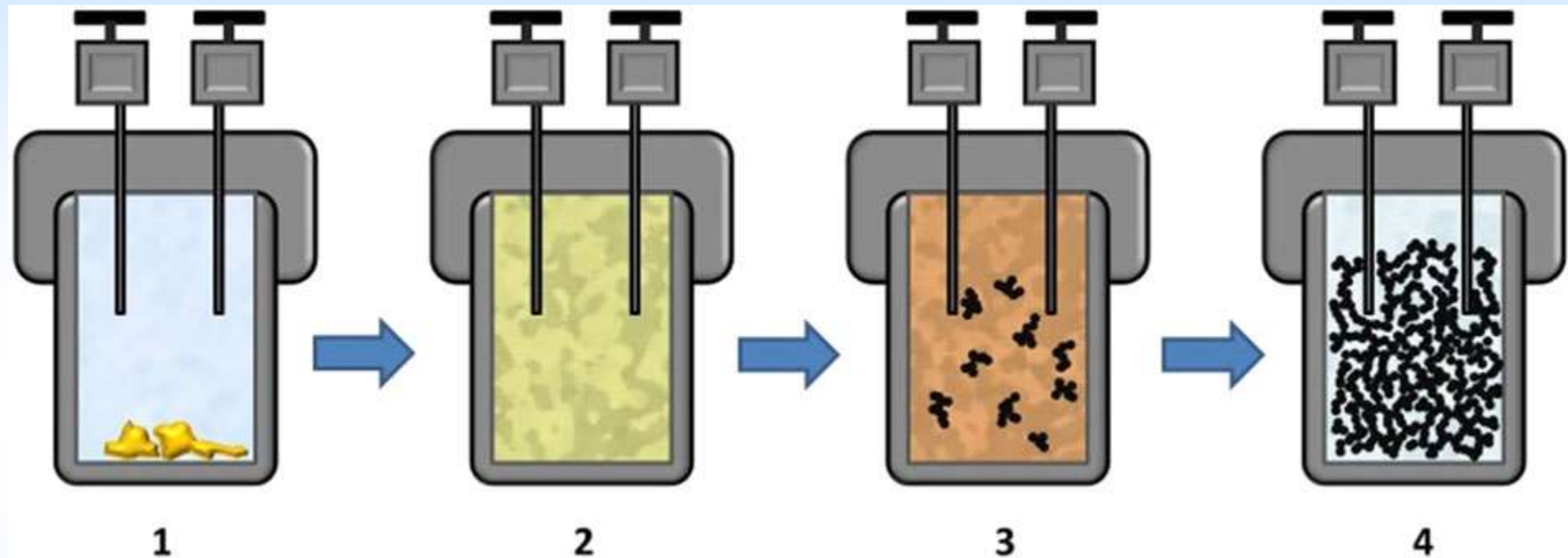


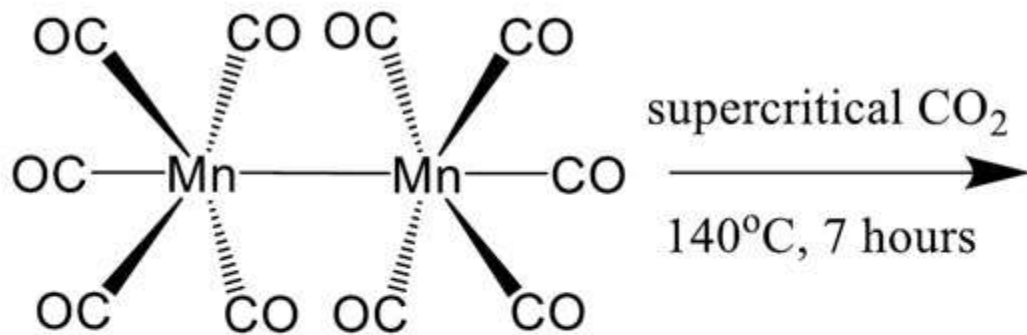
Синтез неорганических аэрогелей

Синтез аэрогелей



1. $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ помещен в реактор + CO_2 + O_2 ,
2. растворение прекурсора,
3. зарождение и рост оксидной фазы (золь),
4. формирование трехмерной структуры (гель) с последующим удалением CO_2

Синтез аэрогелей



- ✓ Simple and efficient one-step process
- ✓ Monolithic manganese oxide aerogel is formed
- ✓ Density below 20 mg/cm³
- ✓ SSA up to 170 m²/g

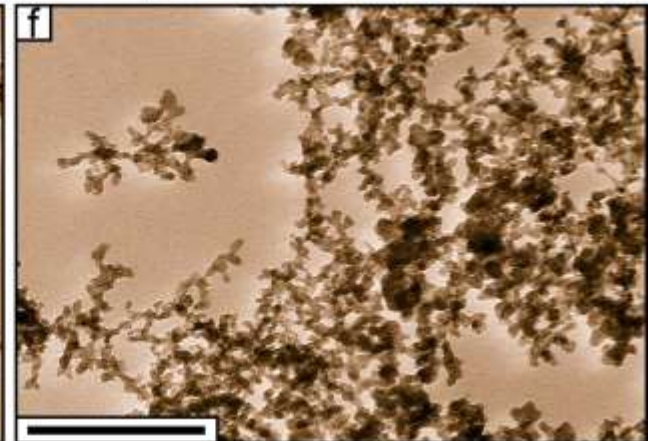
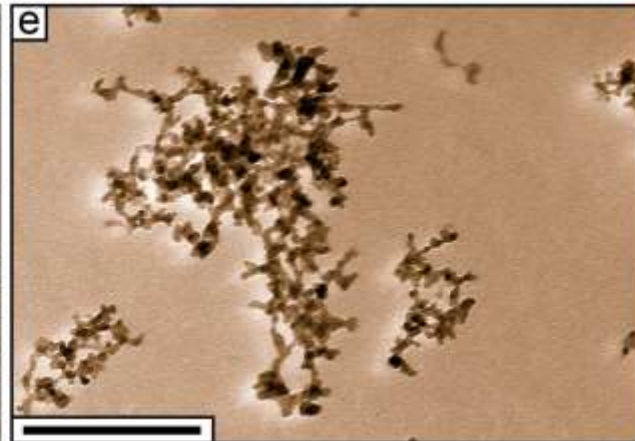
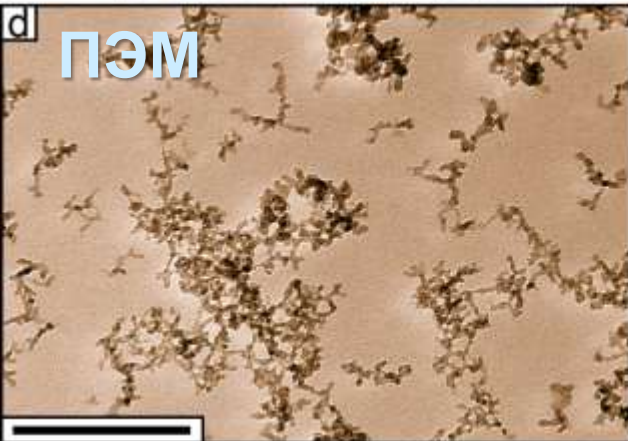
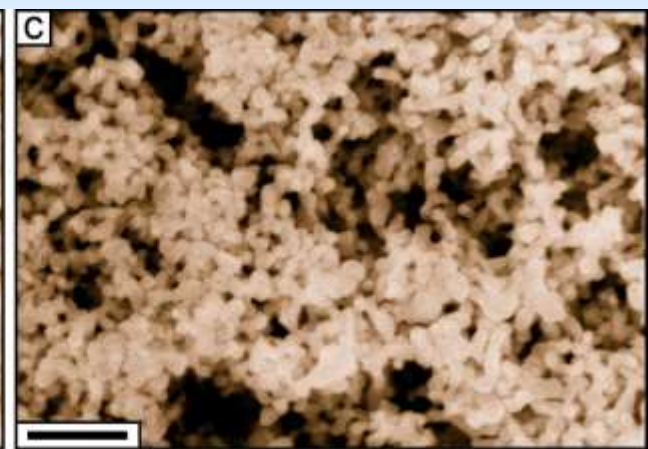
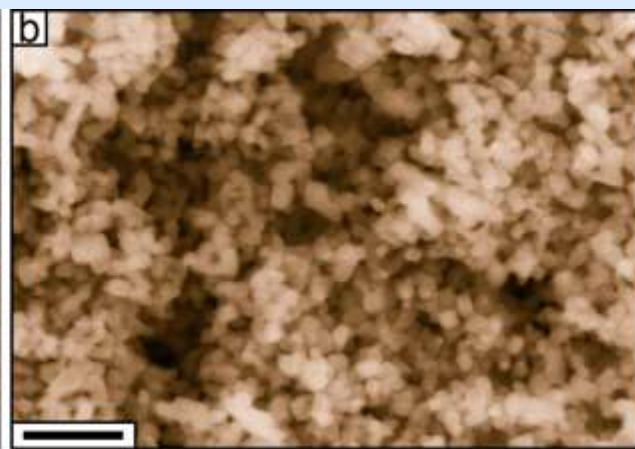
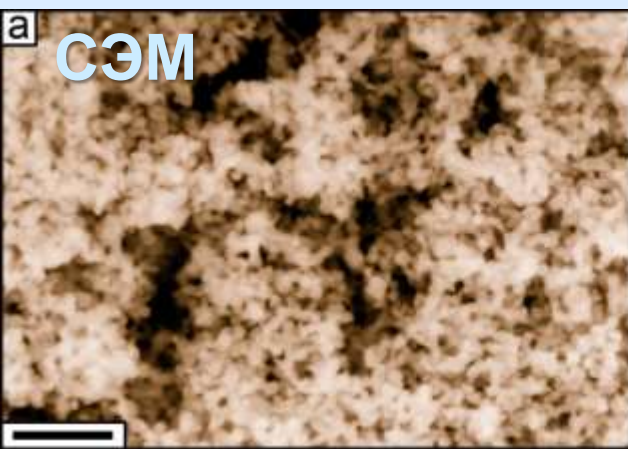


