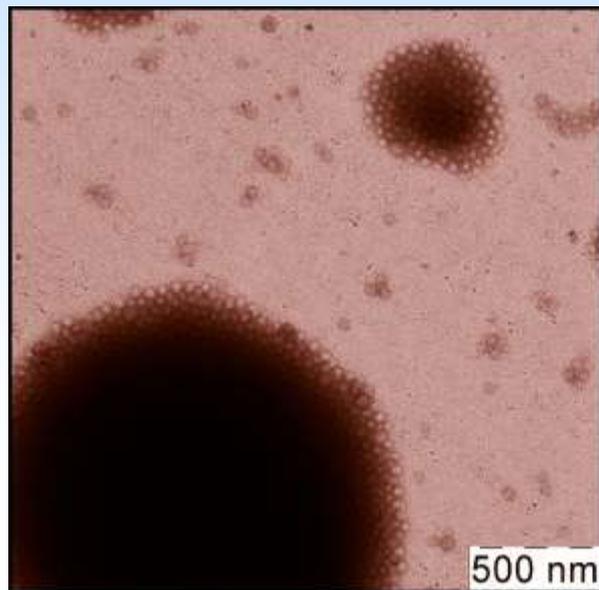
$\text{XF}_n\text{H}_m\text{Y}$ -блоксополимеров

*Медленная
декомпрессия*

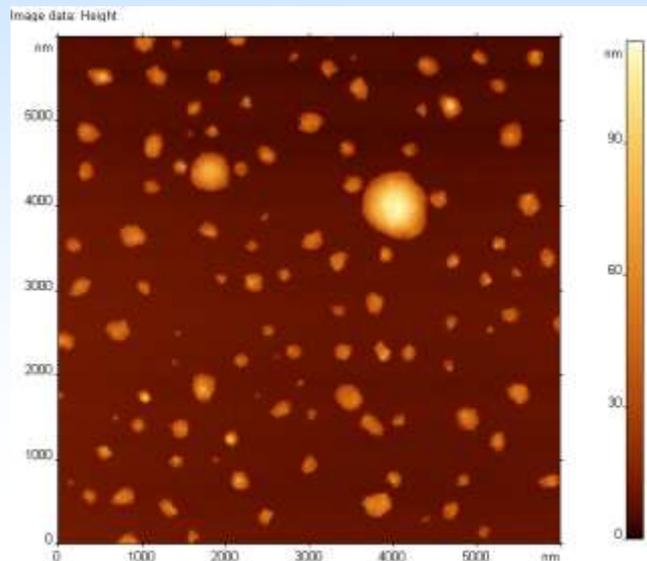
Мицеллы $\text{XF}_n\text{H}_m\text{Y}$ на
слюде, осаждение из
растворов в СК CO_2 ,
Размер кадра : $4 \times 4 \text{ мкм}^2$
(a, b), $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ (c, d),
черта: 500 нм, высоты:
250 нм



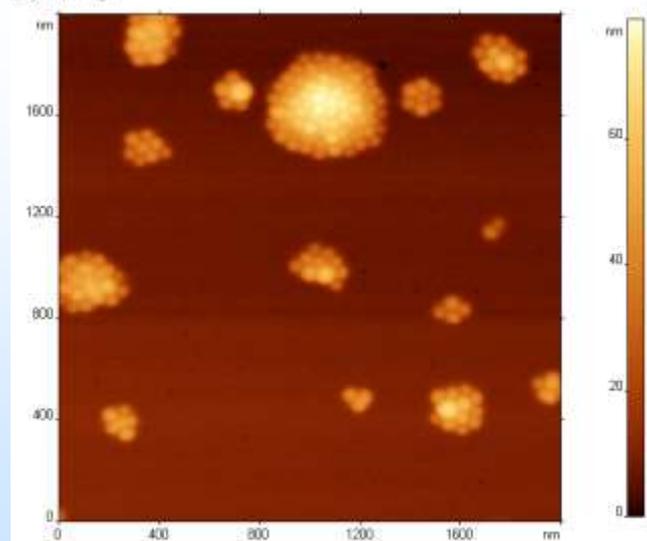
ПЭМ: XF_nH_mY -блоксополимеры



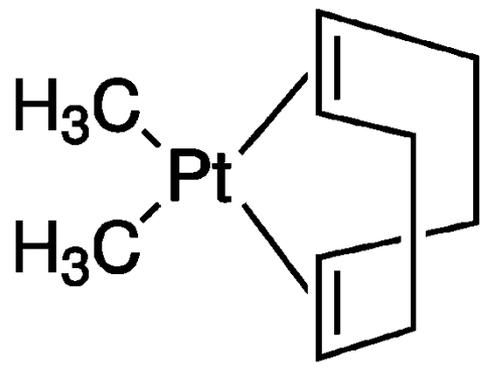
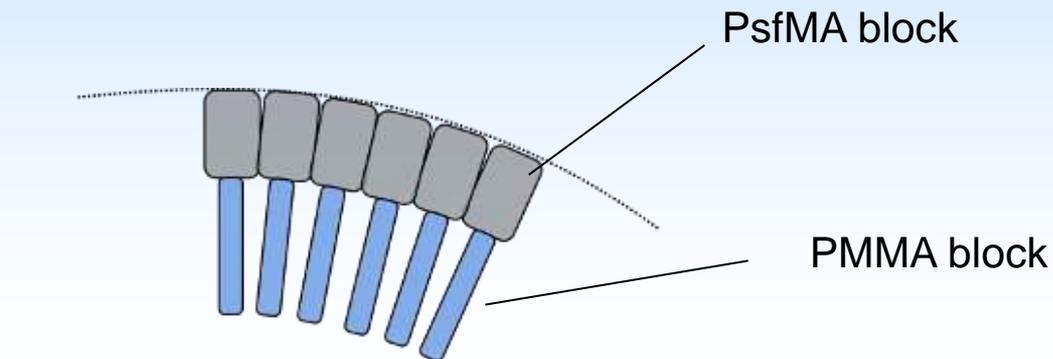
Мицеллы, нагруженные Pt, как материал для АС



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



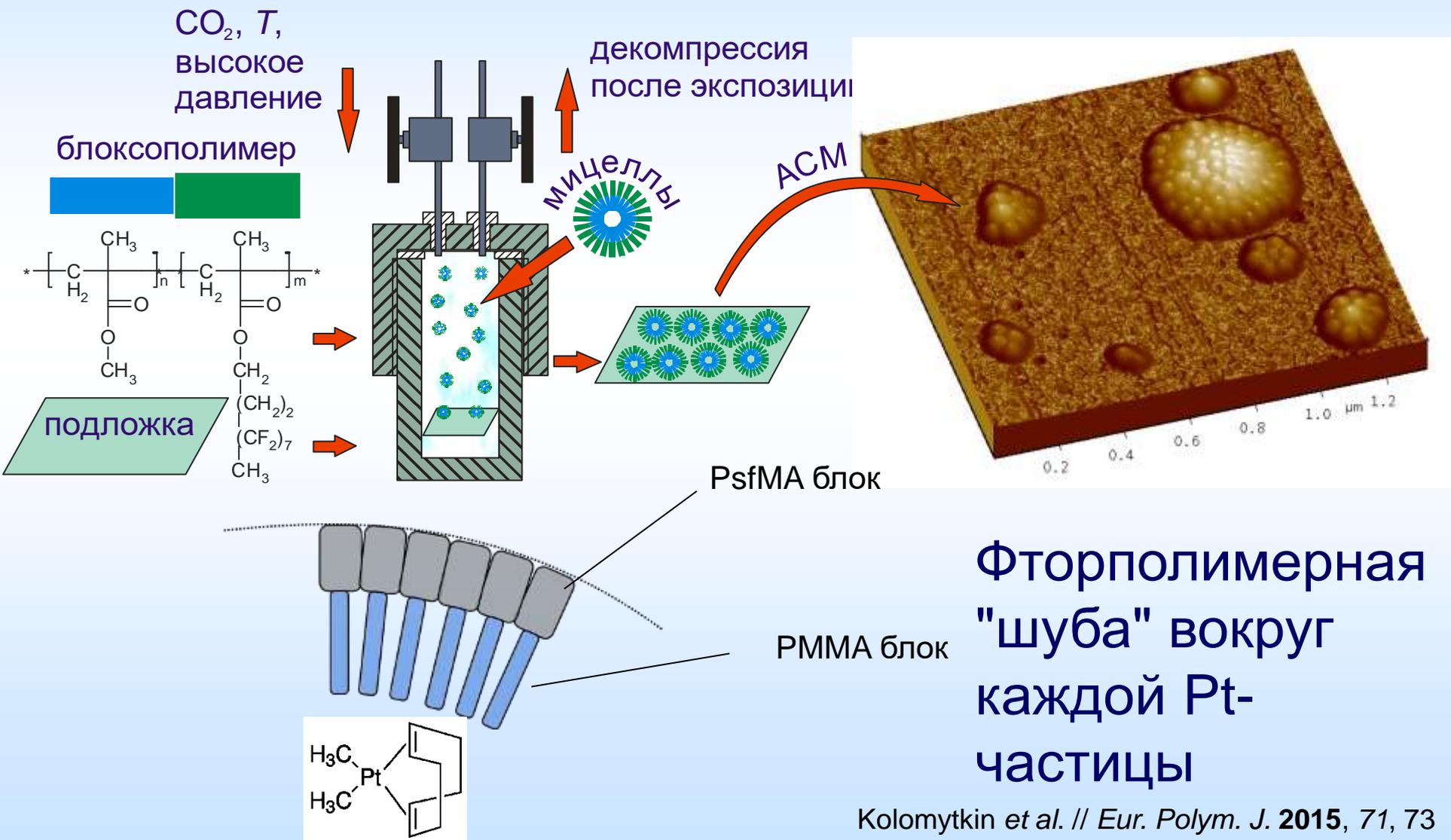
File: SG-4.010.txt.spm
Image data: Height



Растворимый в
 СК CO_2
прекурсор
платины

Фторполимерная фаза в
окрестности заведомо
каждой Pt частицы

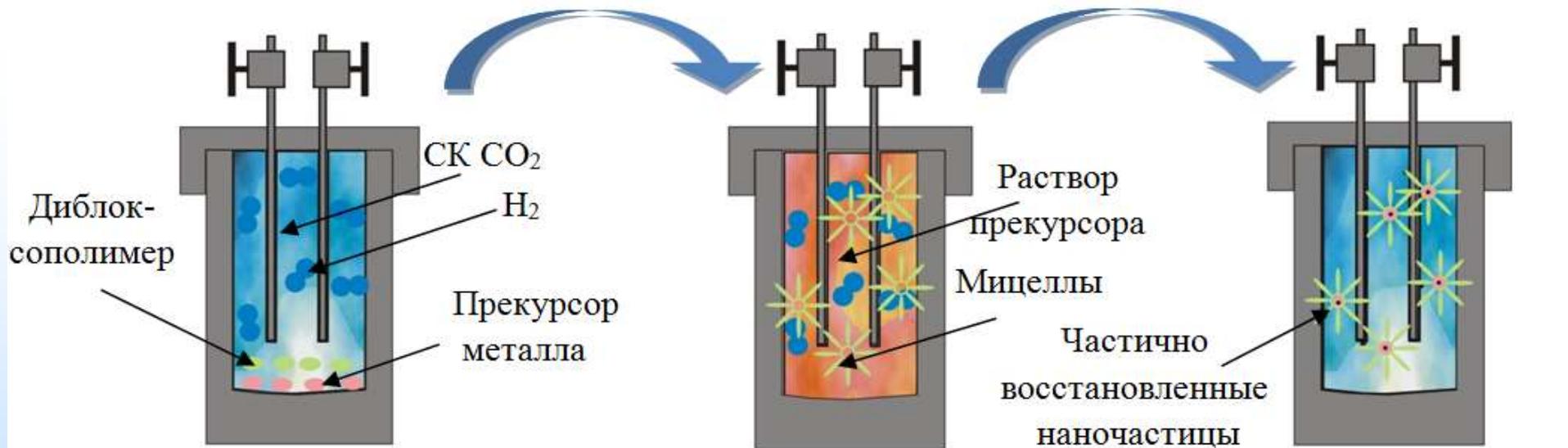
Темплатирование подложек мицеллами с прекурсором



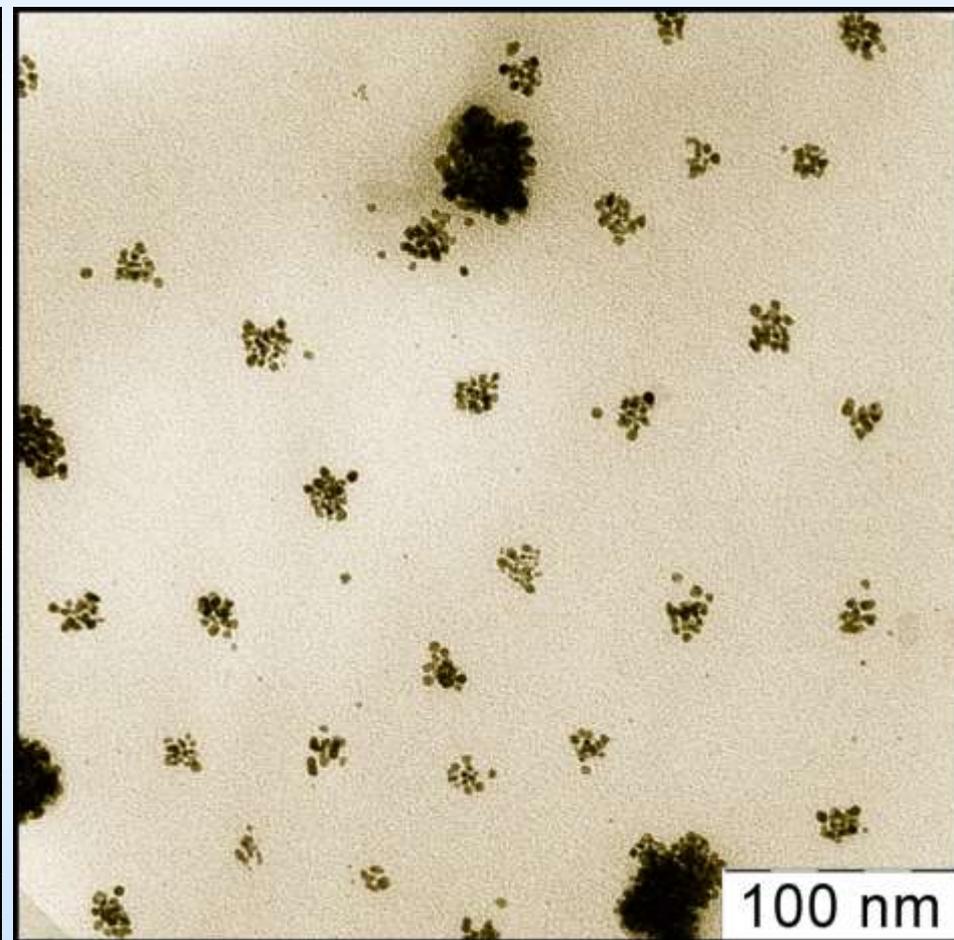
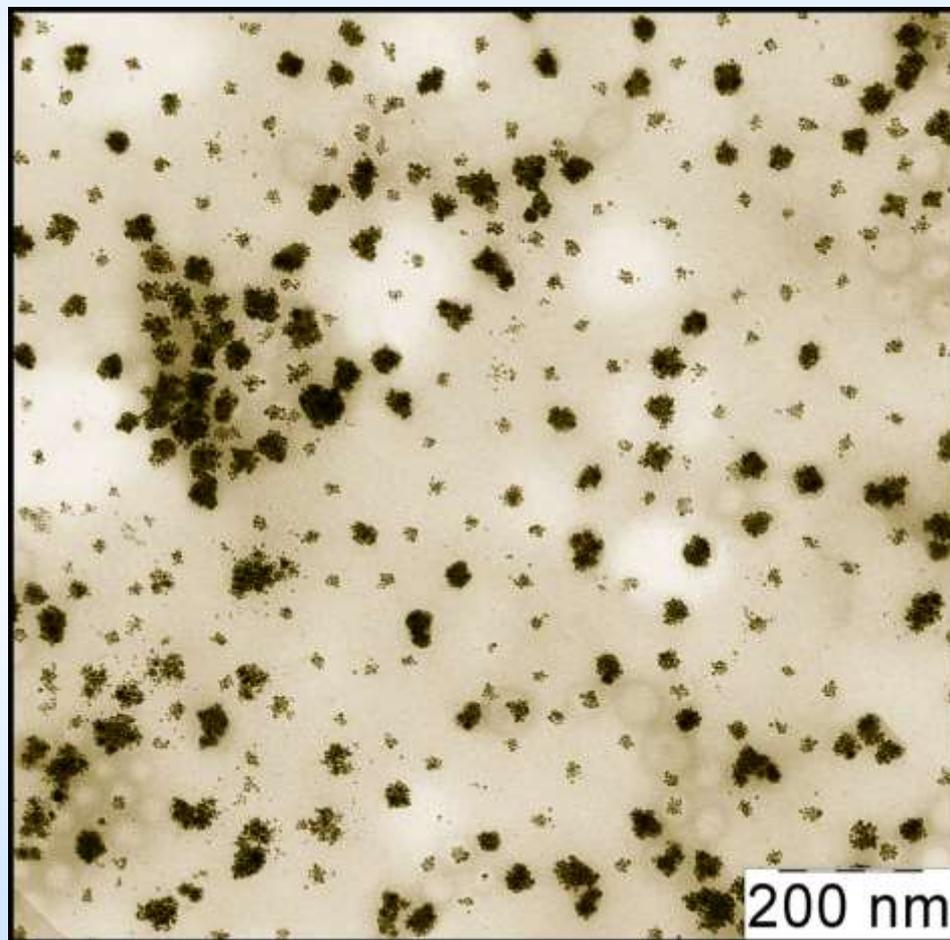
Инкапсуляция металла в мицеллы при постепенном восстановлении прекурсора