Морфология частиц MnO_x

70 мг / 20 мл

140 мг / 20 мл

280 мг / 20 мл



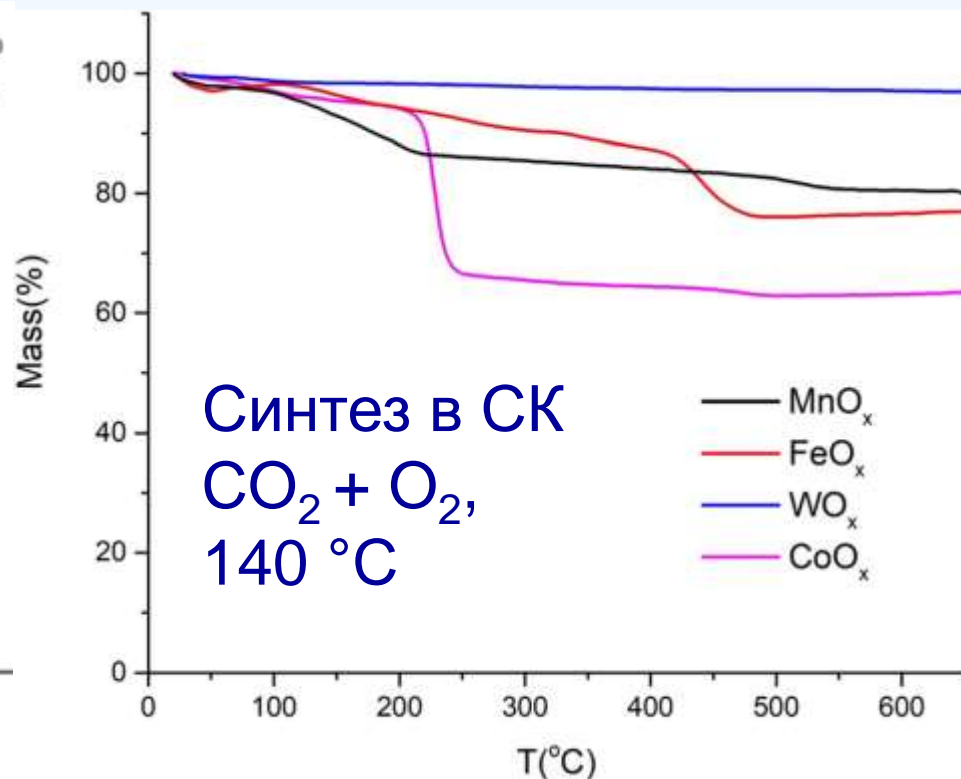
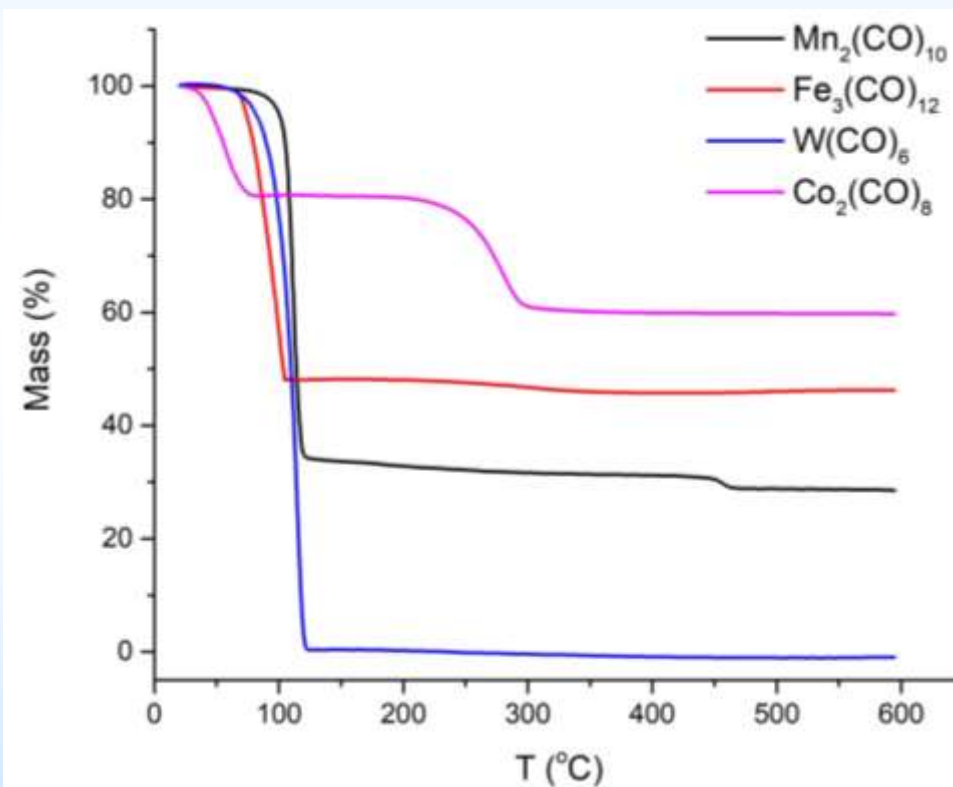
200 нм

200 нм

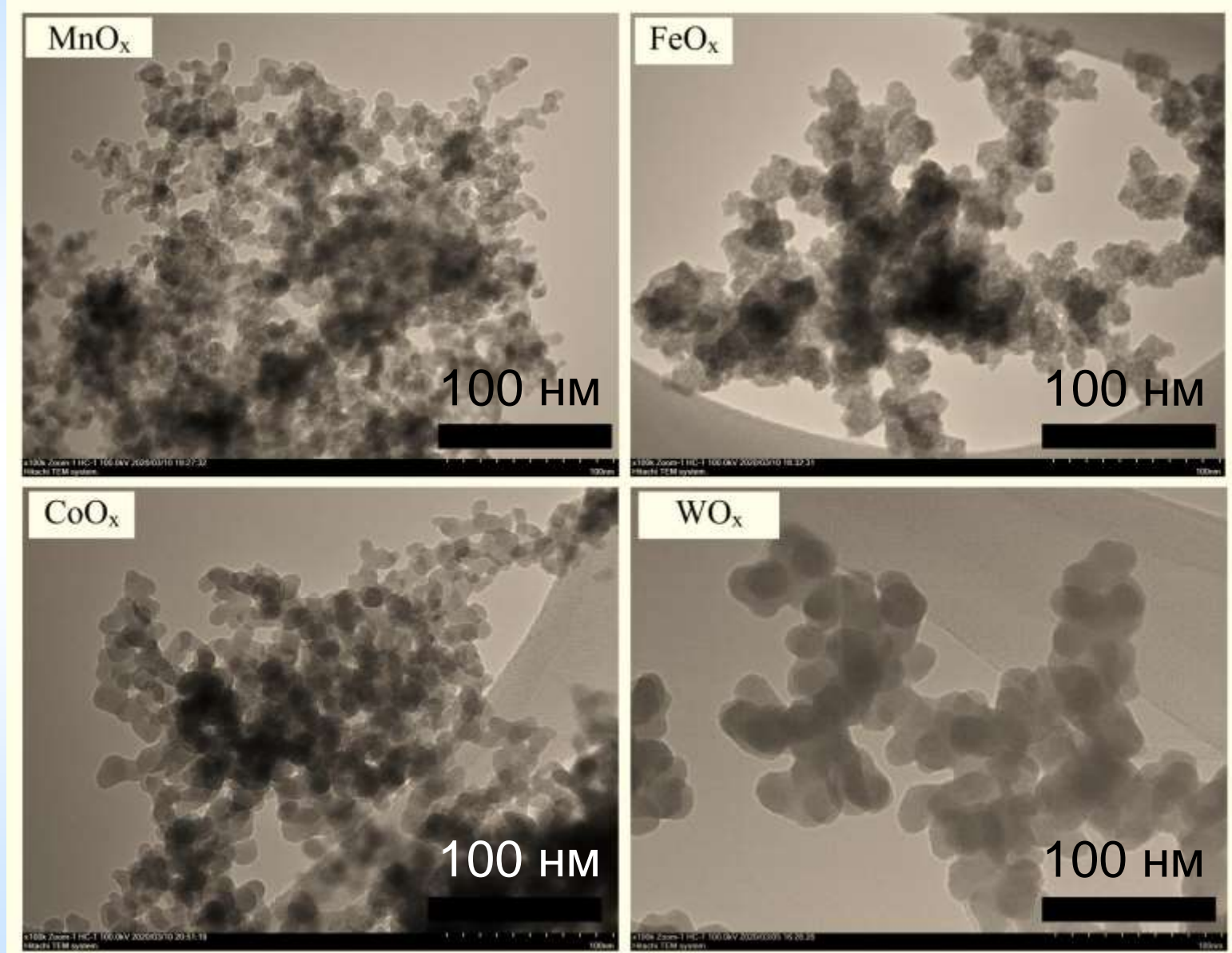
200 нм

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

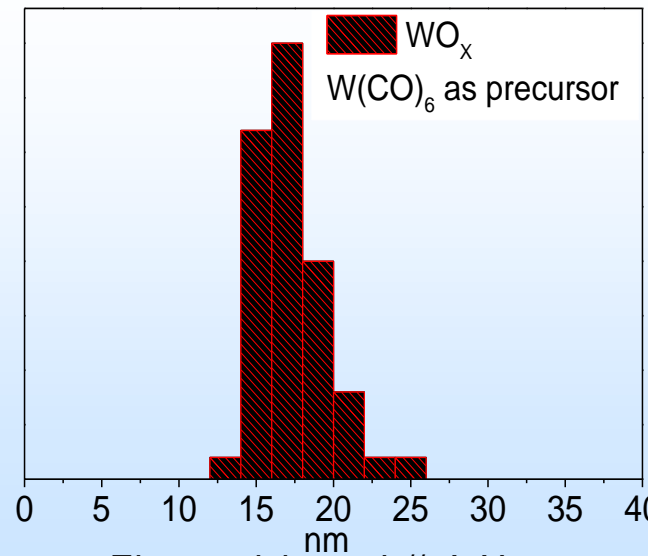
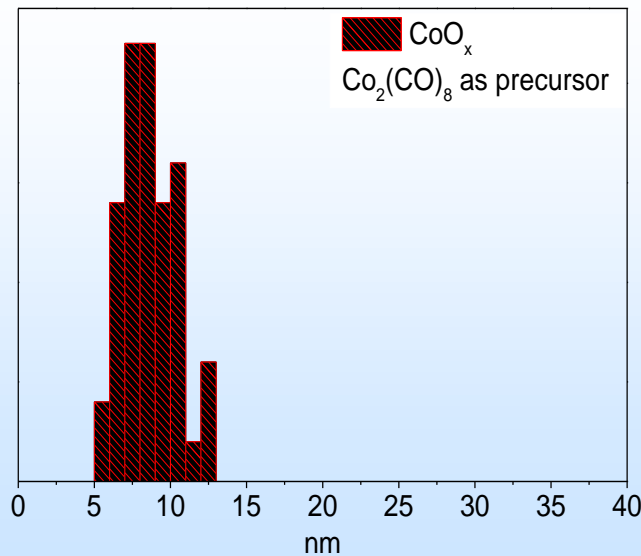
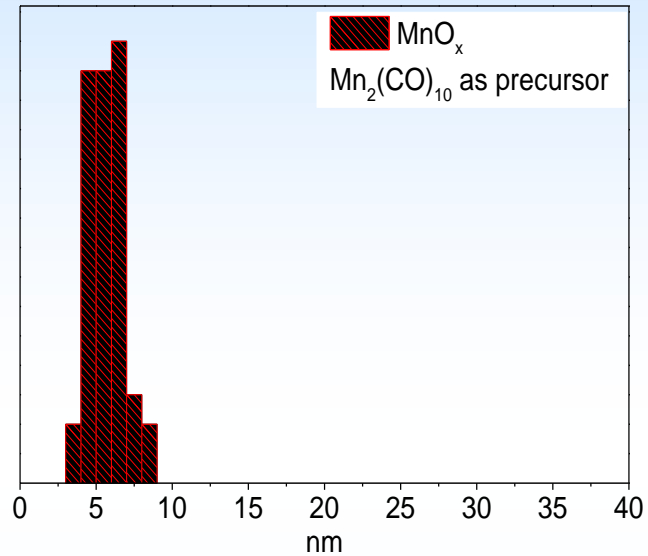
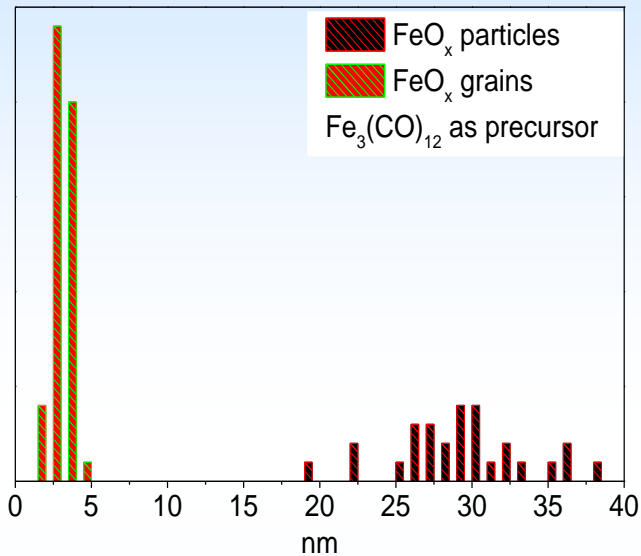
Термогравиметрический анализ прекурсоров и продуктов



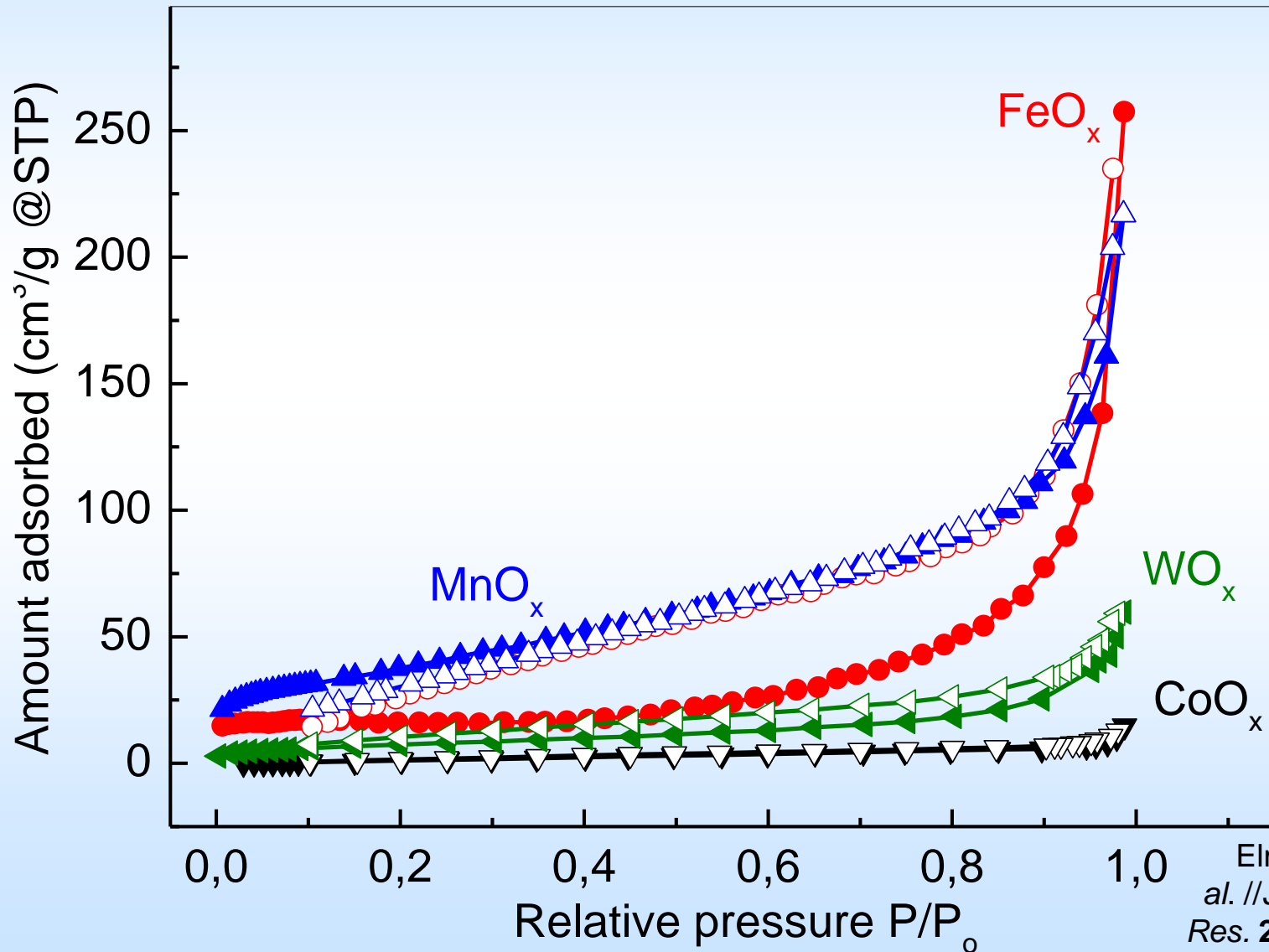
Частицы аэрогелей оксидов металлов



Распределение частиц аэрогелей по размерам



Изотермы адсорбции N_2 для аэрогелей (БЭТ)



Рассчитанные параметры пористой структуры (БЭТ)

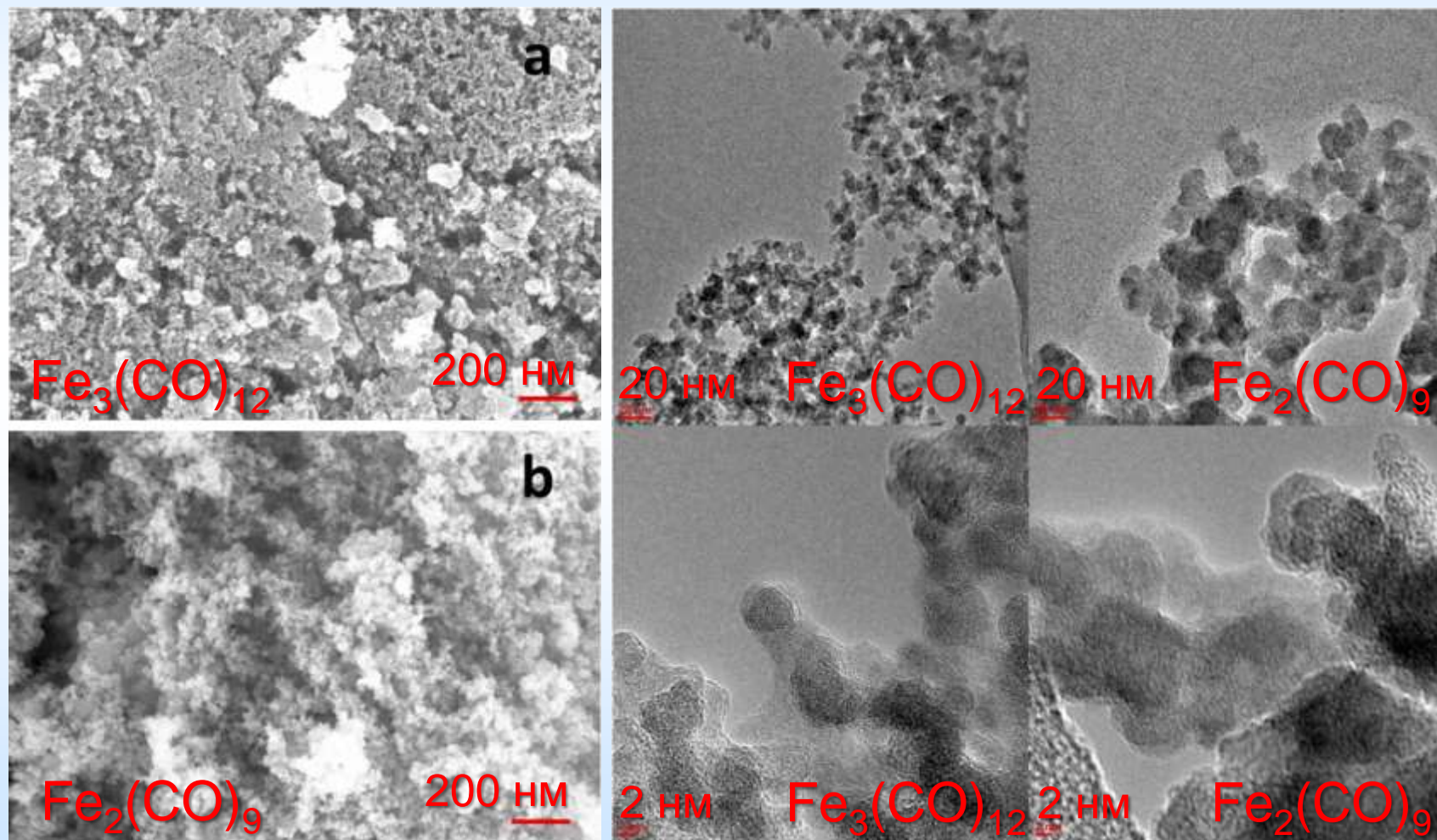
| | BET | | BJH | | Total pore volume | |
|------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| | S_{sp} , m ² /g | S_{mp}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