Растворение прекурсора и диблок-сополимера в СК CO_2 в присутствии нескольких атм H_2

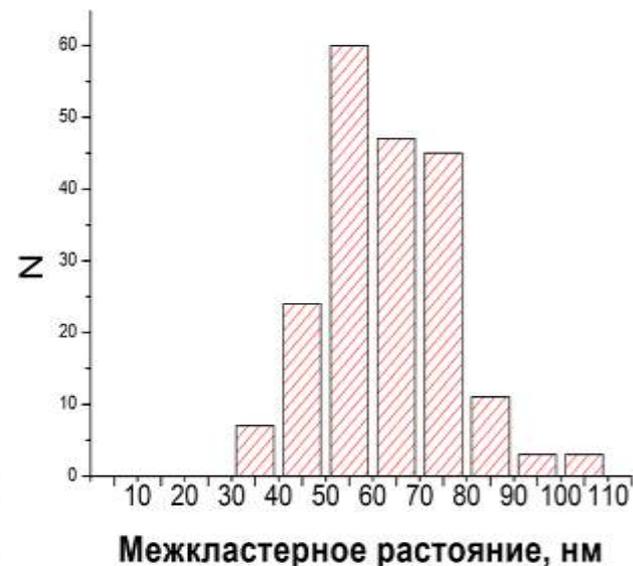
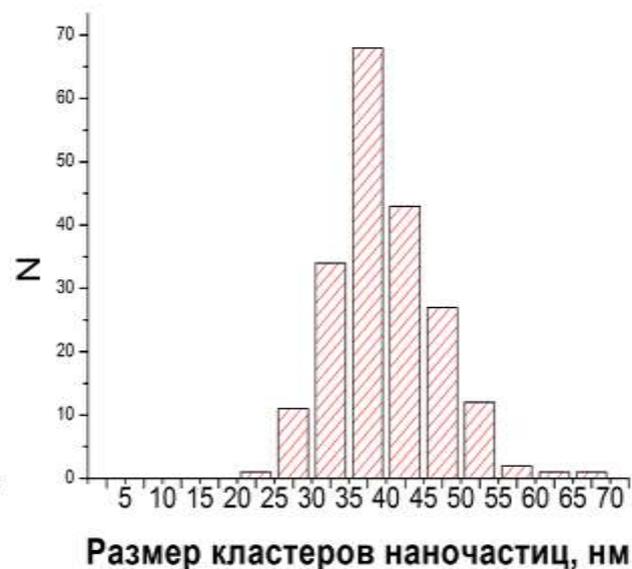
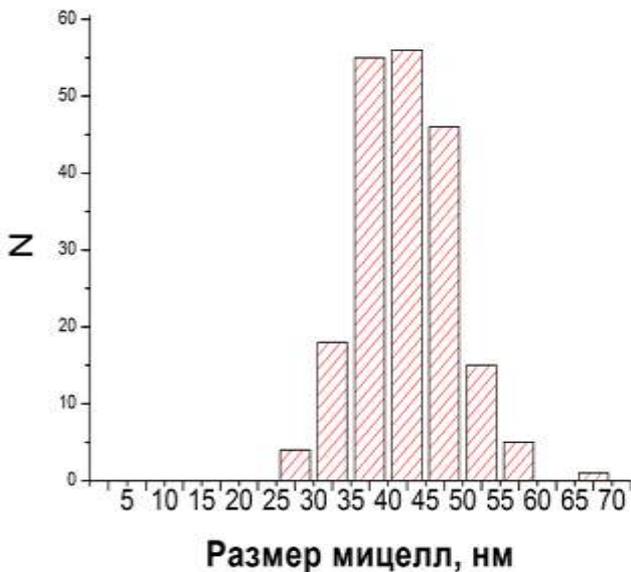
Восстановление прекурсора водородом и инкапсуляция частично восстановленных наночастиц в мицеллы



Темплатирование подложек мицеллами с прекурсором



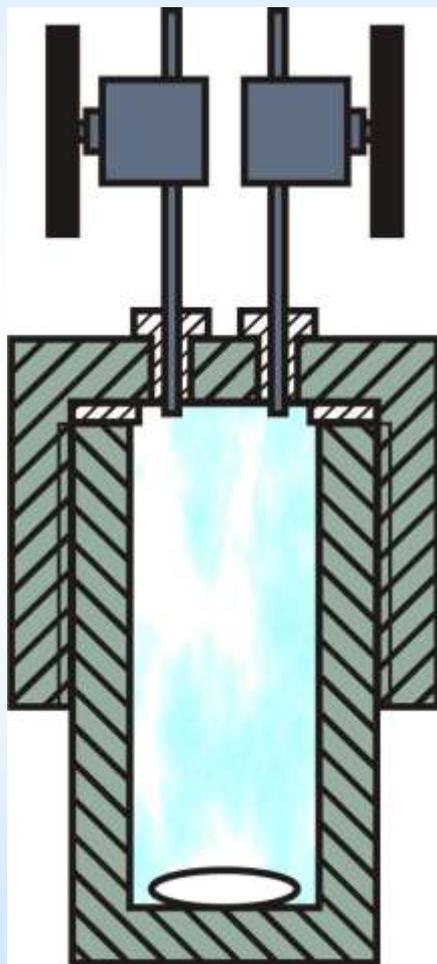
Результаты осаждения наночастиц Pt и БСП мицелл



- Была подтверждена концепция инкапсуляции наночастиц Pt в БСП мицеллах из раствора металлорганического прекурсора в СК CO₂ 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 CO₂

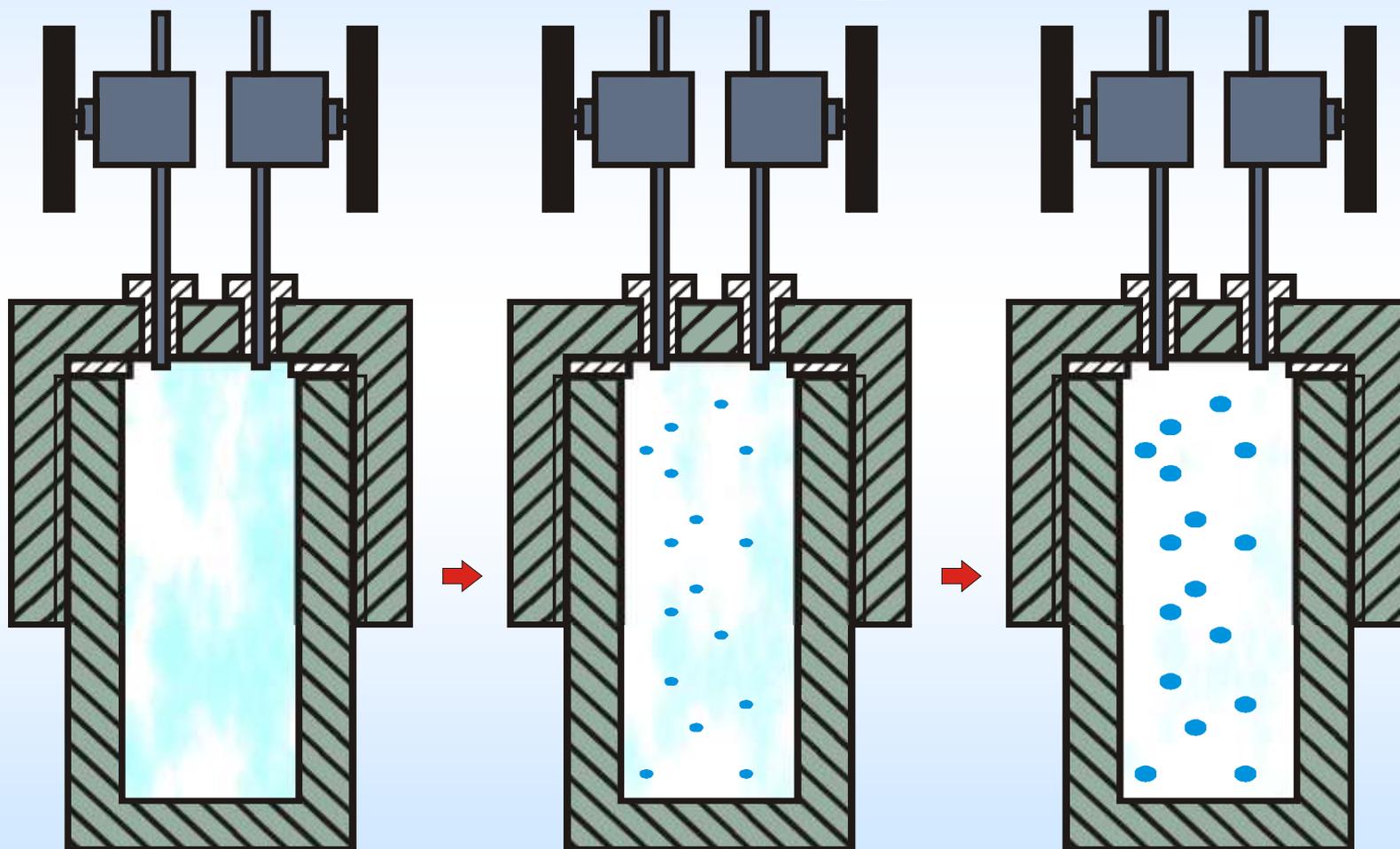


- Для индуцирования конверсии/декомпозиции прекурсора:
1. Некоторый газообразный активный агент (водород, кислород) может быть подмешан к СК CO₂
 2. Температура может быть повышена
 3. Комбинация 1 и 2

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

Использование прекурсора, растворимого в СК CO₂

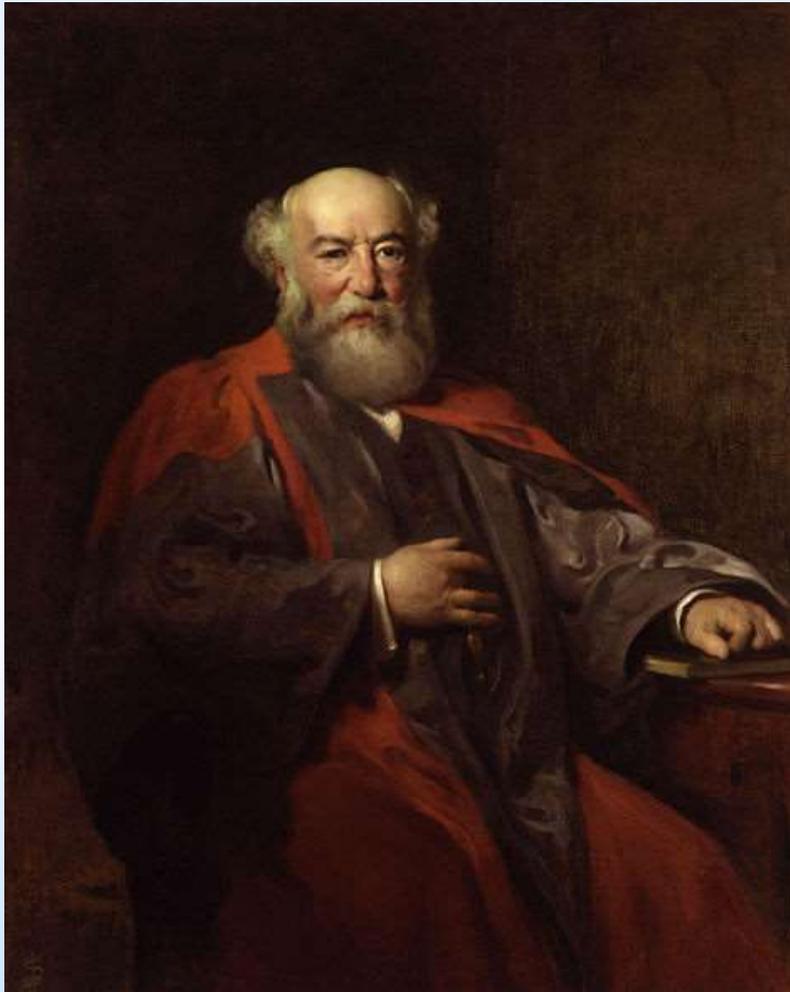
Рост дисперсных частиц в СК CO₂



Использование прекурсора, растворимого в СК CO₂

Людвиг Монд

«дал металлам крылья»



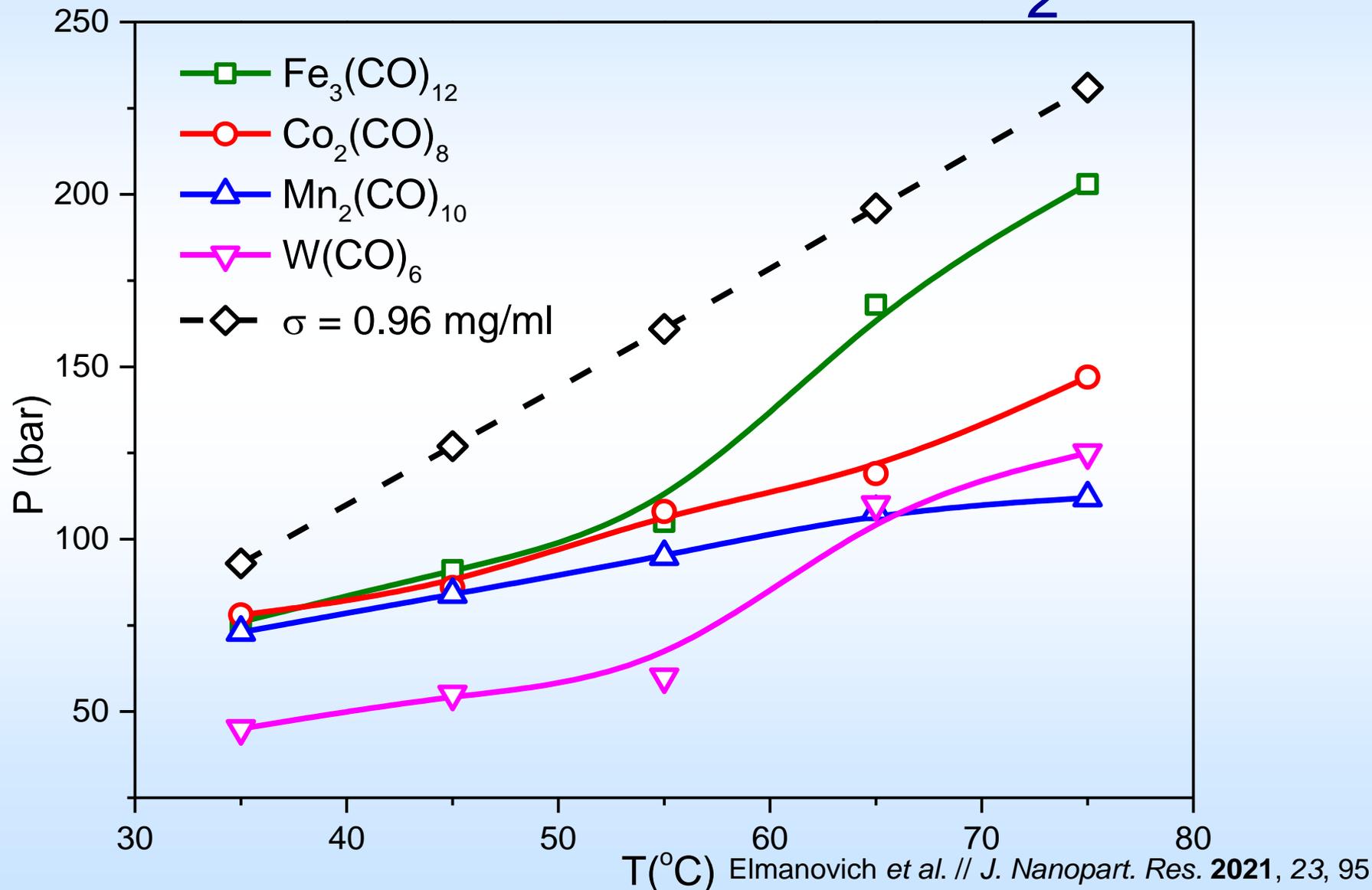
Л. Монд: 1839 – 1909

Карбонилы металлов:

летучие, легко
сублимируемые
соединения, хорошо
растворяющиеся в СК
 CO_2 .