Аэрогели оксидов металлов: вариация прекурсора



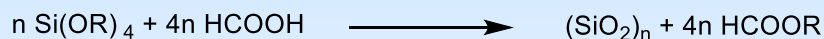
Монолитный оксидножелезный (FeO_x) аэрогель,
полученный из $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

Аэрогели оксидов металлов: вариация прекурсора

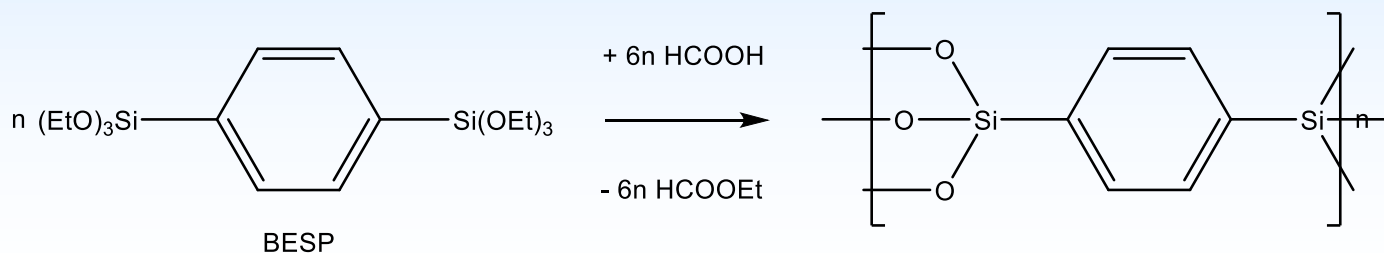


Синтез
кремнийорганических
аэрогелей

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



TMOS: R = Me



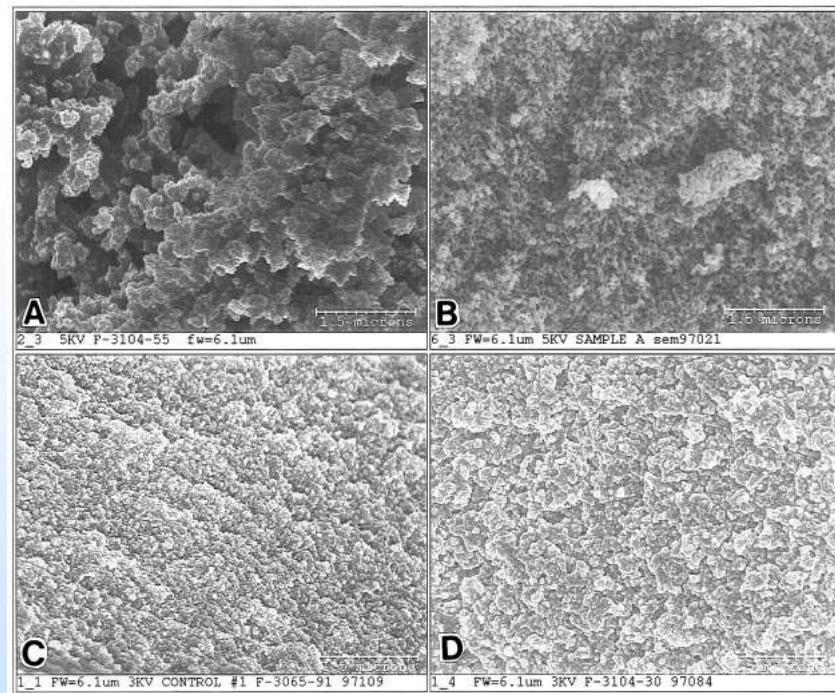
Муравьиная
кислота
ВМЕСТО ВОДЫ



фотография, (1 см × 3.2 см) кремнеземный аэрогель, из TMOS в СК CO₂

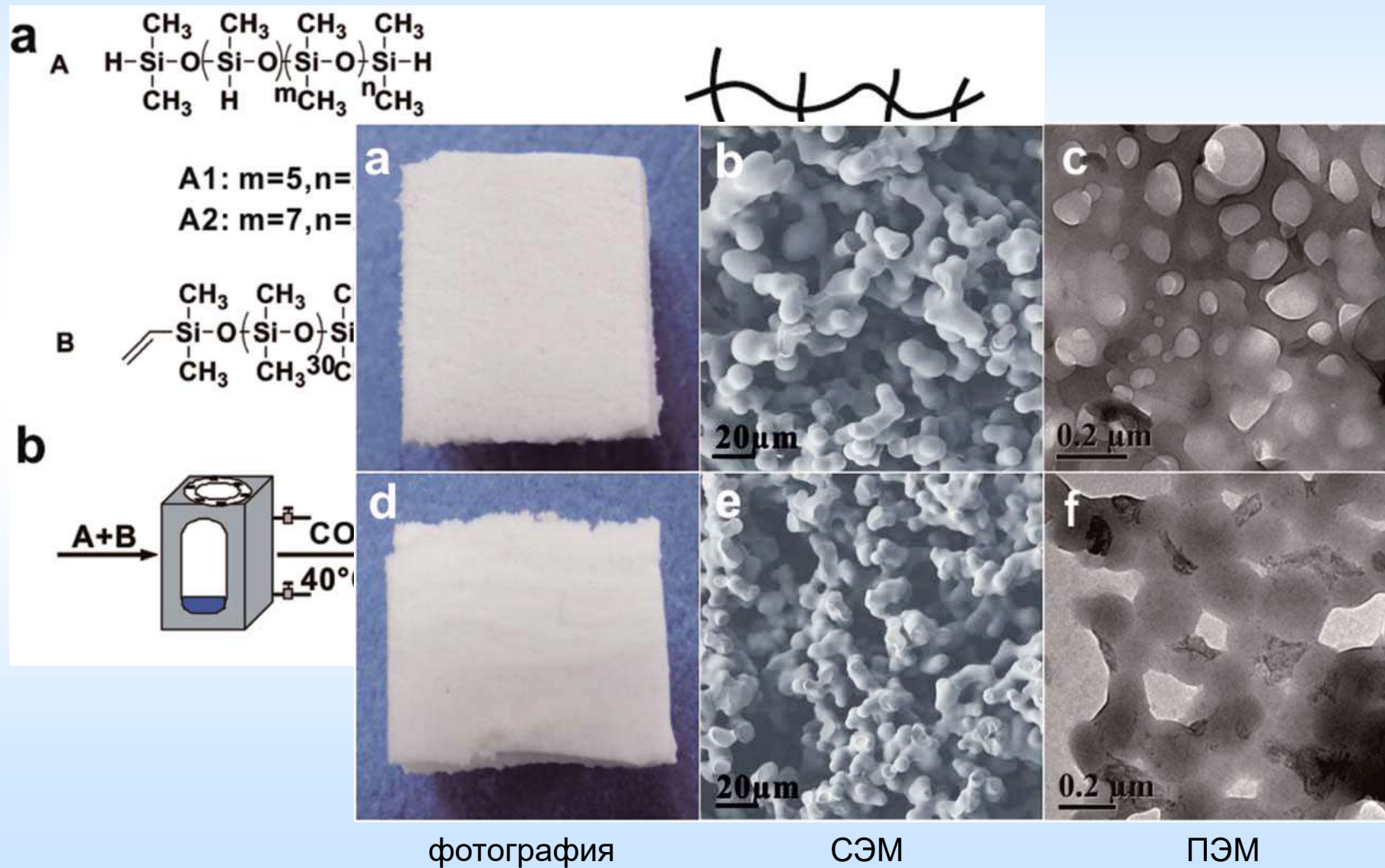
SEM:

A. TMOS + муравьиная кислота в СК CO₂,
 B. TMOS + муравьиная кислота в метаноле с сушкой в СК CO₂,
 C. TMOS + муравьиная кислота с сушкой в СК CO₂,
 D. BESP + муравьиная кислота в СК CO₂ (phenylene-bridged polysilsesquioxane)

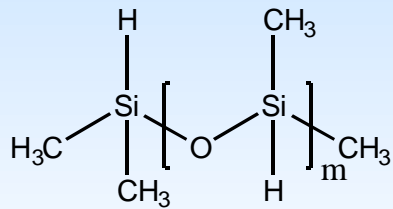


обзор: Pigaleva *et al.* // *Polym. Sci. B* 2016, 58, 235

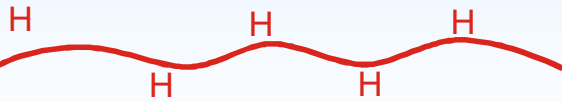
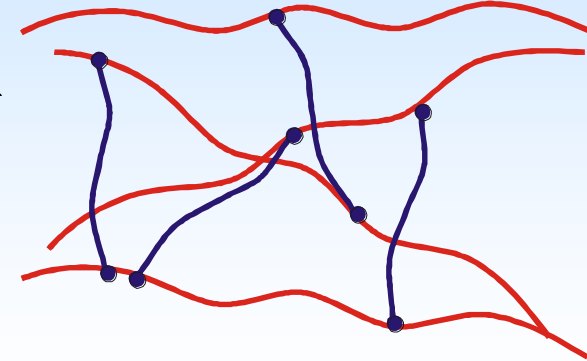
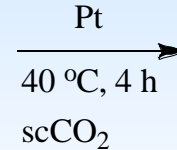
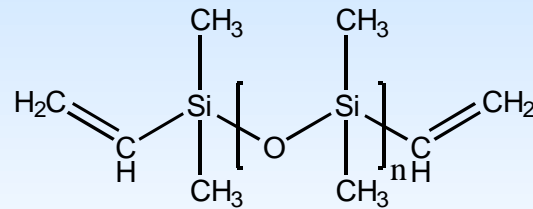
Zou et al. // RSC Adv. 2015, 5, 76346