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

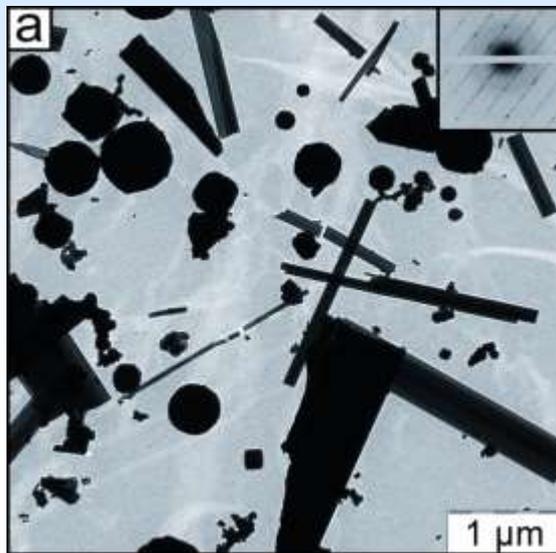
Фазовая диаграмма карбониллов металлов в СК CO₂



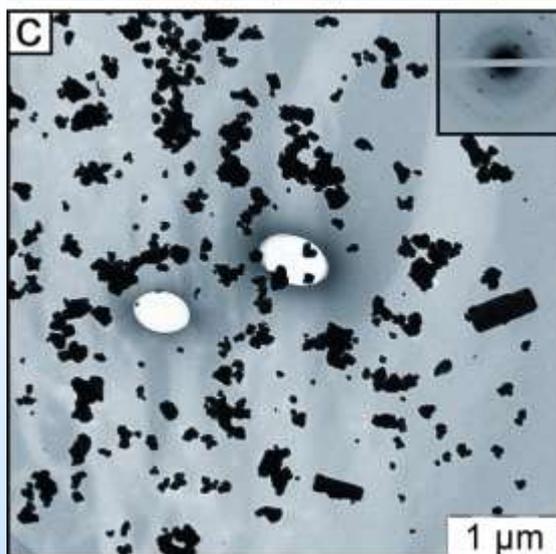
Разложение $W(CO)_6$ в СК $CO_2 + O_2$ (150 °С, 400 атм + 15 атм)

ПЭМ

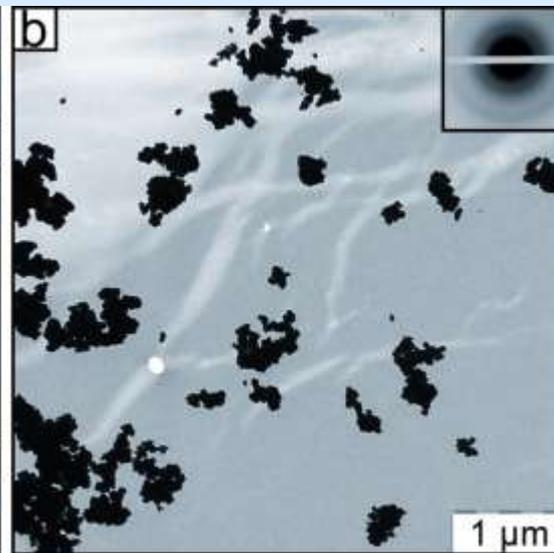
**а) синтез
в O_2**



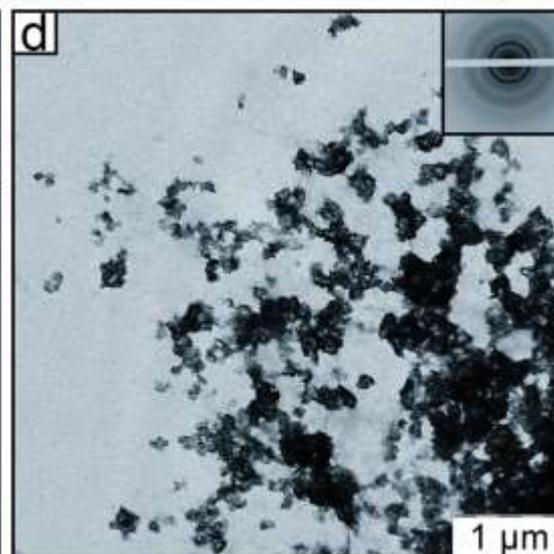
**с) синтез
в СК CO_2
+ O_2
+ ОТЖИГ,
850 °С**



**б) синтез
в СК CO_2
+ O_2**

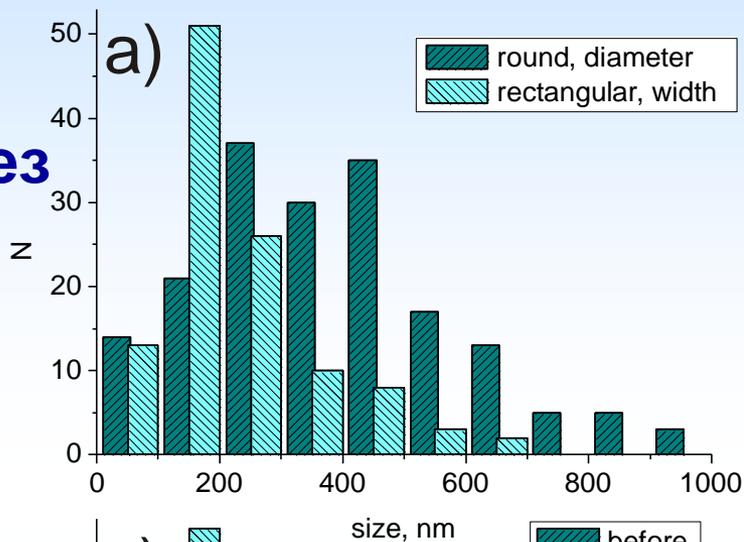


**д) синтез
в СК CO_2
+ O_2
+ ЭКСПО-
ЗИЦИЯ
при РЦ
в элек-
тролите**

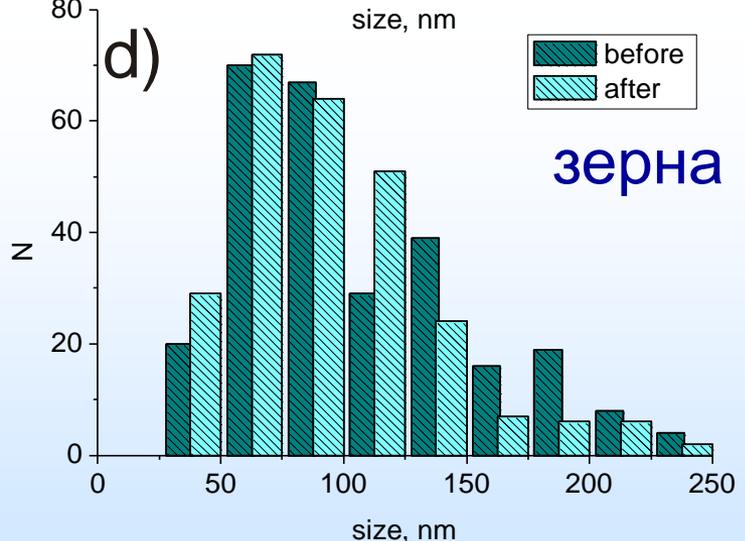
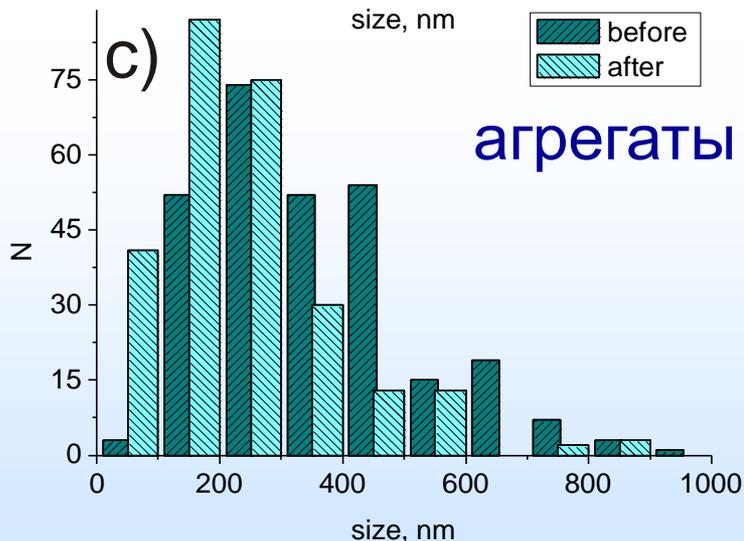
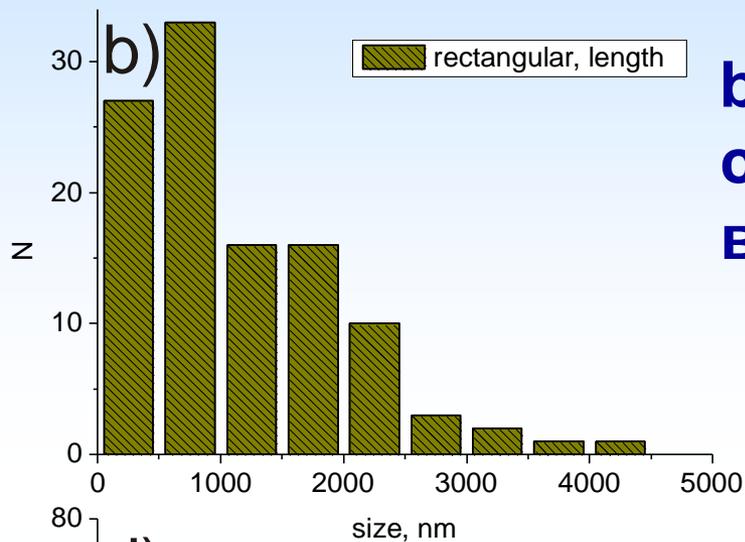


Распределение по размерам

a)
синтез
в O₂

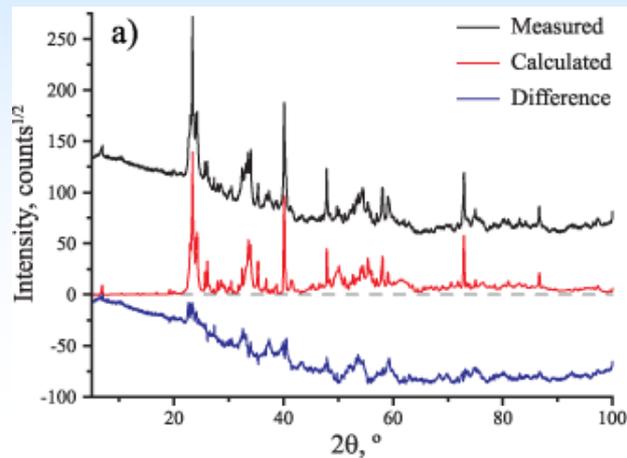


b)
синтез
в O₂

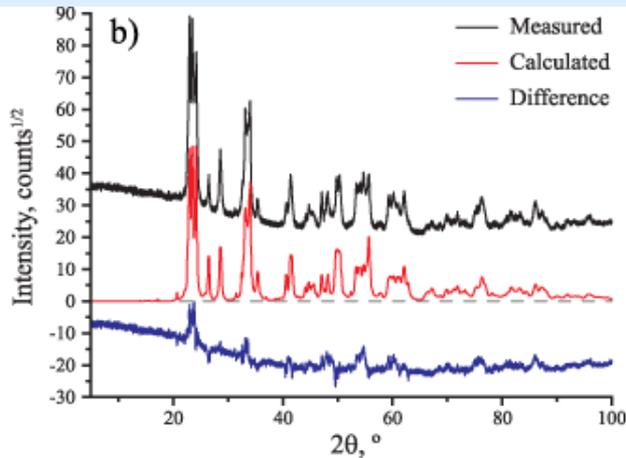


c, d) синтез в СК CO₂ + O₂, до и после отжига, 850 °C

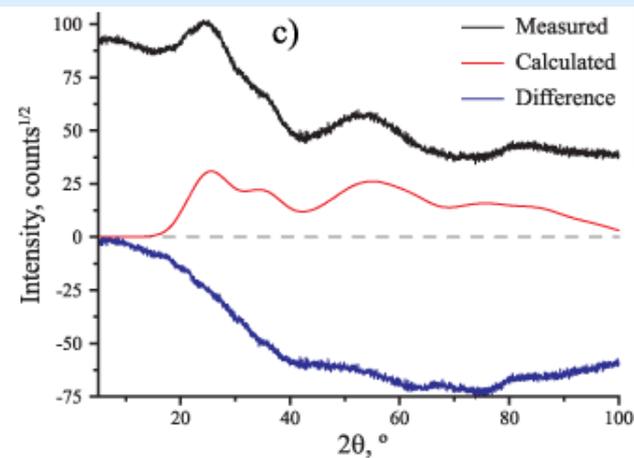
РДА: фазовый состав



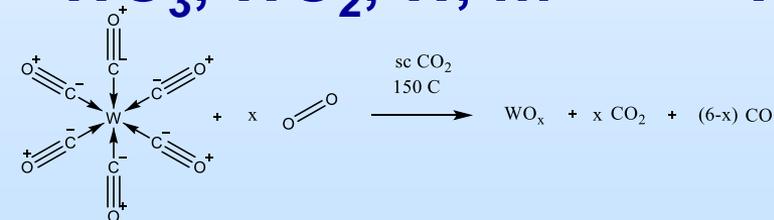
a) синтез в O₂, фазы: W₁₈O₄₉, орторомбическая WO₃, моноклинная WO₃, WO₂, W, ...



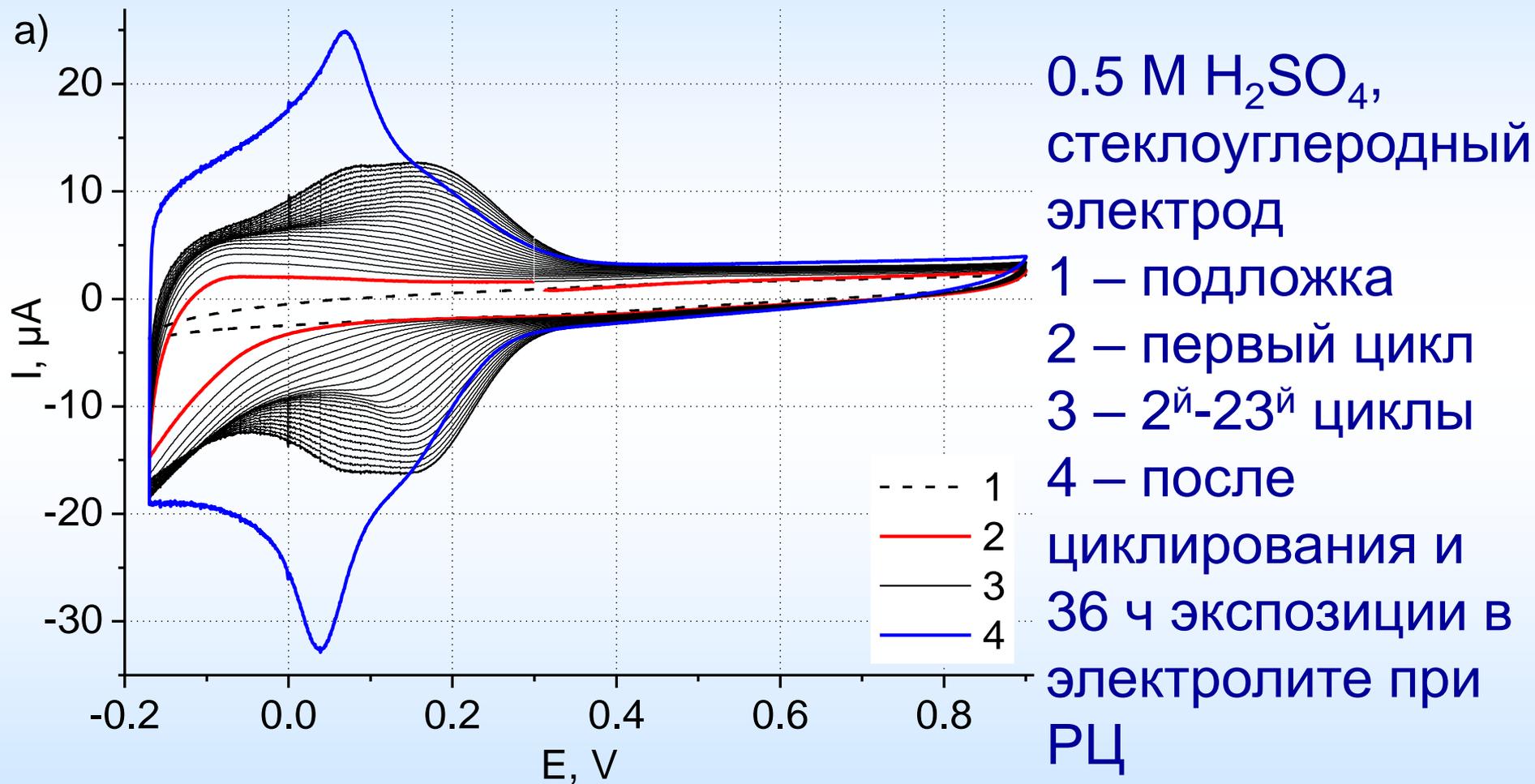
b) синтез в СК CO₂ + O₂, отжиг при 850 °C, фазы: моноклинная WO₃, ...