Синтез аэрогелей



+



$m \approx 70$
(SILRES BS 94,
Wacker
Chemie AG,
Germany)

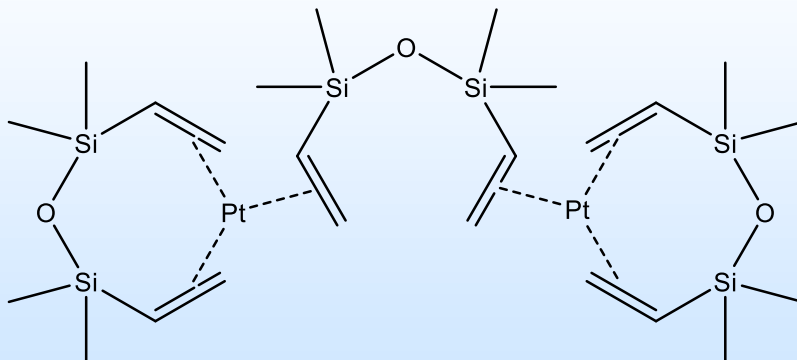


$n \in [8, 11, 15, 35, 63]$

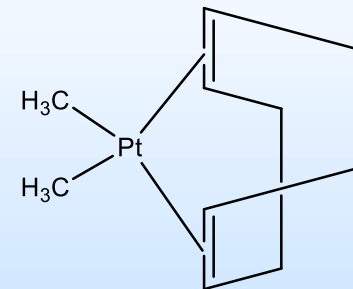
FTIR: отсутствие Si-H и SiCH=CH₂ групп

**Использование катализатора Шпаера:
H₂PtCl₆ в изопропанол**

также были успешно протестированы другие катализаторы :