c) синтез в СК CO₂ + O₂, фазы: нано-кристаллическая WO₃ (орторомб. и моноклин.), + аморфные WO_x

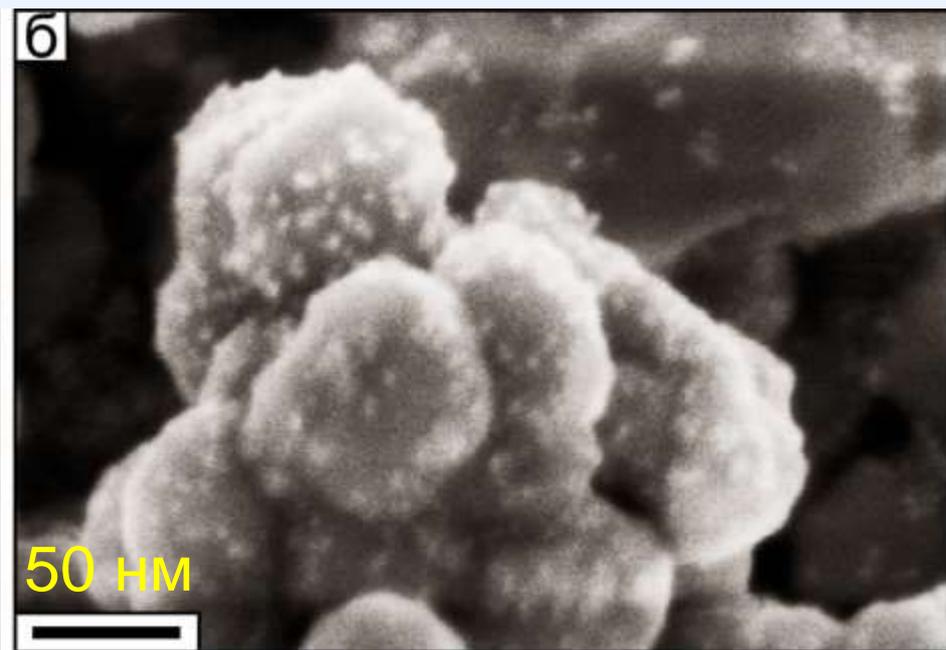
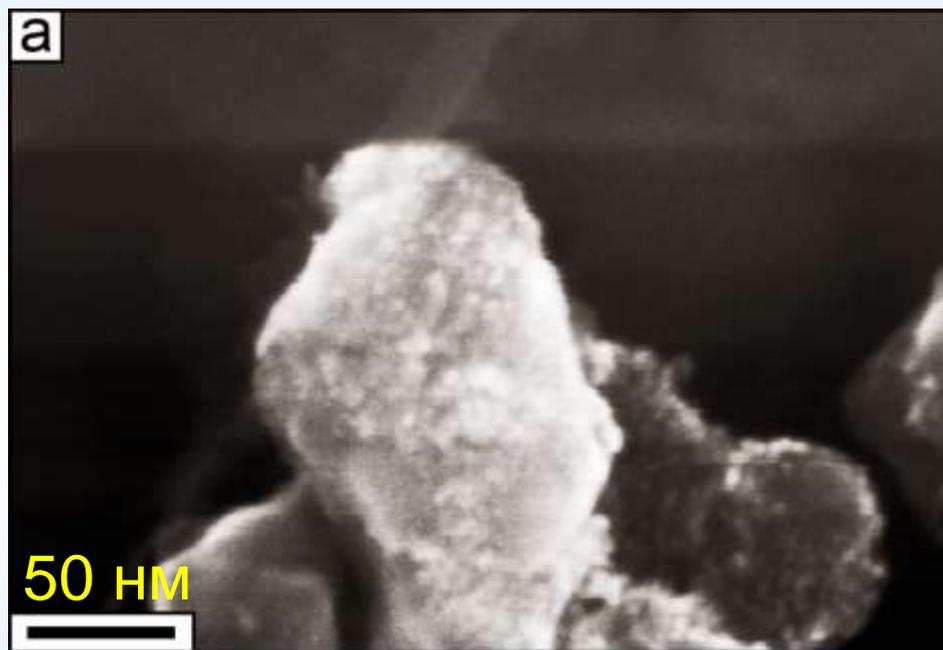


Электрохимическая активность (ЦВА, водородная область)



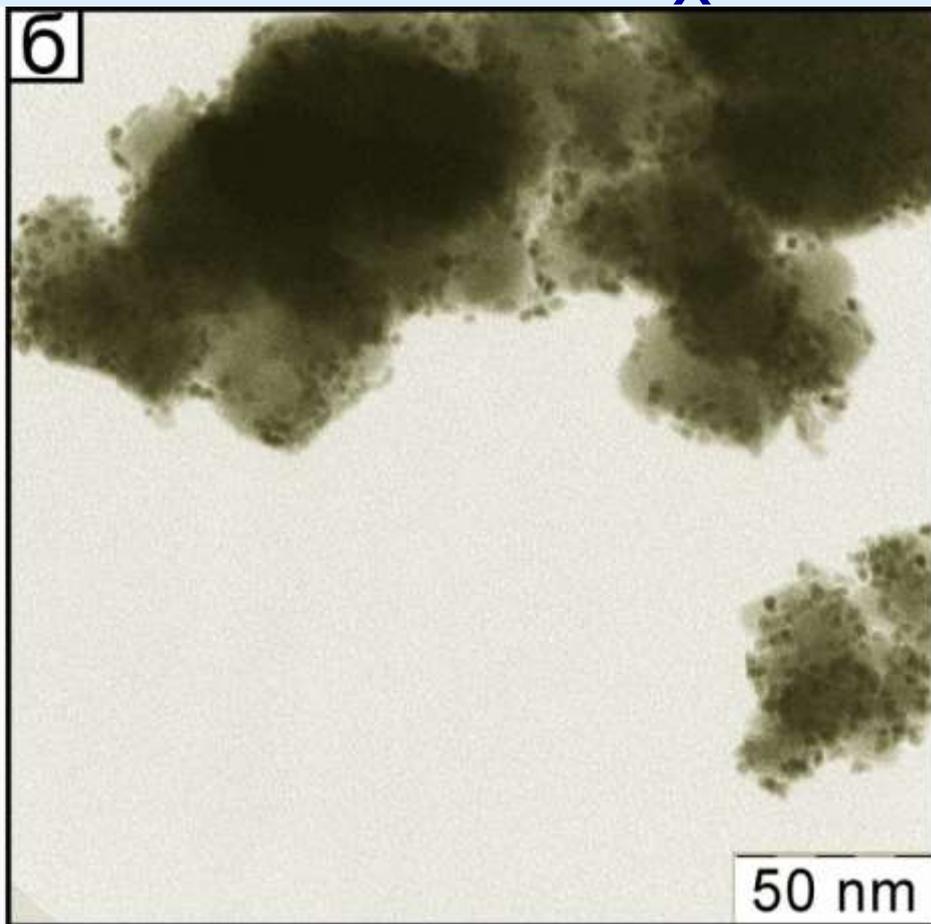
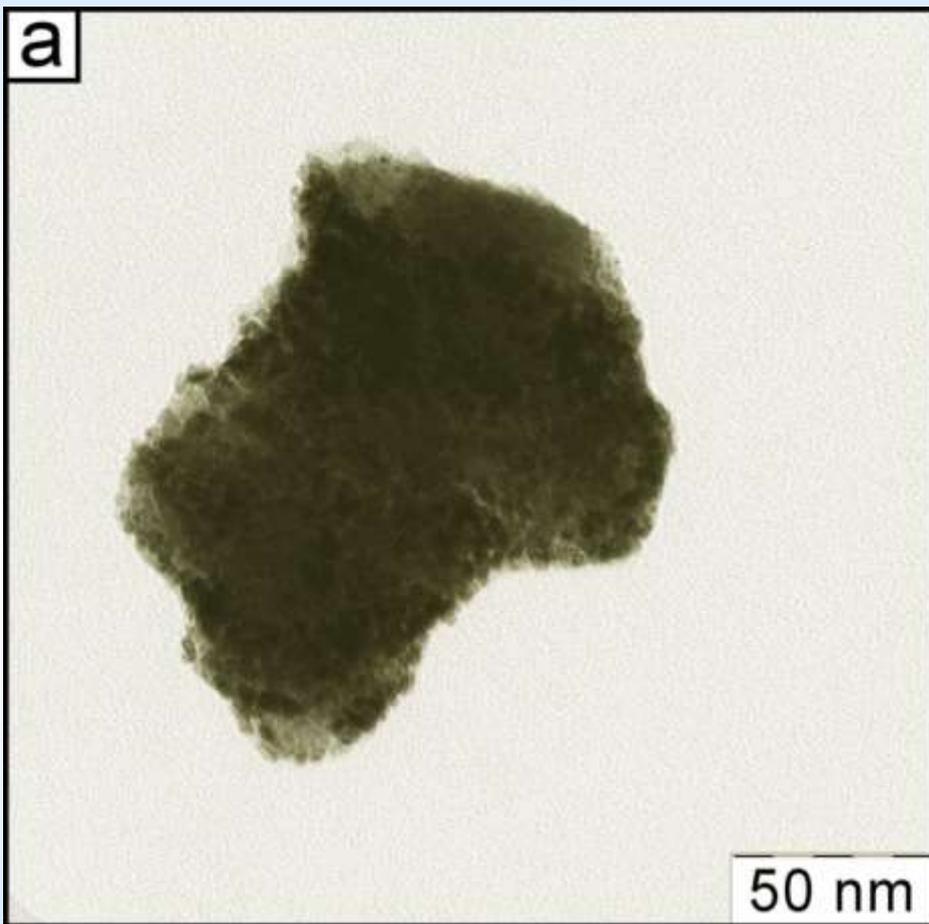
Конверсия синтезированного в СК CO₂ + O₂ WO₃ (нанокрист.) + WO_x (аморф.)
в гидратированные оксвольфраматы

Осаждение Pt на полученные дисперсные частицы WO_x



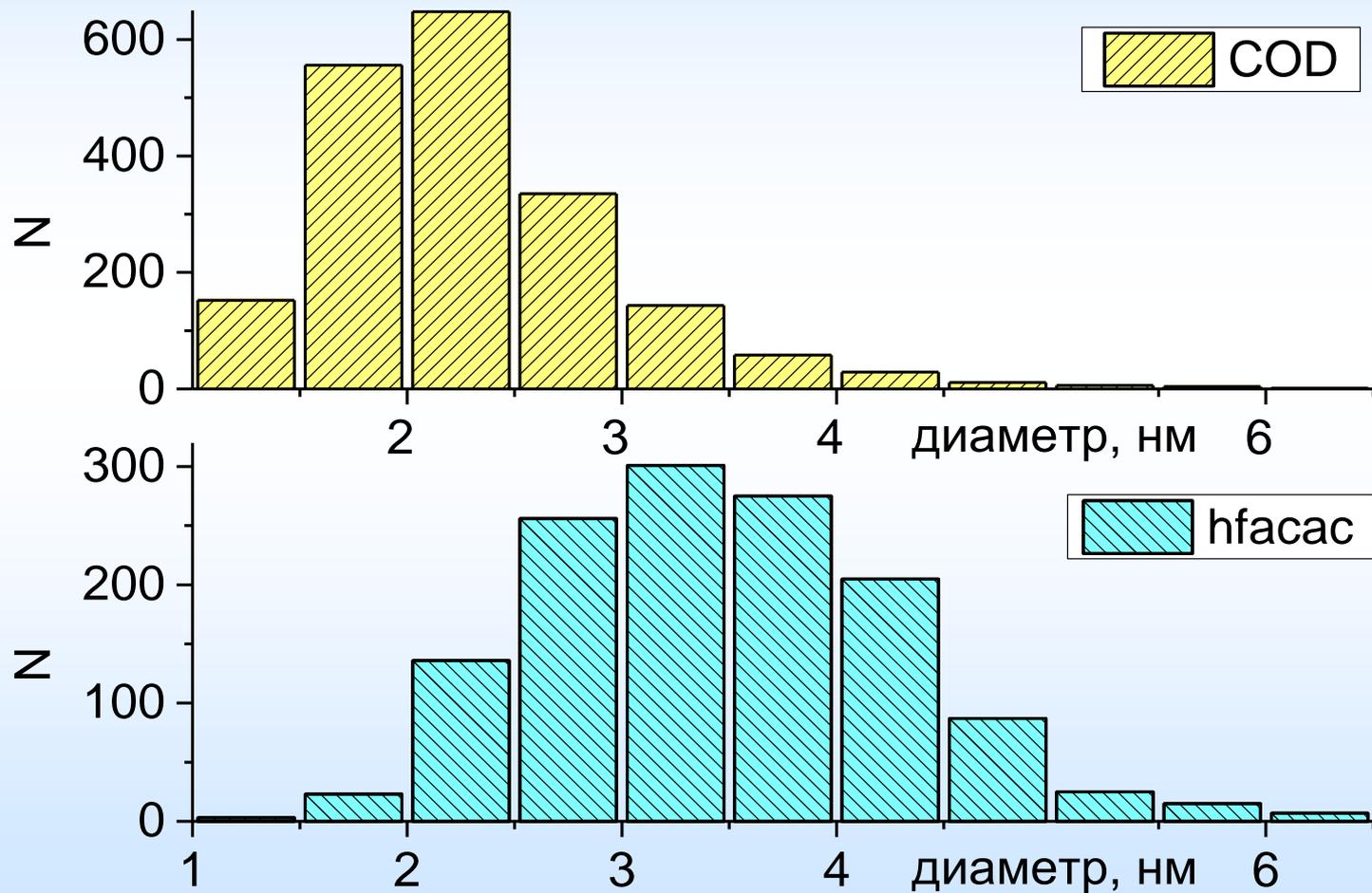
Микрографии **СЭМ** частиц Pt, полученных из:
COD-прекурсора (слева) и hfacac-прекурсора (справа)

Осаждение Pt на полученные дисперсные частицы WO_x



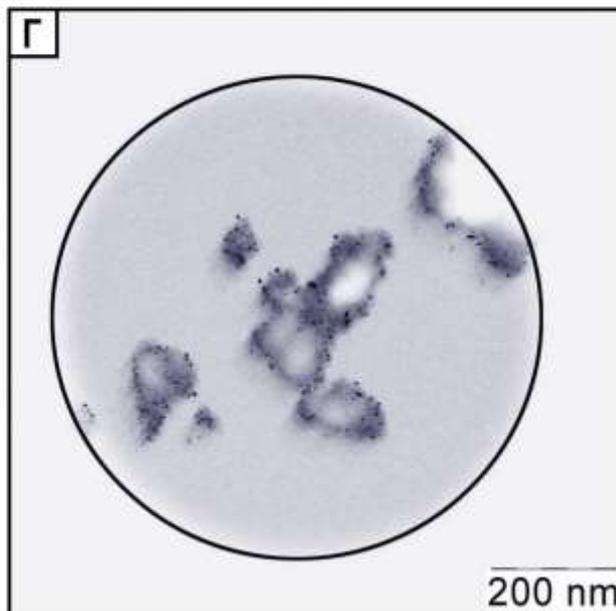
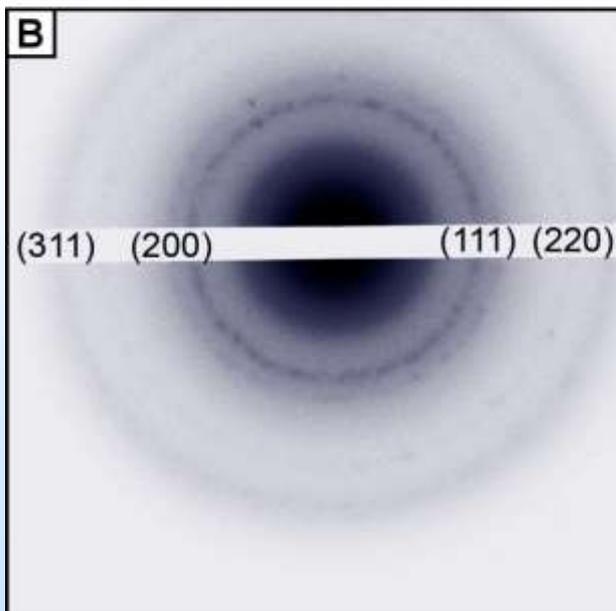
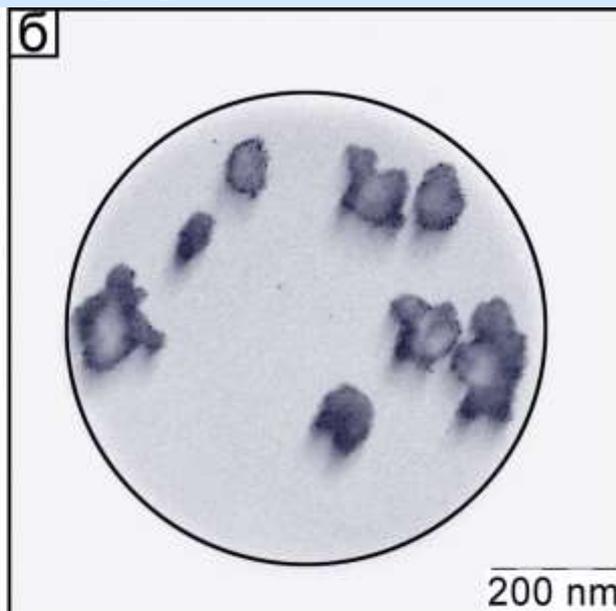
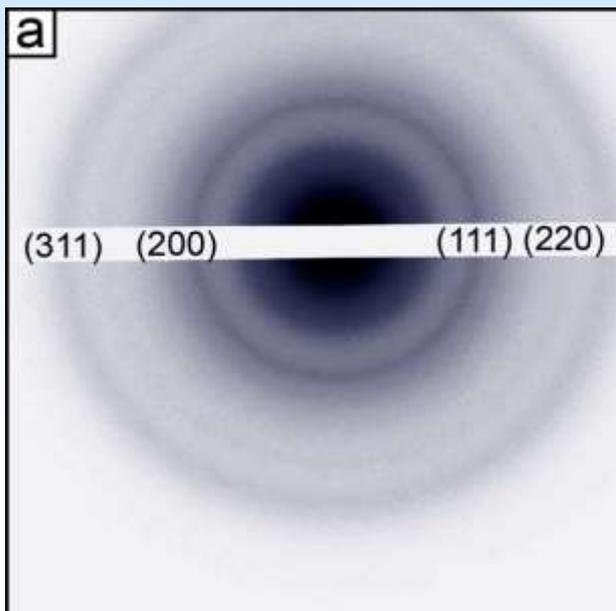
Микрографии ПЭМ частиц Pt, полученных из:
COD-прекурсора (слева) и hfacac-прекурсора (справа)

Распределение частиц Pt@WO_x по размерам



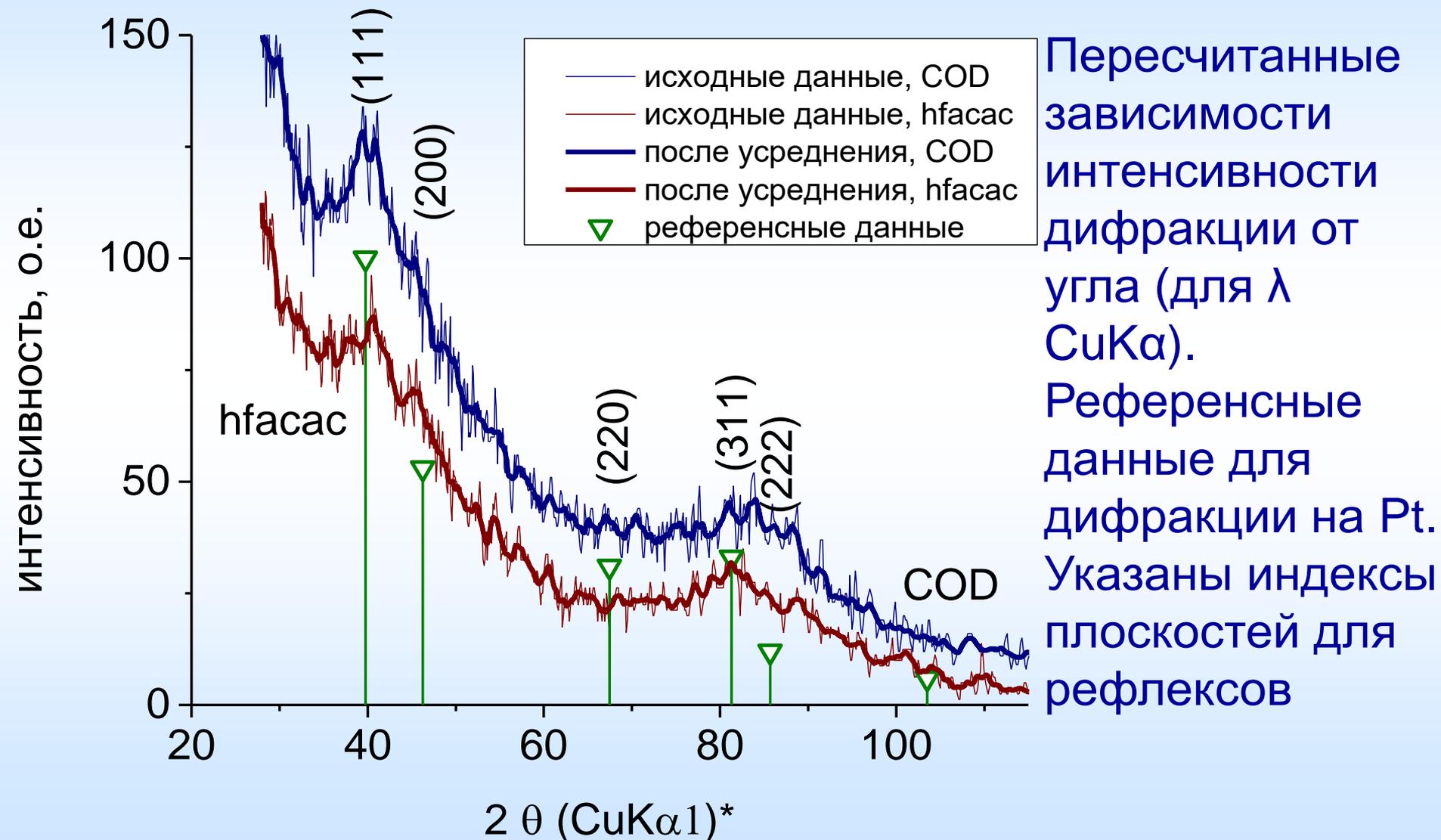
по данным ПЭМ

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



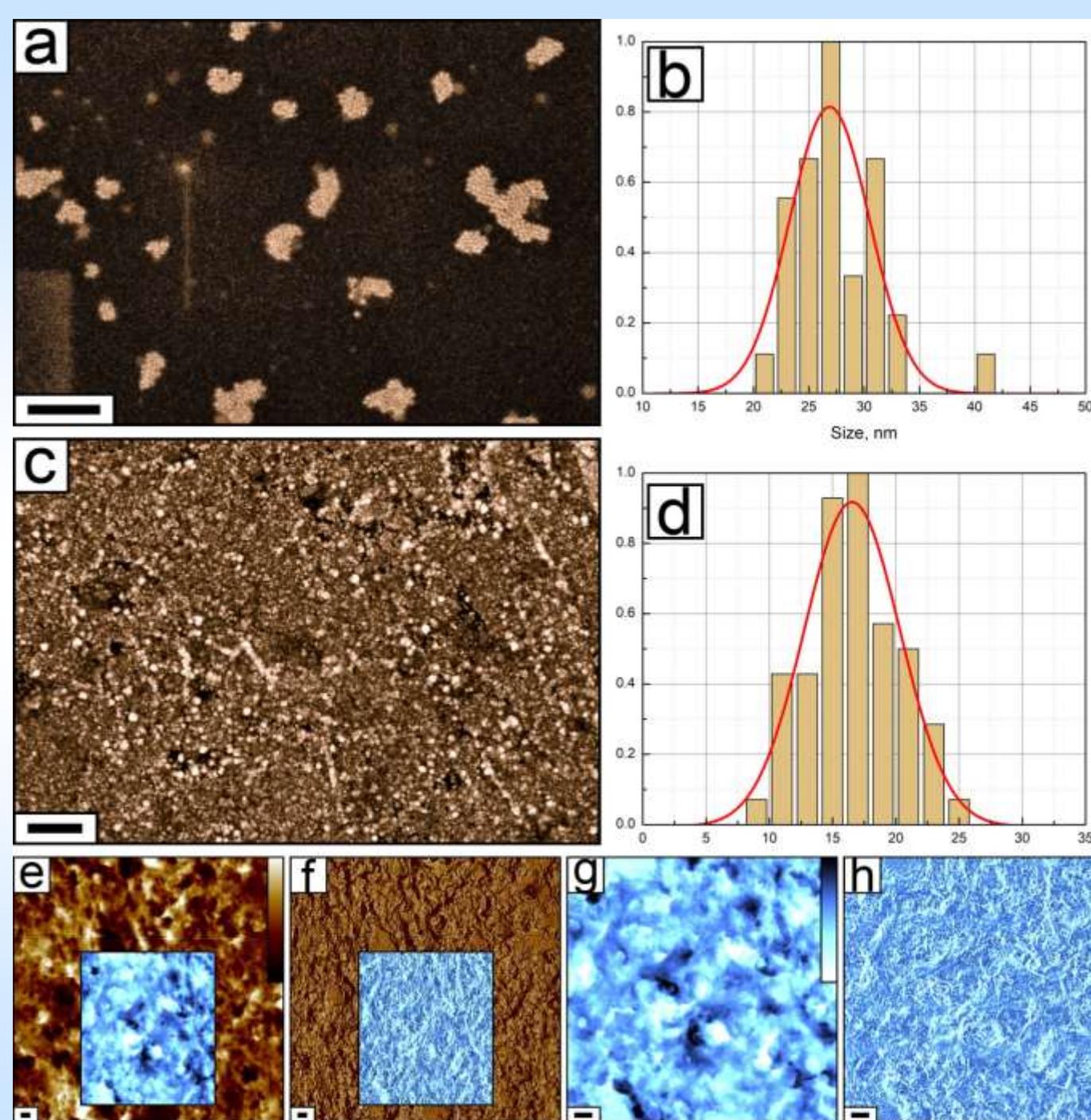
Электроосаждение Pt в электролите на основе СК CO₂

16 мМ ТБАТФБ, 2,3 М ацетонитрила в СК CO₂, 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).

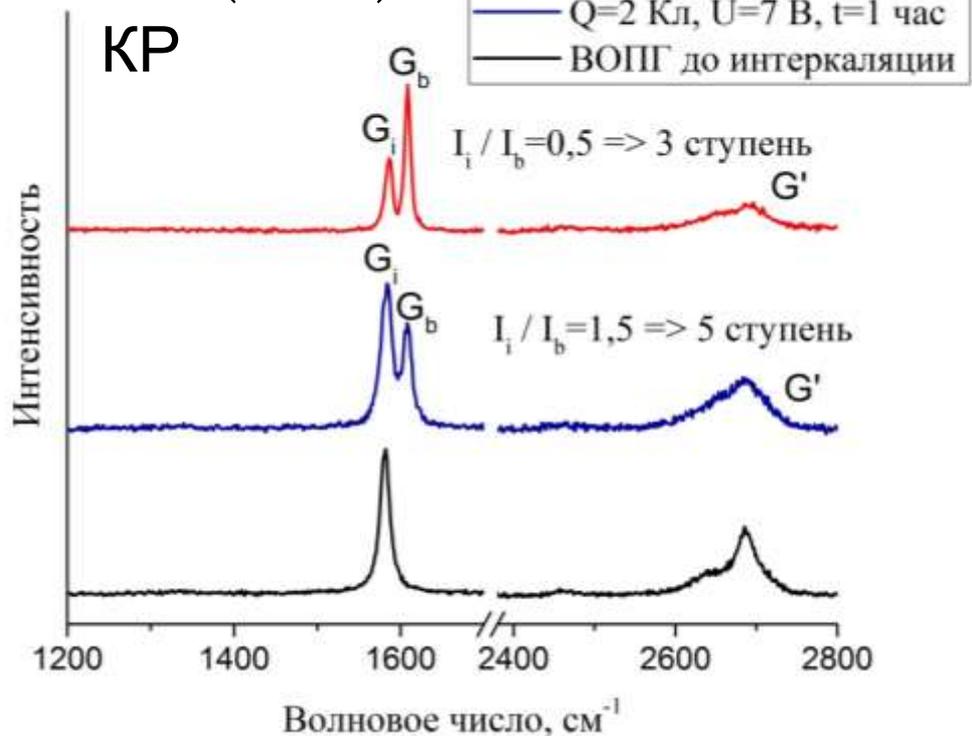
Ursov *et al.* // *Dokl. Phys. Chem.* **2019**, 489, 173



Расщепление графита в электролите на основе СК CO₂

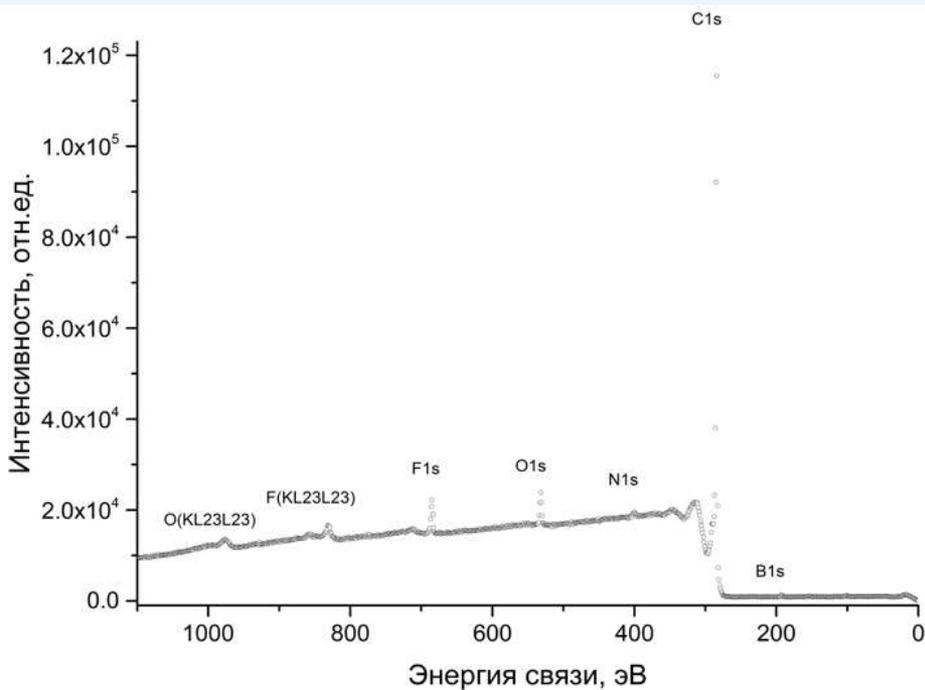
Интеркаляция [BF₄]⁻, 18 mM ТБАТФБ, 2.1 M АСN в СК CO₂, реактор 13 мл, 40 °С, 480 атм, 10 В