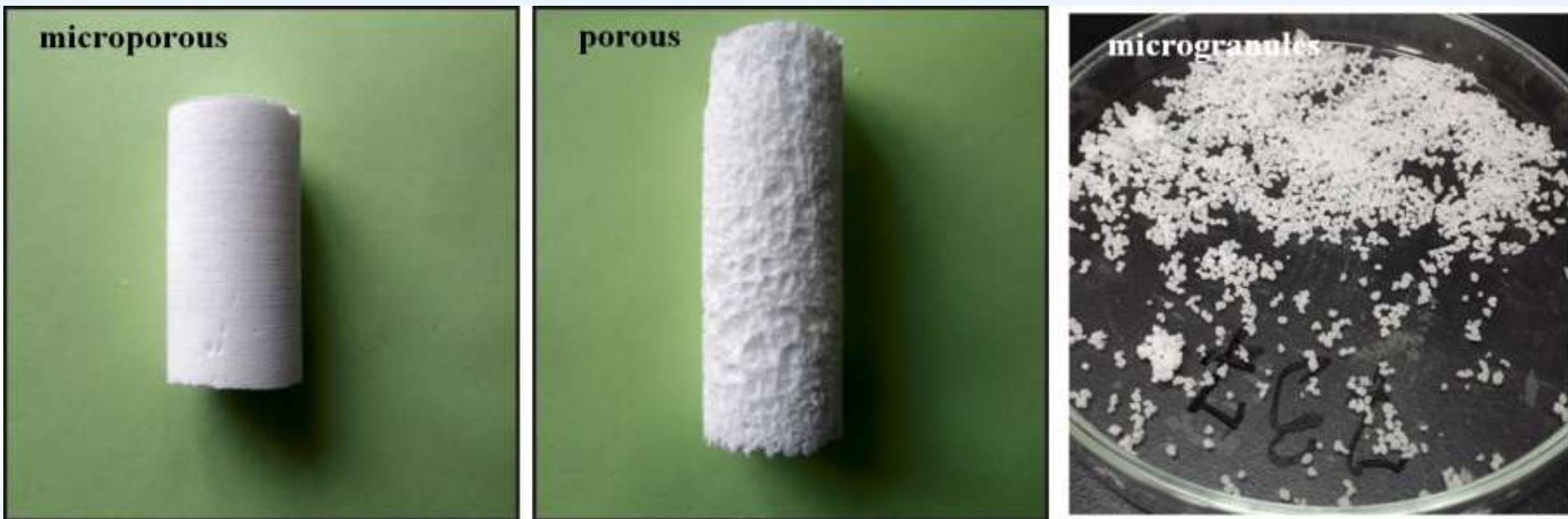


Катализатор Карстеда



(1,5-циклооктадиен)диметилплатина

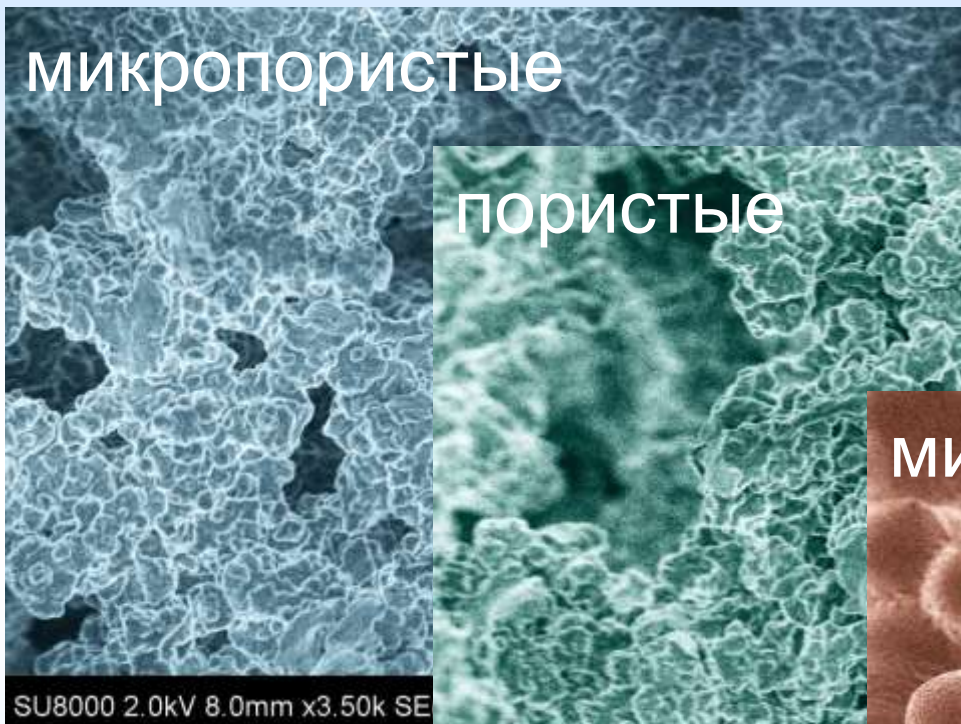
Внешний вид аэрогелей



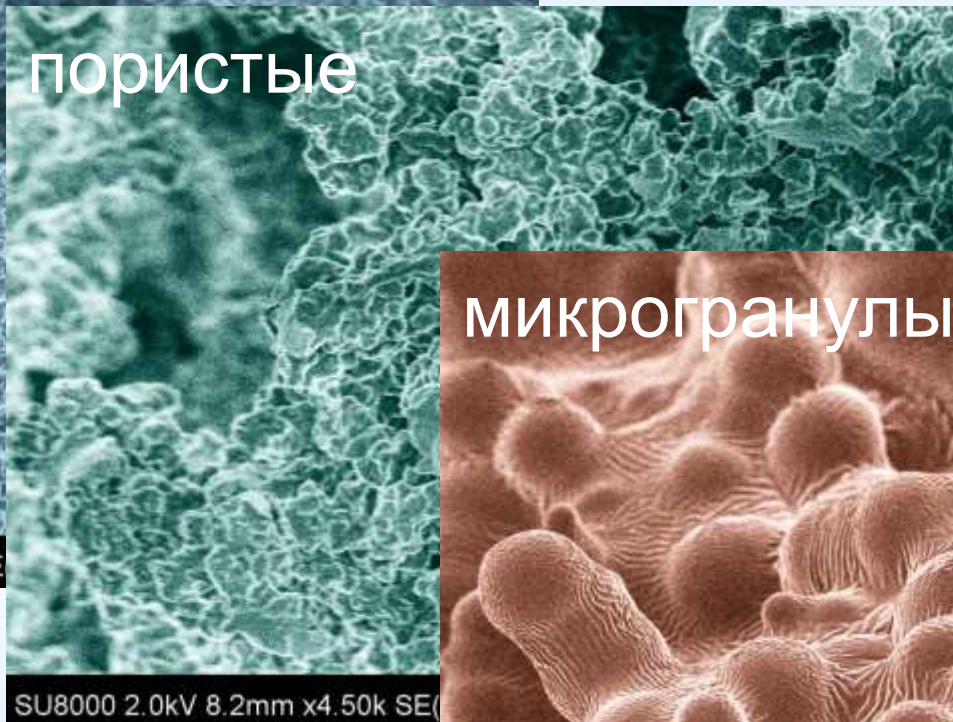
фотографии аэрогелей разной морфологии

Морфология аэрогелей

микropористые



пористые



микpогранулы



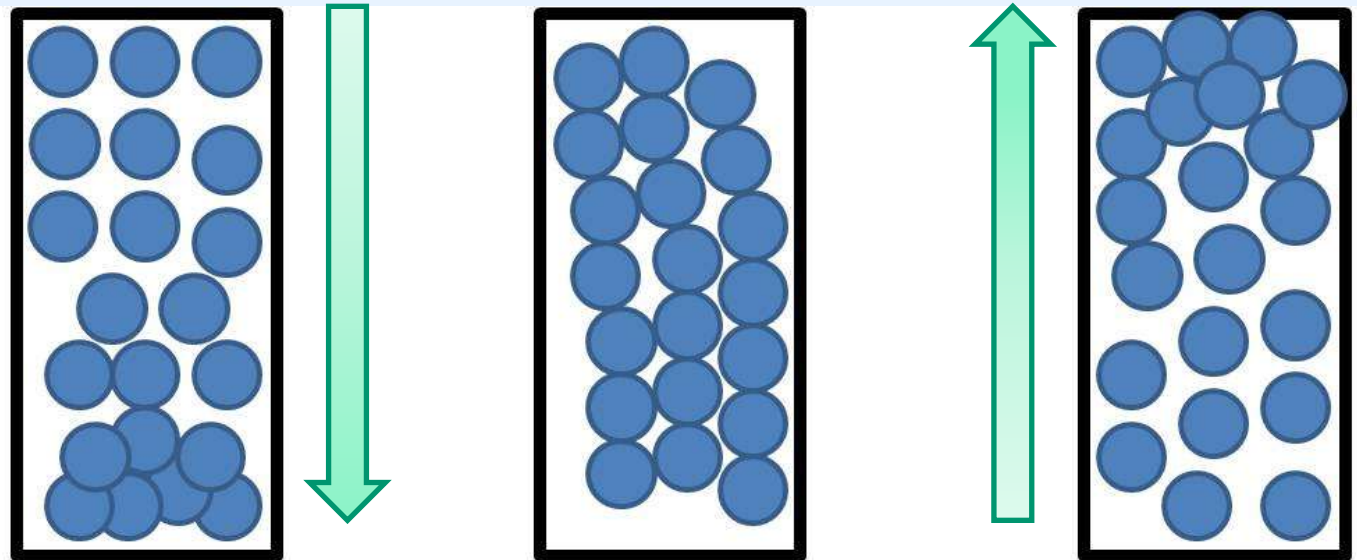
СЭМ, запыление Pt/Pd
(80/20), 7 нм

Плотность аэрогелей, разные давления CO₂

| № | плотность CO ₂ , г/см ³ | концен- трация, мг/см ³ | плотность, г/см ³ | 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_2



Concentration
 CO_2 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_2) и дисперсной фазы (эмульсии или суспензии
частиц)

Elmanovich et al. //

J. Supercrit. Fluids, 2018, 133, 512

Плотность аэрогелей, разные концентрации прекурсора

| № | плотность CO ₂ , г/см ³ | концентрация, мг/см ³ | плотность, г/см ³ | 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 ³ | плотность, г/см ³ | морфология |
|---|-----|-------------------------------------|---------------------------------|------------------|
| 1 | 8 | 130 | 0.15 | микро-пористая |
| 2 | 11 | 130 | 0.16 | микро-пористая |
| 3 | 15 | 130 | 0.13 | микро-пористая |
| 4 | 35 | 130 | 0.28 | пористая |
| 5 | 63 | 130 | 0.75 | плотный материал |

для $T = 40$ °C, 4 ч, $\rho(\text{CO}_2) = 0.98$ г/см³ Elmanovich et al. // *J. Supercrit. Fluids*, 2018, 133, 512

Эволюция краевого угла



$n = 8$



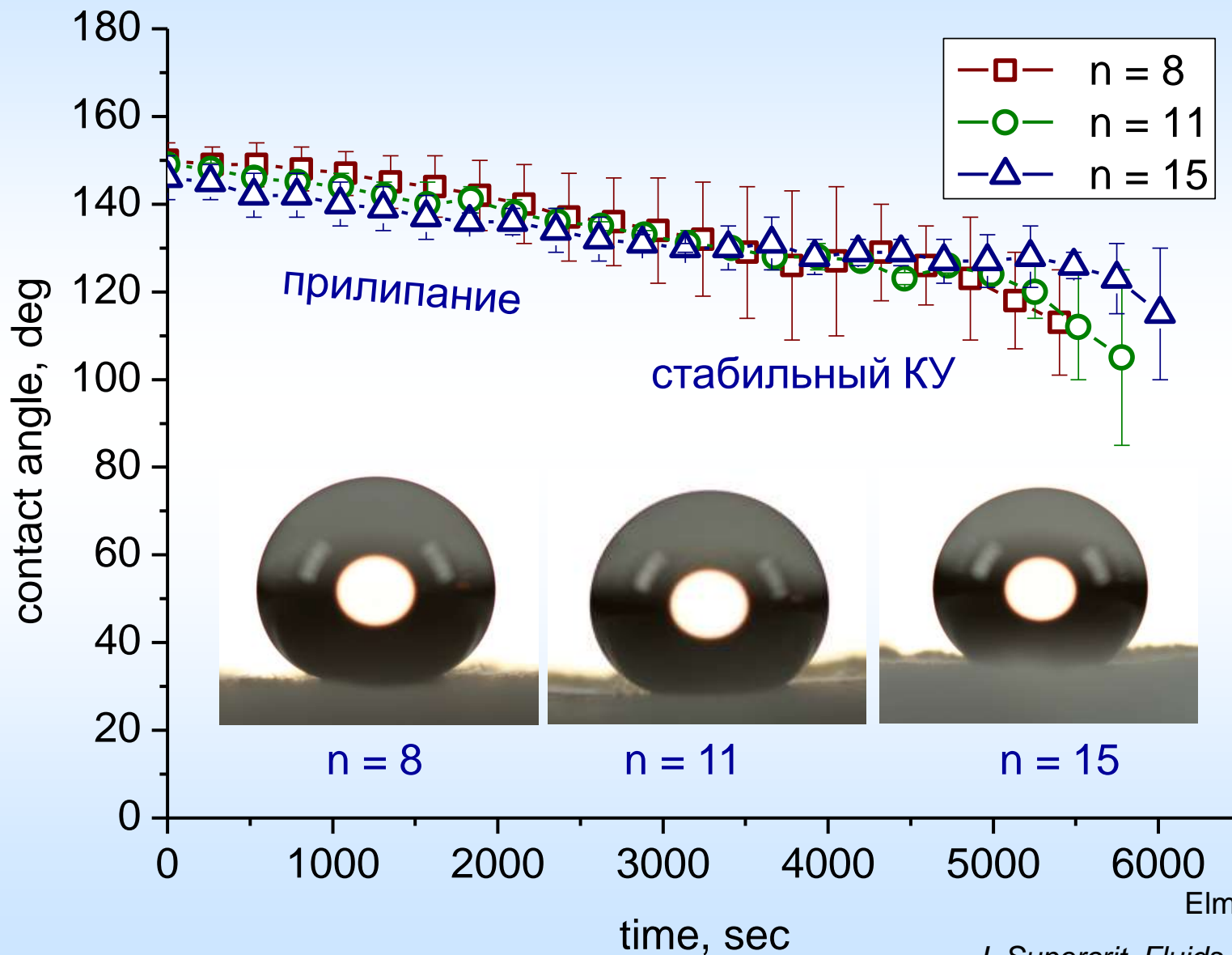
$n = 11$



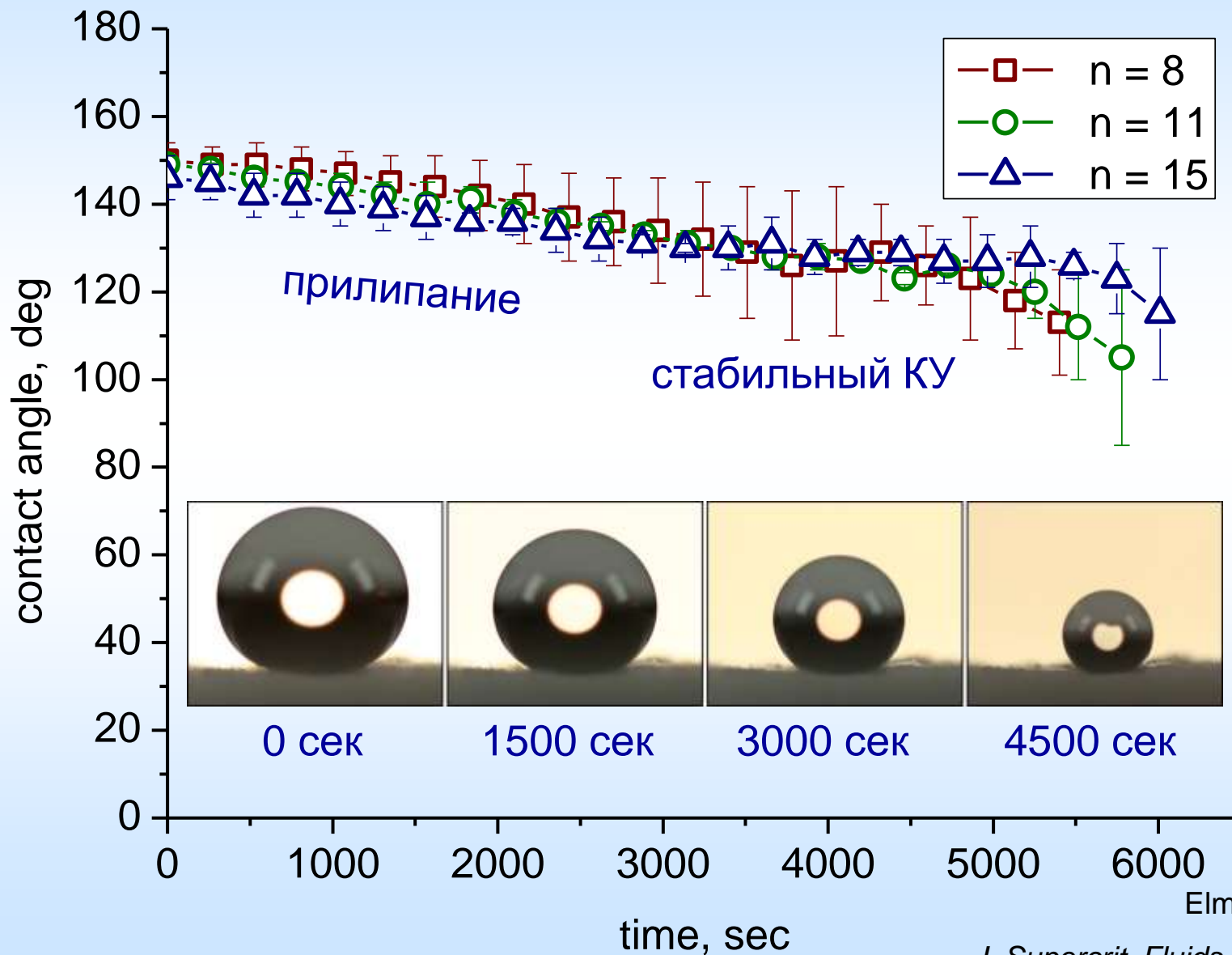
$n = 15$

начальный объем капли 10 мкл

Эволюция краевого угла



Эволюция краевого угла



Механические свойства аэрогелей, разные длины n

| № | n | плотность, г/см ³ | 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