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

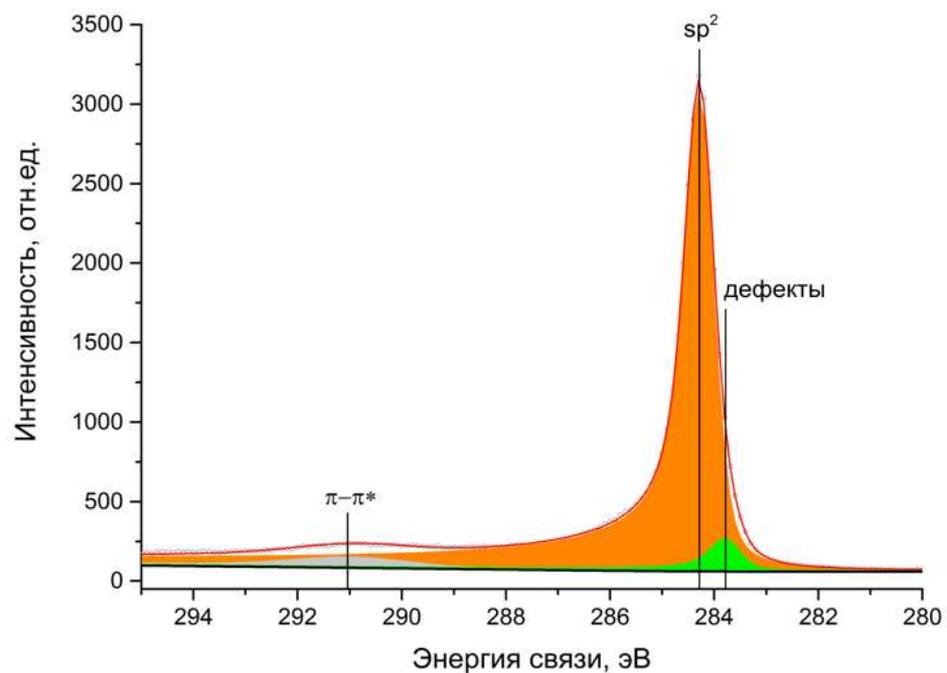


образец ВОПГ до и после интеркаляции

РФЭС интеркалированного графита

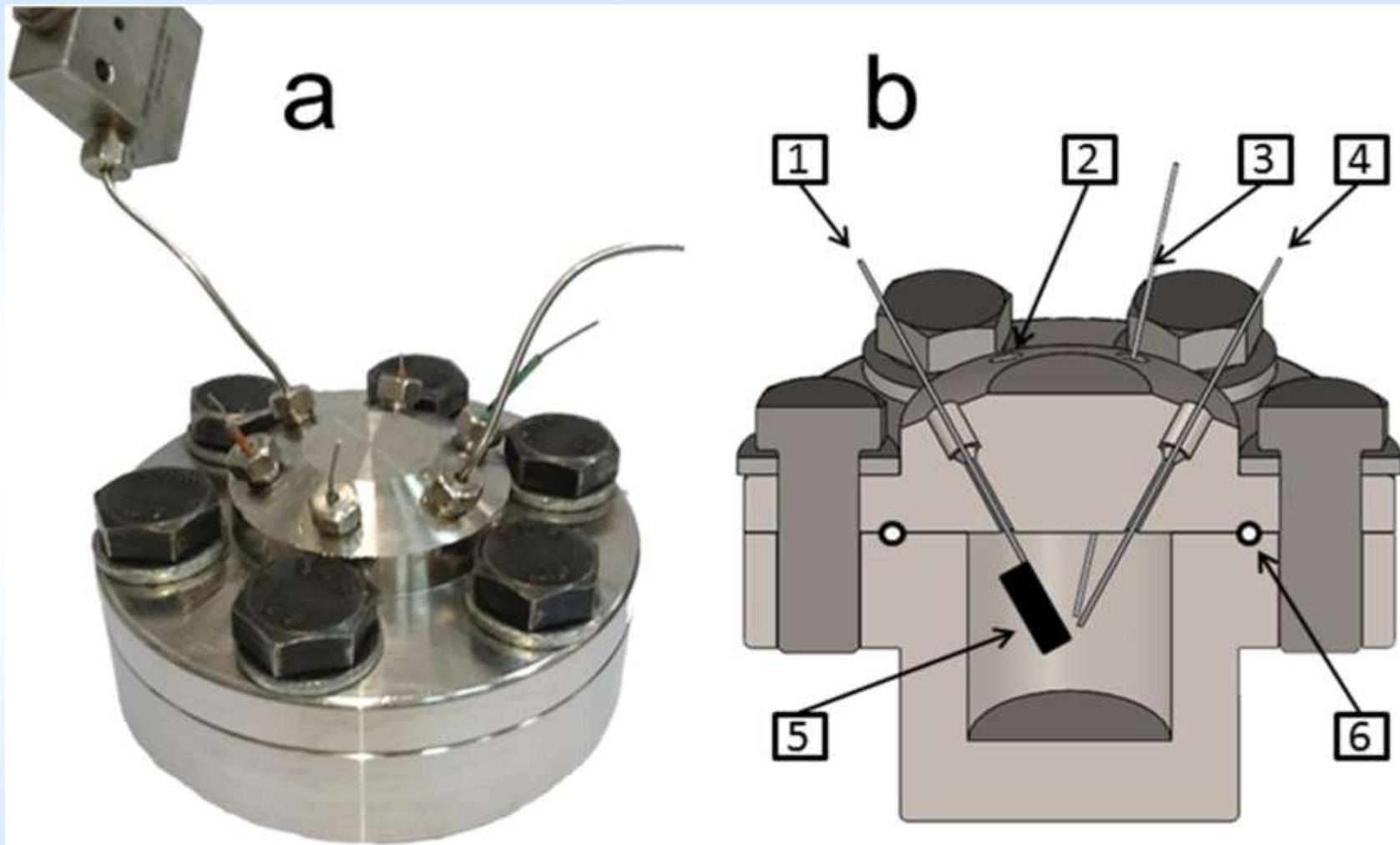


обзорный



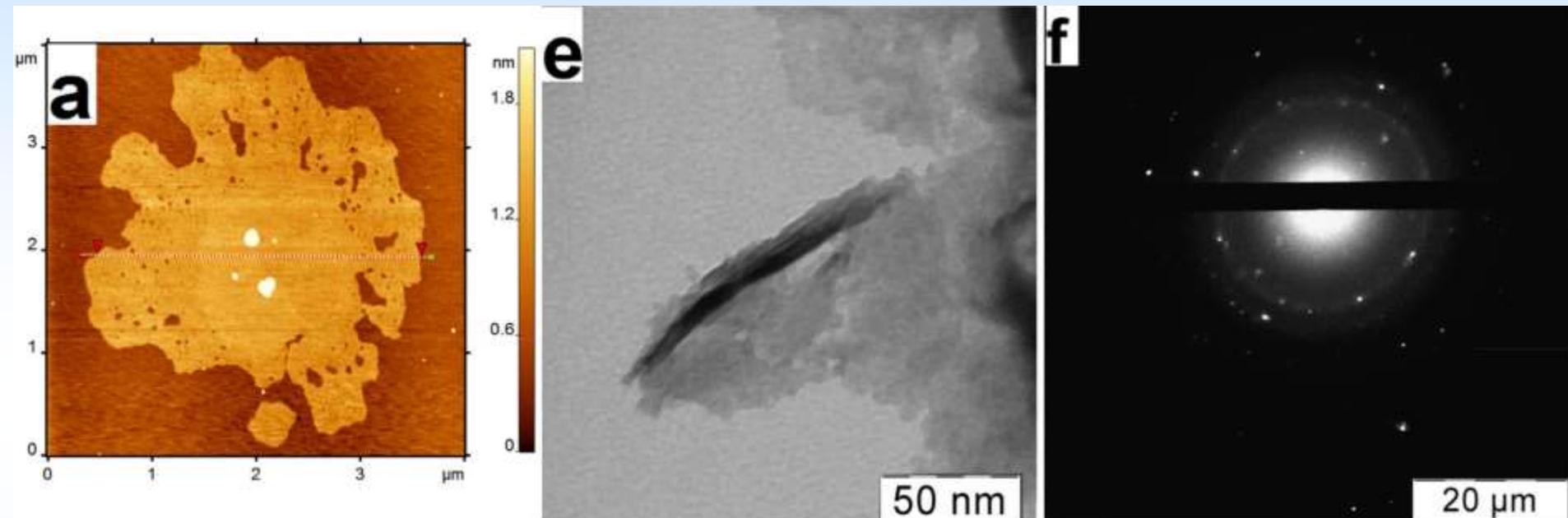
C1s

Трехэлектродная ячейка



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

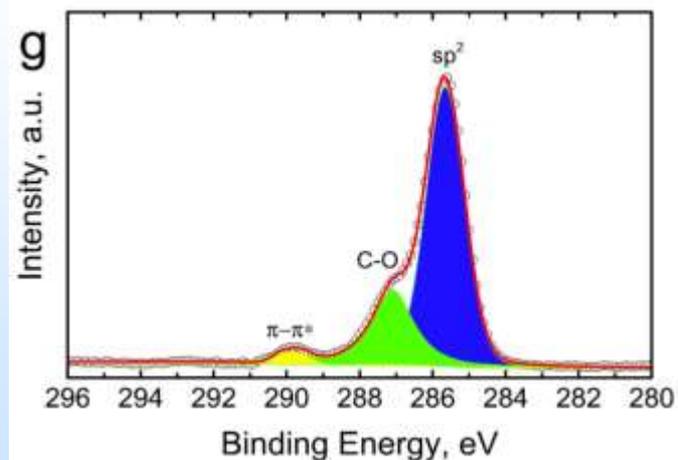
Чешуйки графеноподобного материала



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

$$L \sim 1.7 \text{ μm}$$

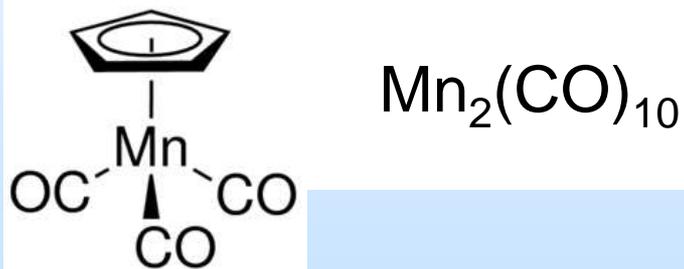
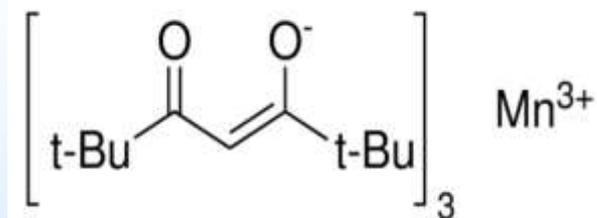
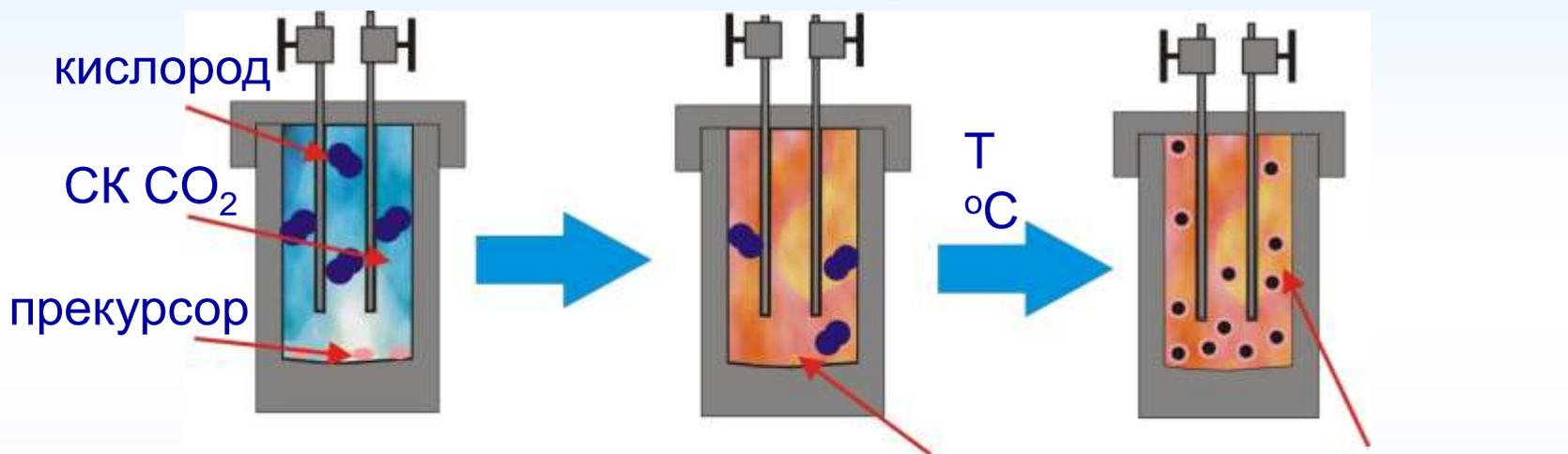
Интеркаляция $[\text{BF}_4]^-$, 130 mM ТБАТФБ, 3.25 мл АСН
в СК CO_2 , реактор 25 мл, 40 °С, 300 атм, 3 В
(относительно референсного, Pd)



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

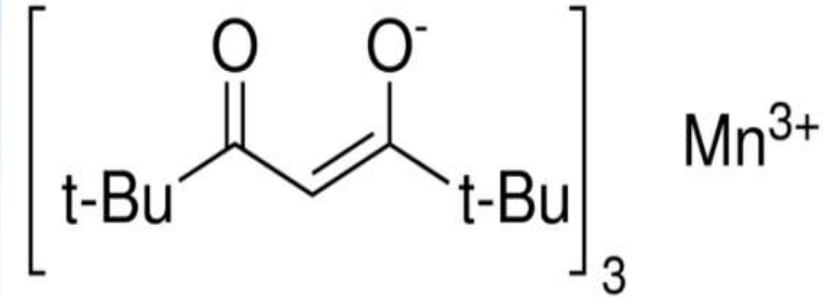
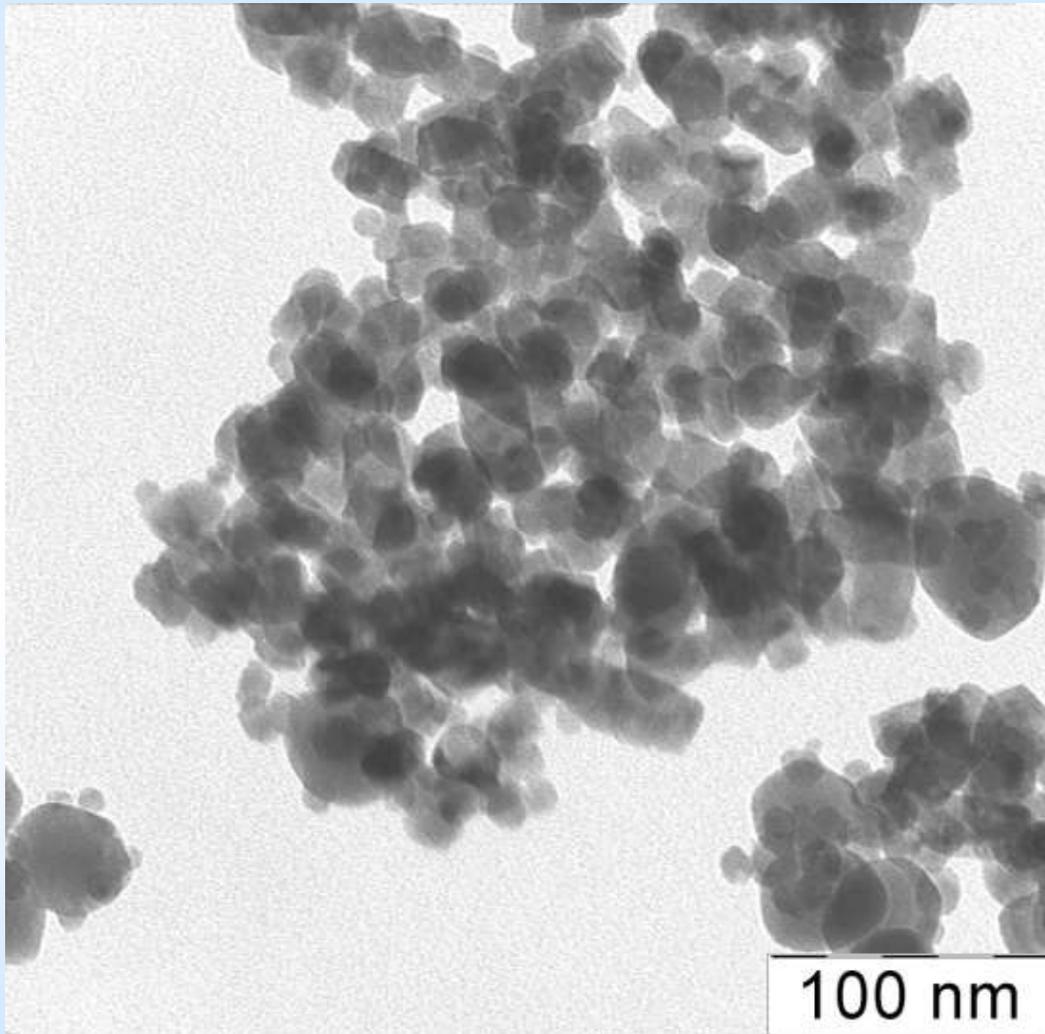


раствор прекурсора

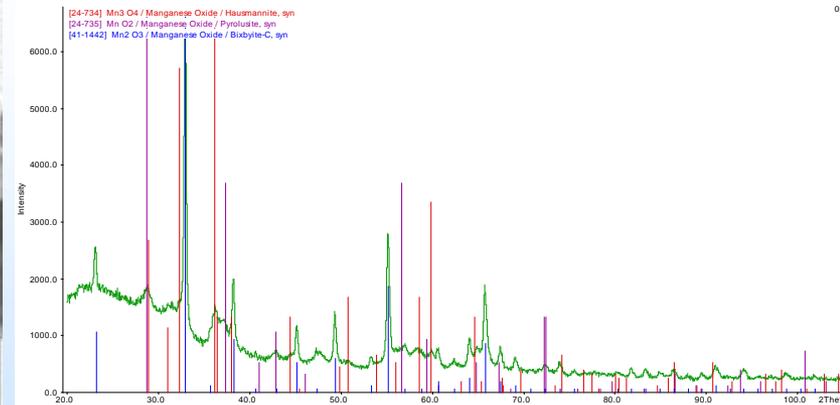


сформированные
наночастицы (возможно с
остатками лиганда на
поверхности)

Морфология / структура

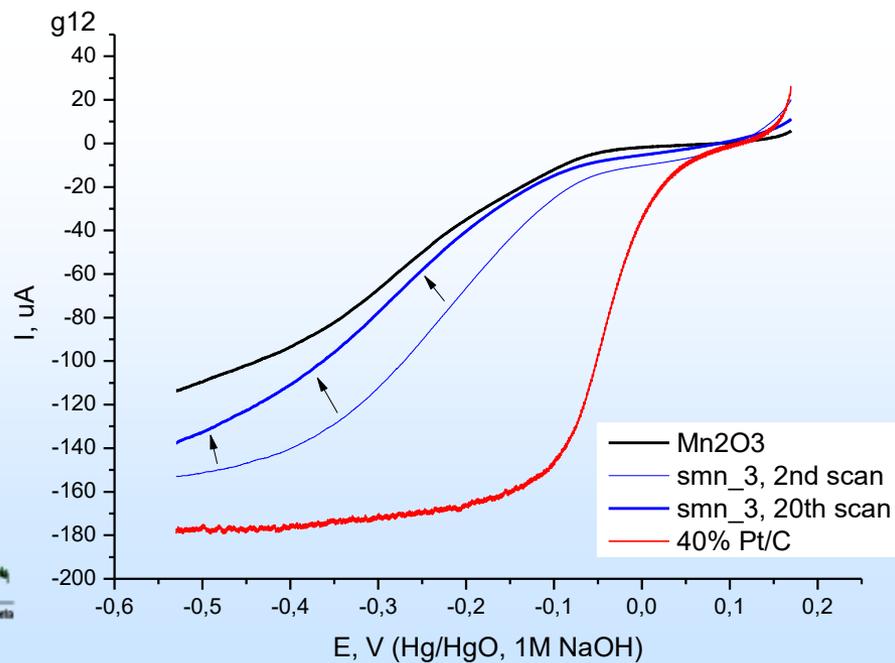
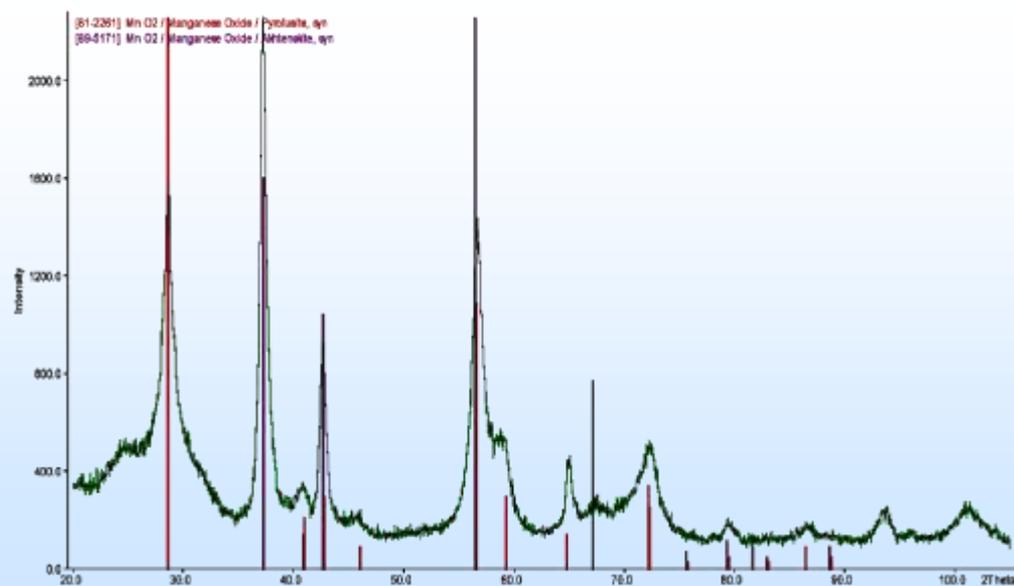
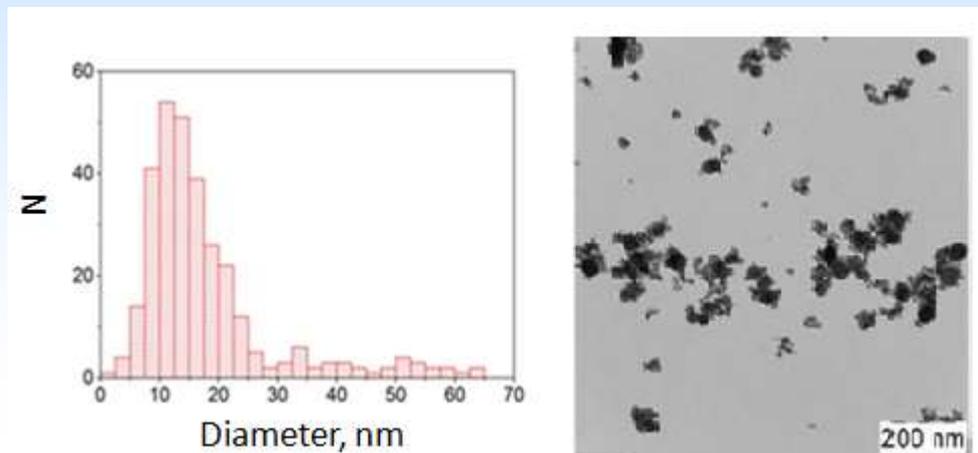
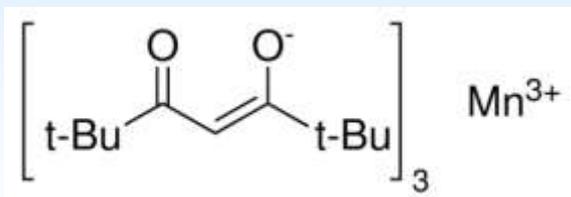


(CK CO₂ + O₂,
200-225 °C, 24 h)



смесь MnO₂ (пиролюзит), MnO₂ (ахтенскит), Mn₂O₃ (биксбиит-с),
Mn₃O₄ (гаусманит), данные РДА

Воспроизводимость / свойства



Другой прекурсор

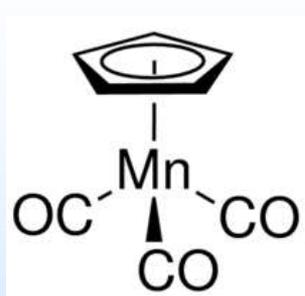
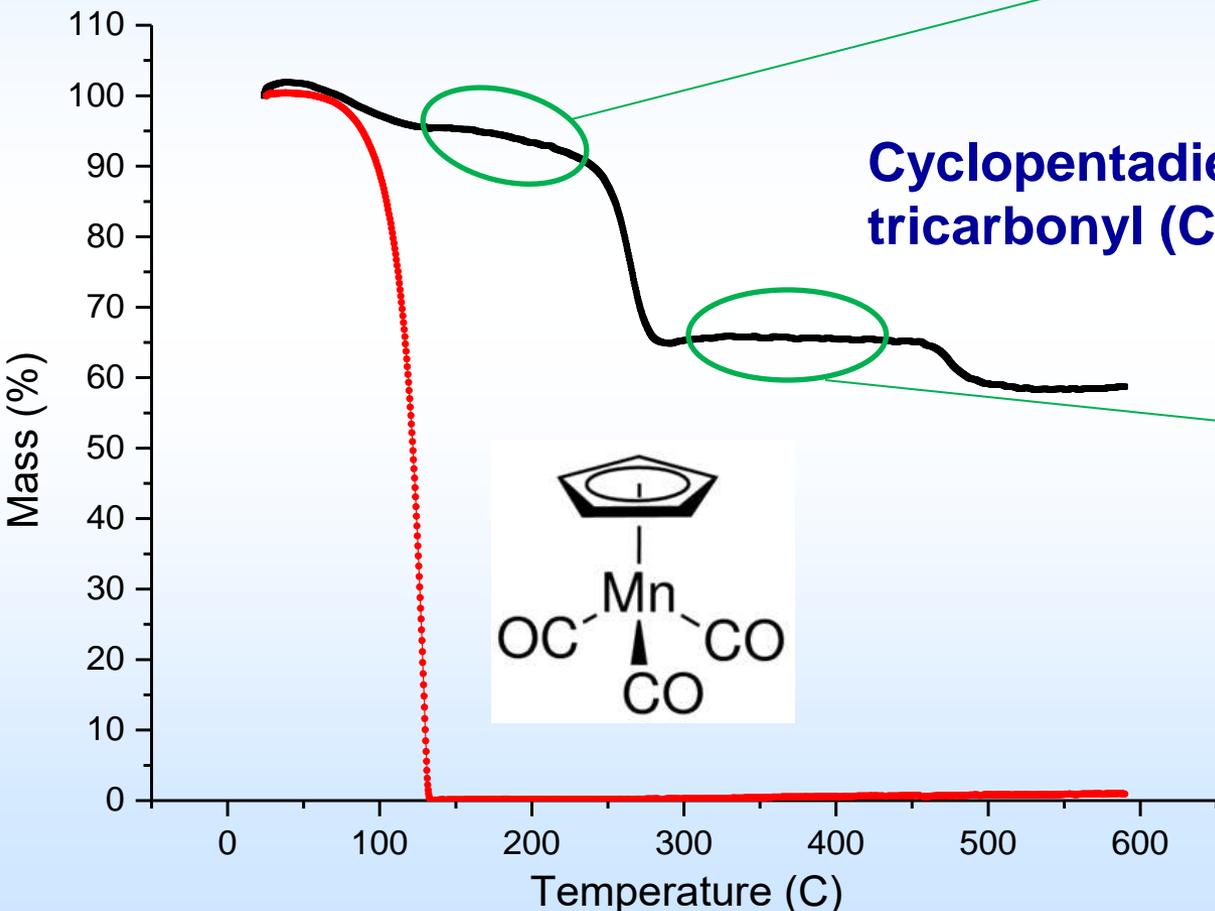
— CpMn(CO)₃ + CO₂ + O₂ (150 °C, 24 h)
— CpMn(CO)₃

плато при 200 °C

**Cyclopentadienylmanganese(I)
tricarbonyl (CpMn(CO)₃)**

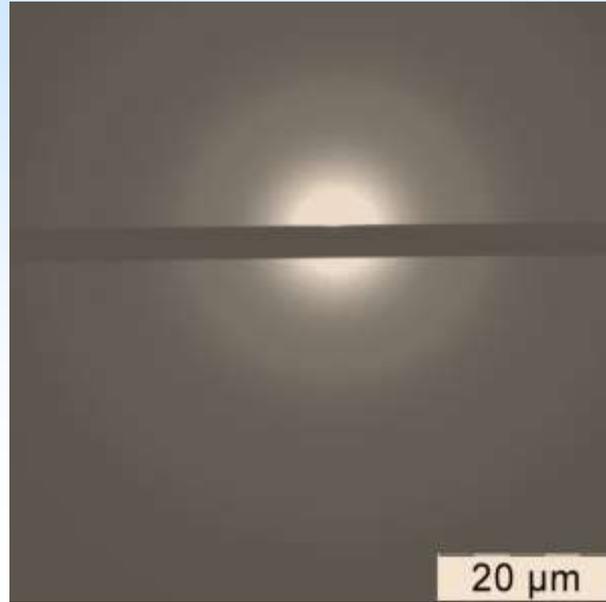
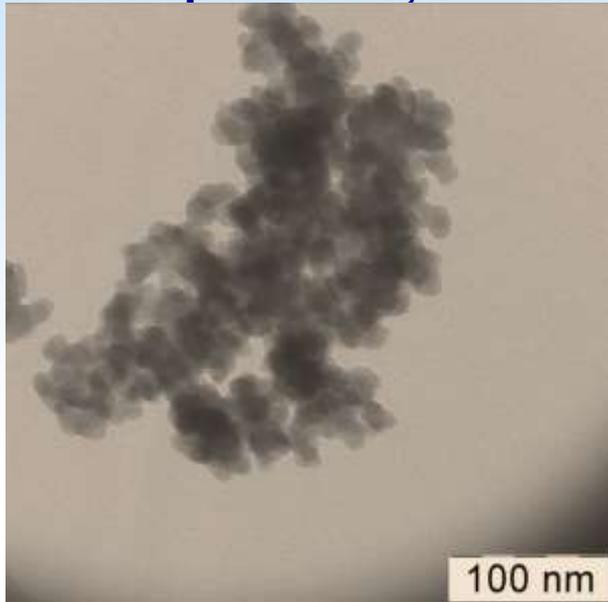
плато при 350 °C

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



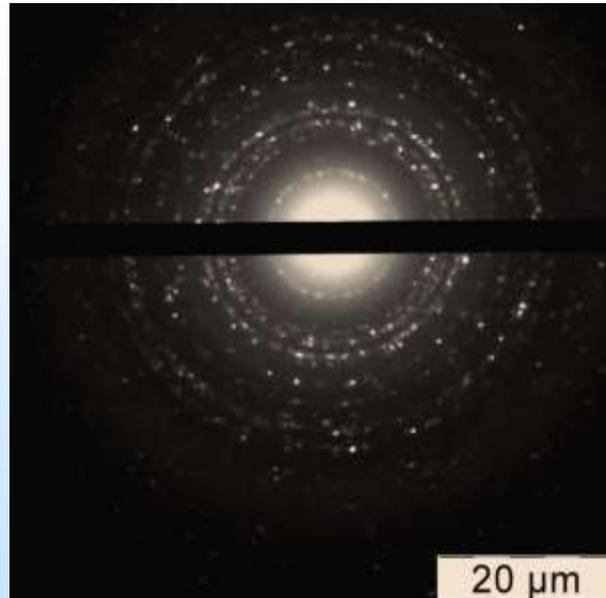
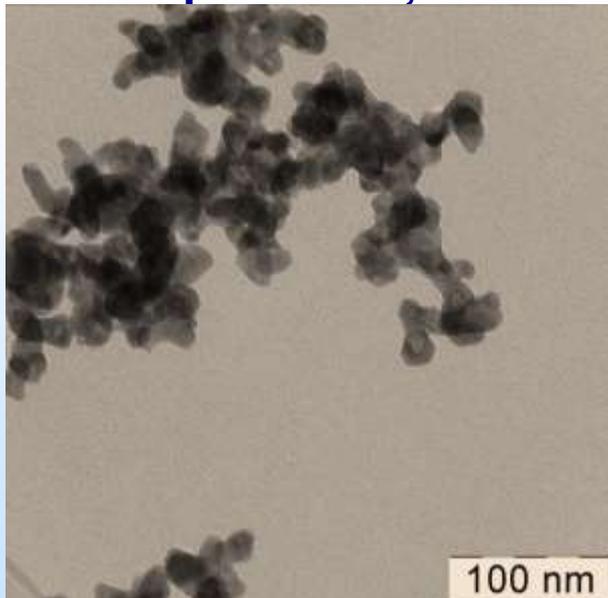
синтез 150 °С, 24 h
отжиг при 200 °С, 8 ч