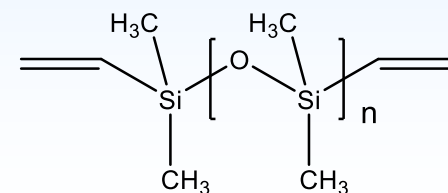
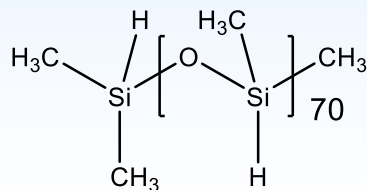
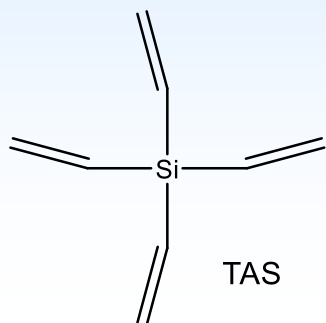
| № | n | плотность, г/см ³ | абсорбция толуола |
|---|-----|------------------------------|-------------------|
| 1 | 8 | 0.15 | 7.7 |
| 2 | 11 | 0.16 | 7.8 |
| 3 | 15 | 0.13 | 8.4 |
| 4 | 35 | 0.28 | 7.4 |
| 5 | 63 | 0.75 | 7.7 |