Морфология /структура



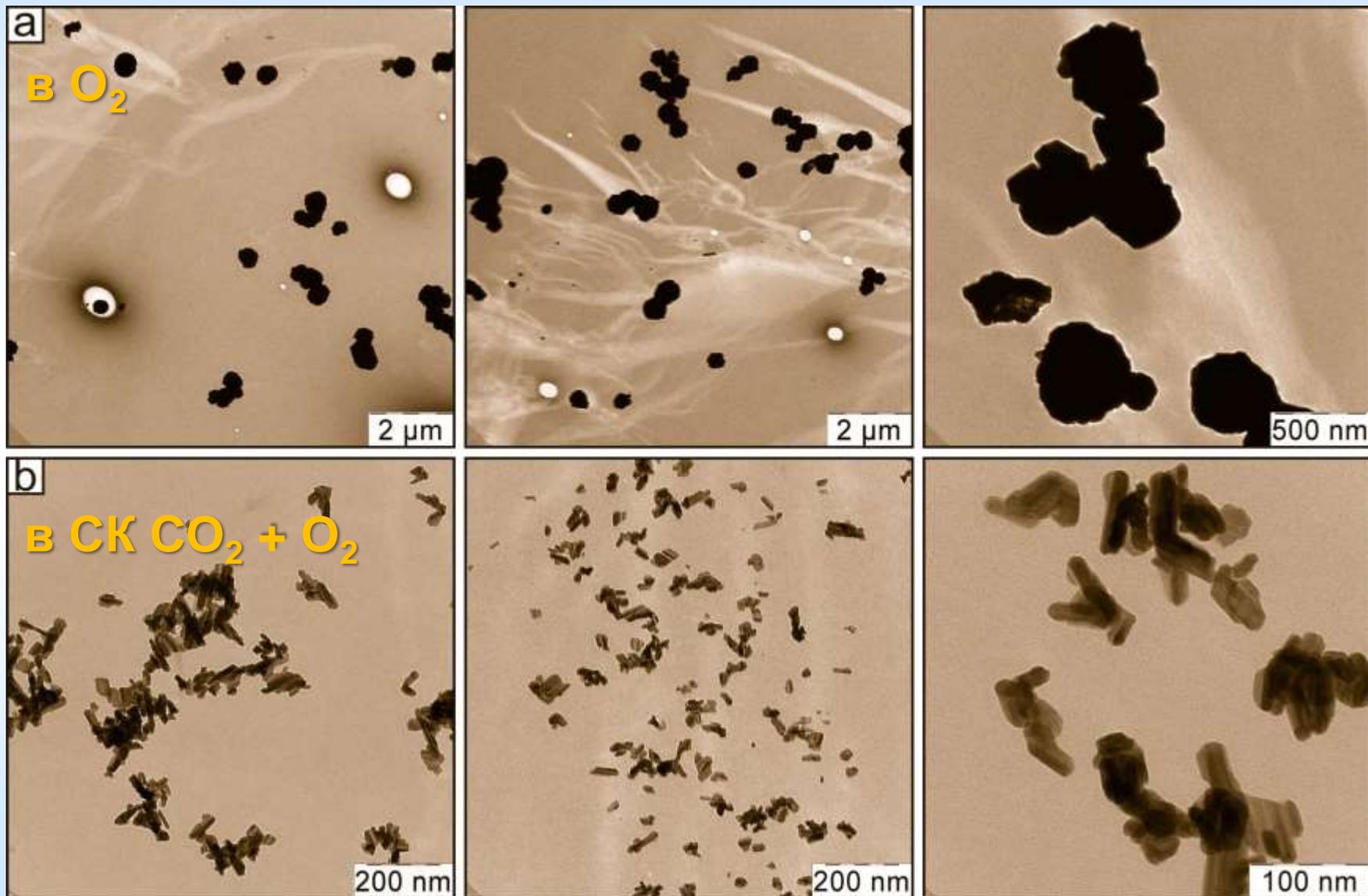
- мелкие нано-кристаллические (квазиаморфные) частицы
- средний размер – 20 нм

отжиг при 350 °С, 8 ч



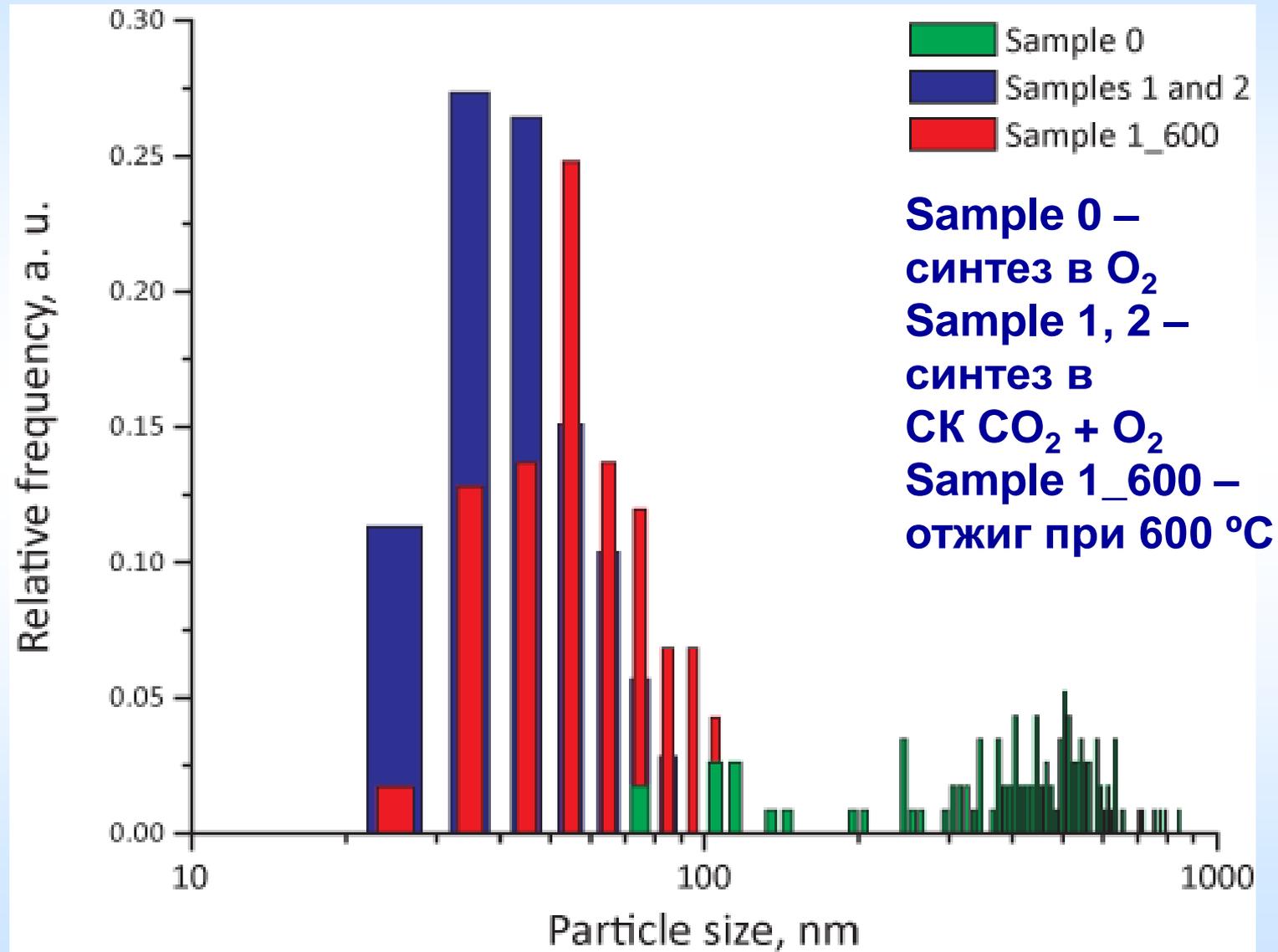
- мелкие кристаллические частицы
- средний размер – 20 нм

ПЭМ: морфология частиц MnO_x

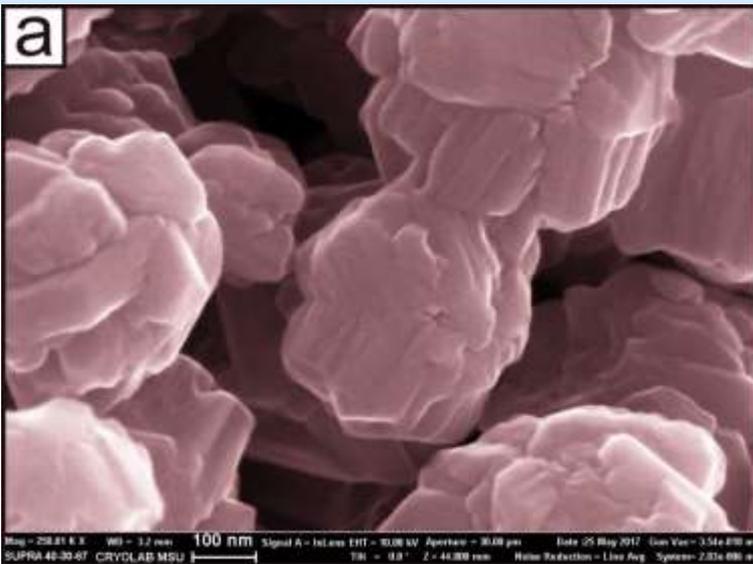


синтез в СК $CO_2 + O_2$ при 220 °C, 450 атм

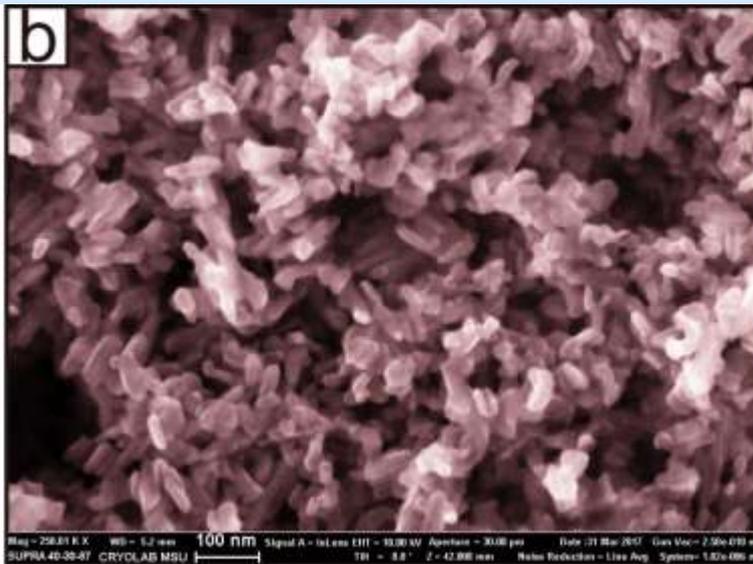
Распределение по размерам



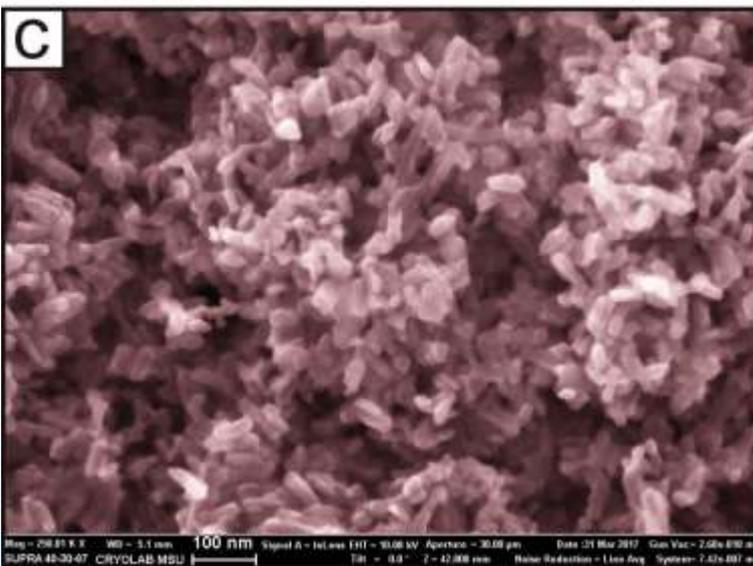
СЭМ: морфология частиц MnO_x



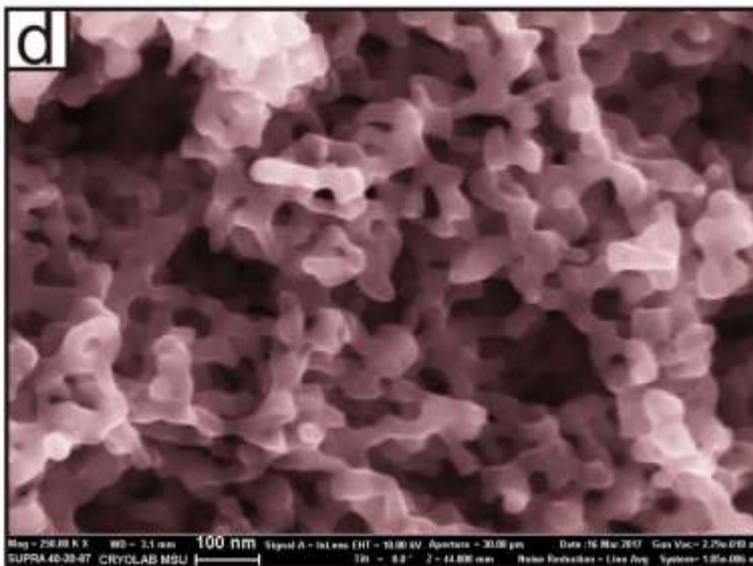
в O_2



в СК
 CO_2
+ O_2



в СК
 CO_2
+ O_2
(2x)

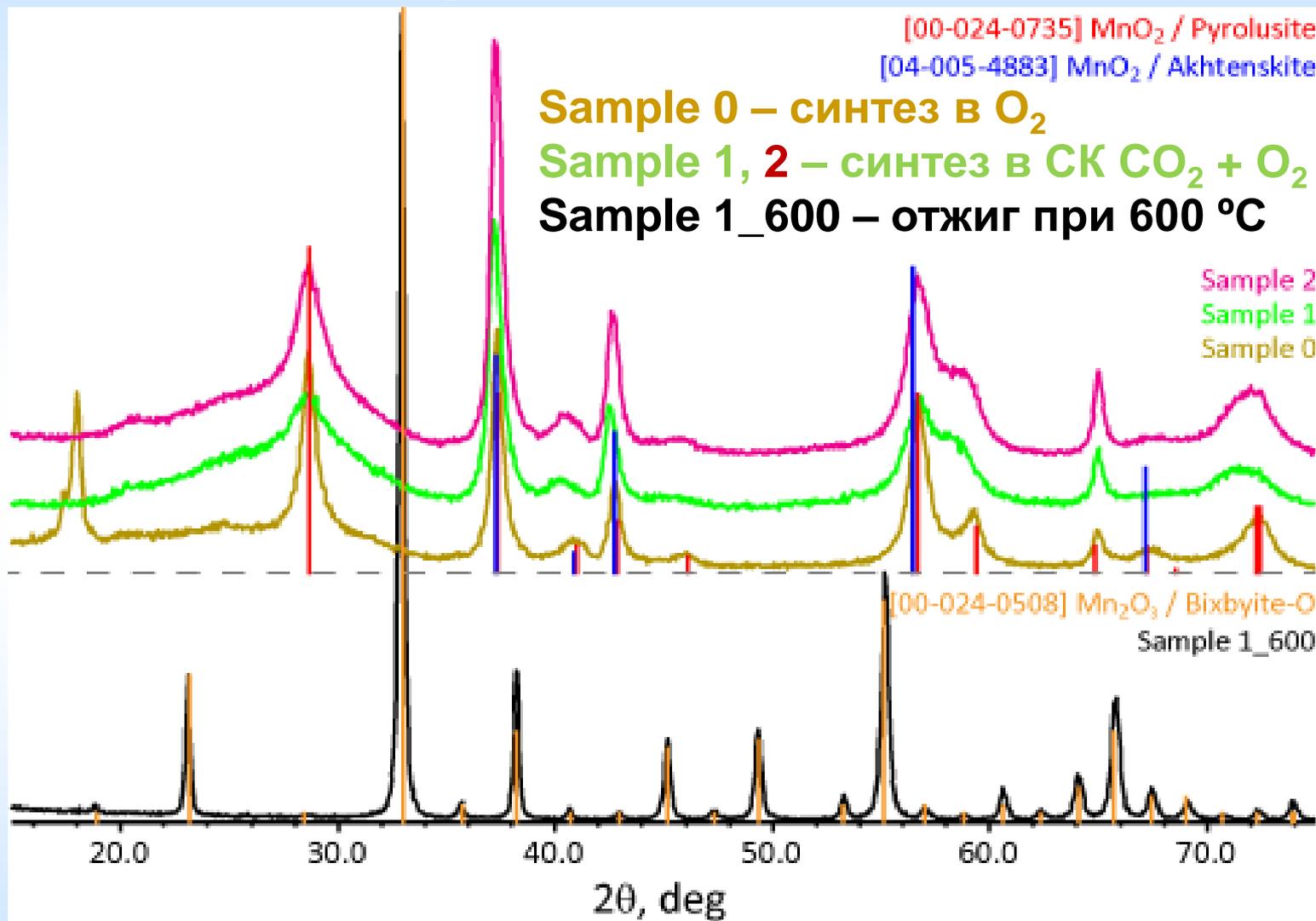


в СК
 CO_2
+ O_2
+
ОТЖИГ
600
°C

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: MnO_2 (главным образом пиролюзит, + ахтенскит)
отжиг $\rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ (биксбиит-о)

Электрохимическая активность (восстановление кислорода)