Экстракция из смесей воды и ТГФ

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

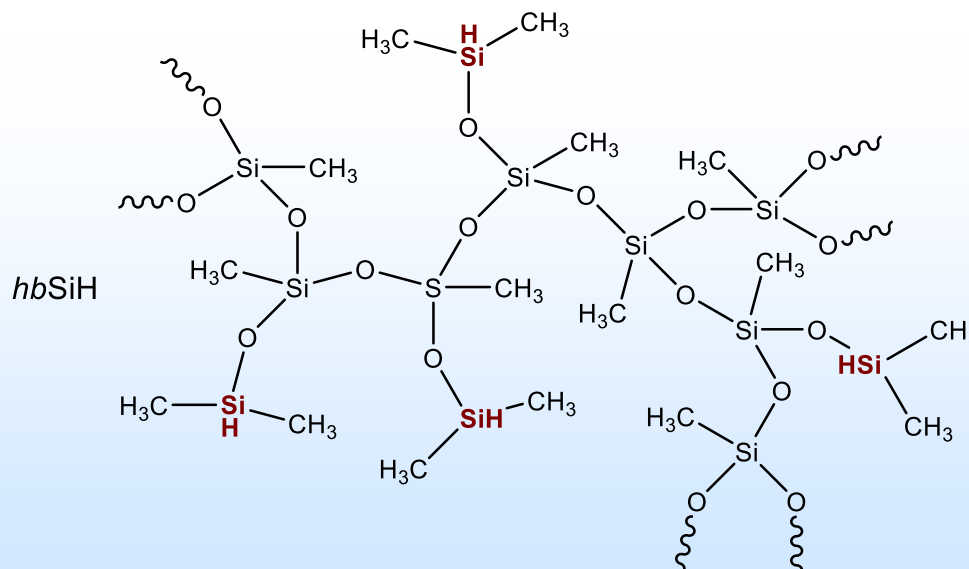
Синтез с участием тетрааллилсилана



BS-94

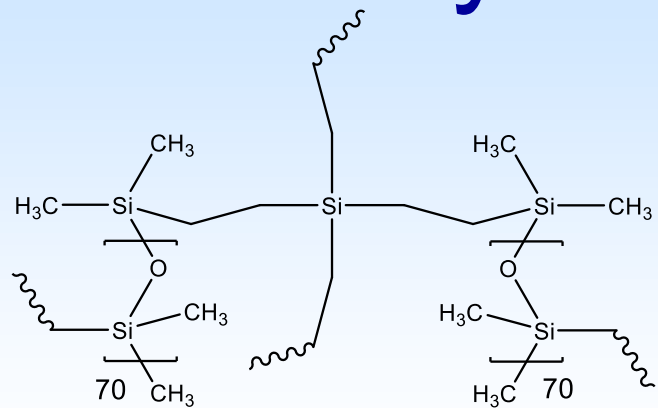
LDV

реагенты

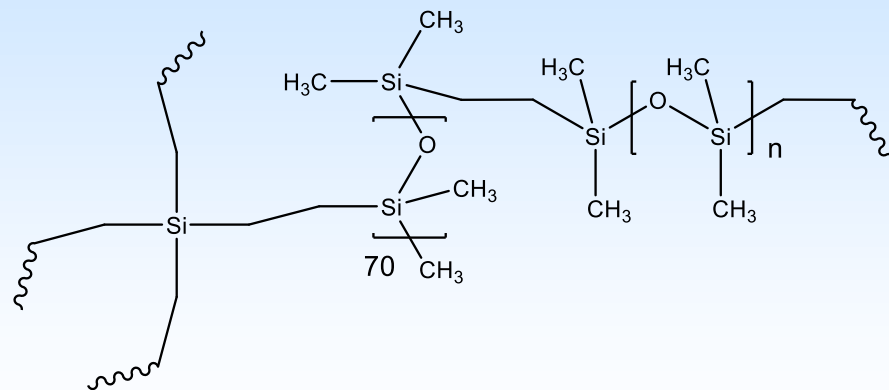


Катализаторы:
Спаера,
Карстеда,
 $\text{Pt}(\text{COD})(\text{CH}_3)_2$

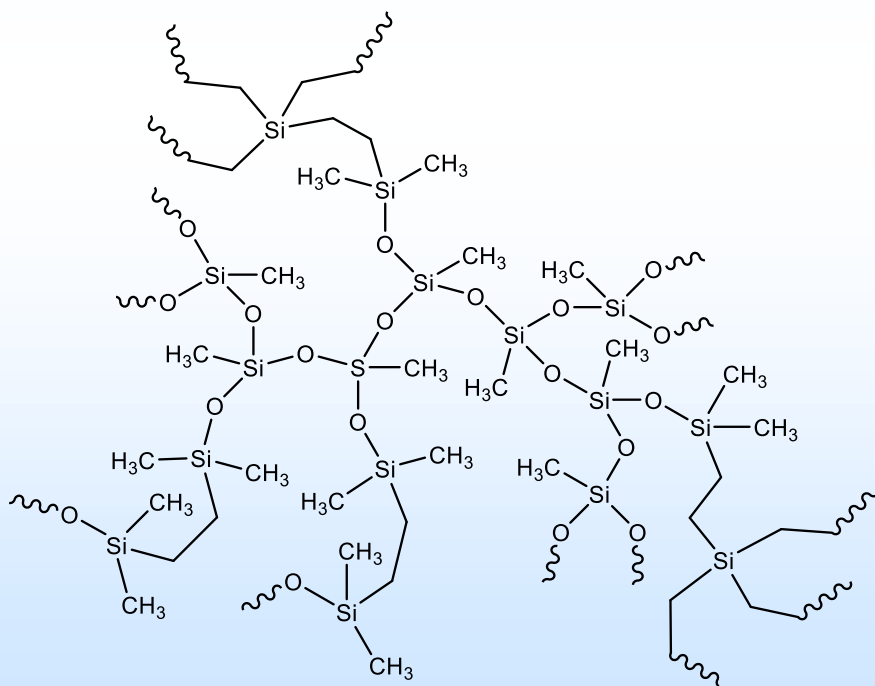
Синтез с участием ТАС: продукты



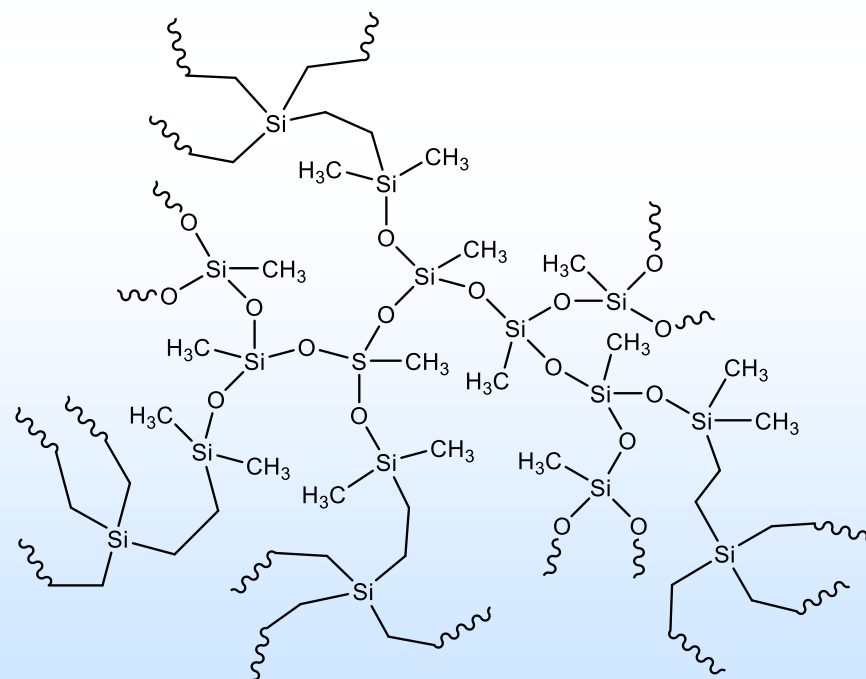
TAS + BS-94



TAS + LDV + BS-94

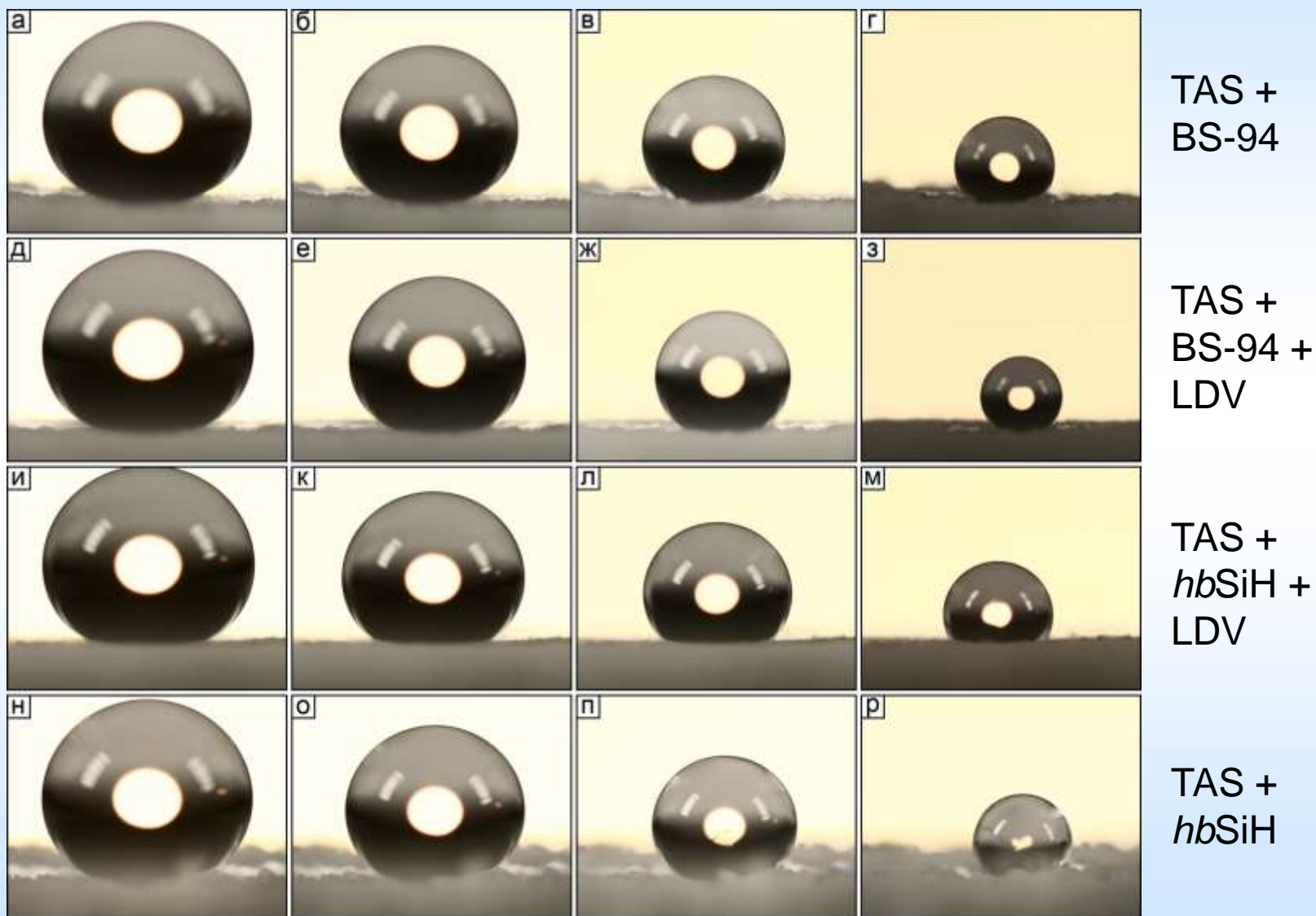


hbSiH + LDV + TAS

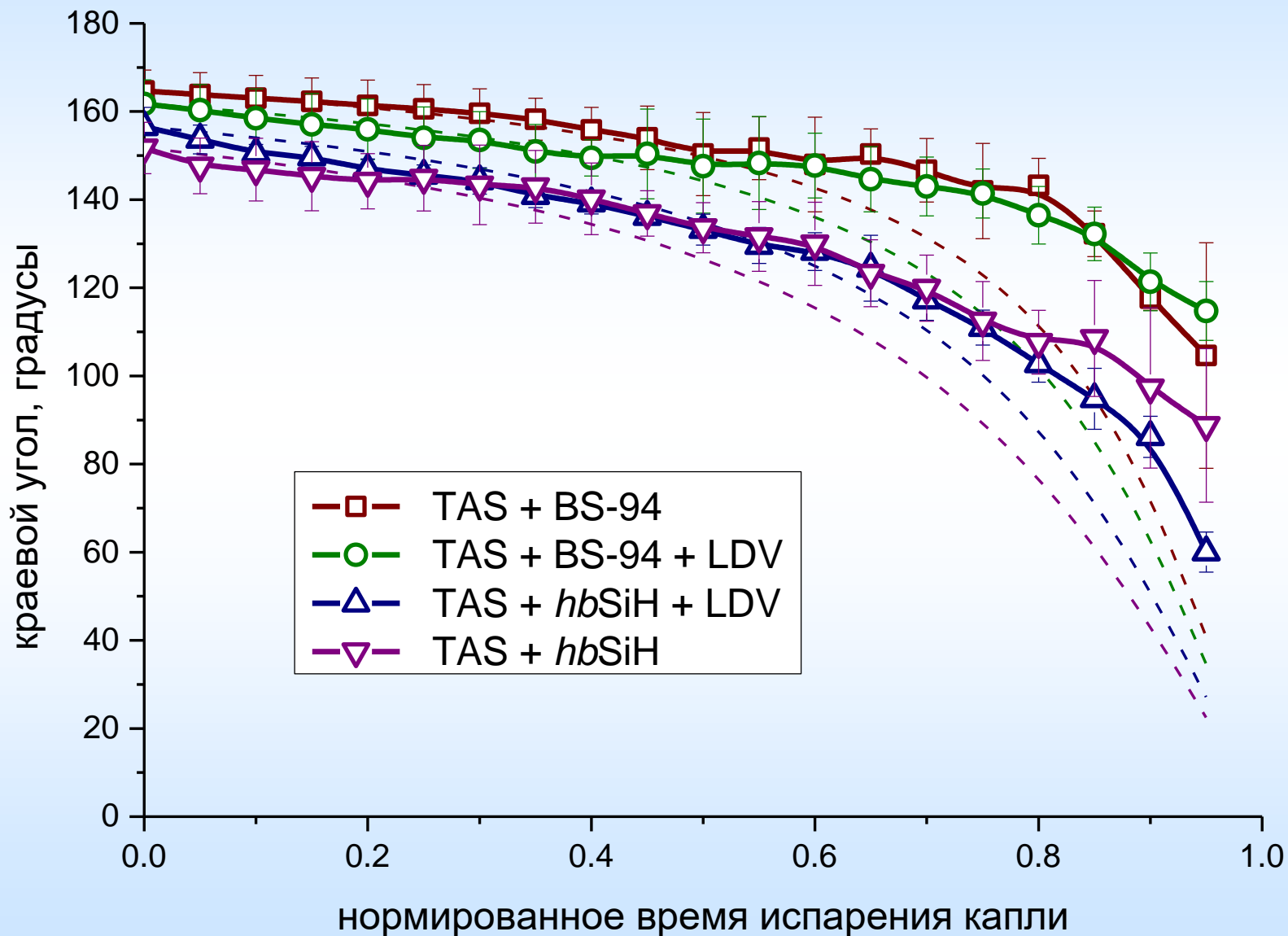


hbSiH + TAS

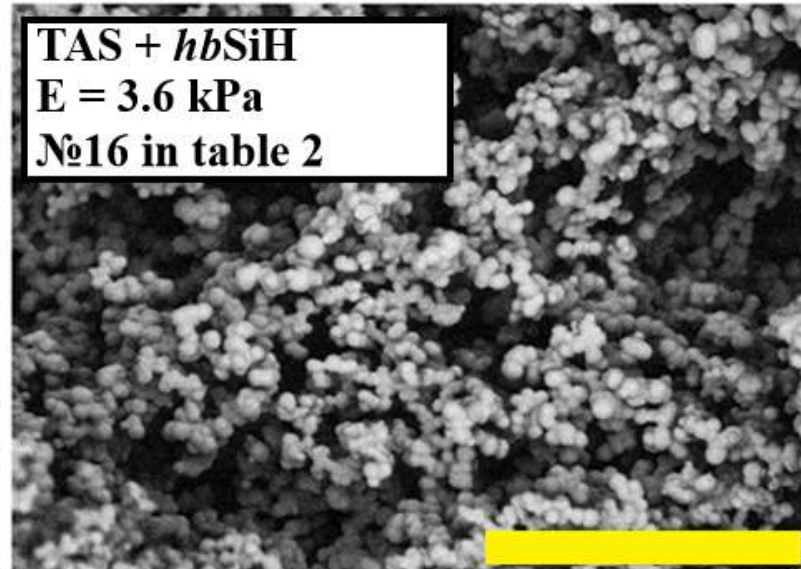
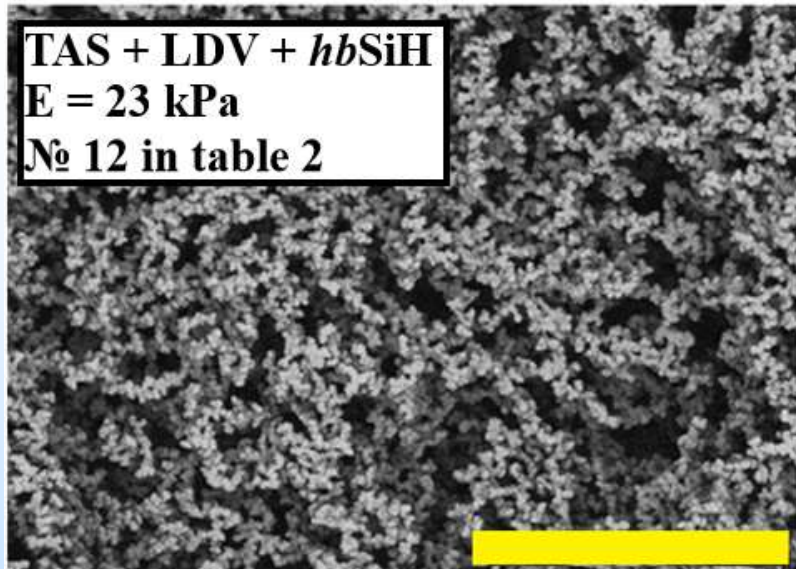
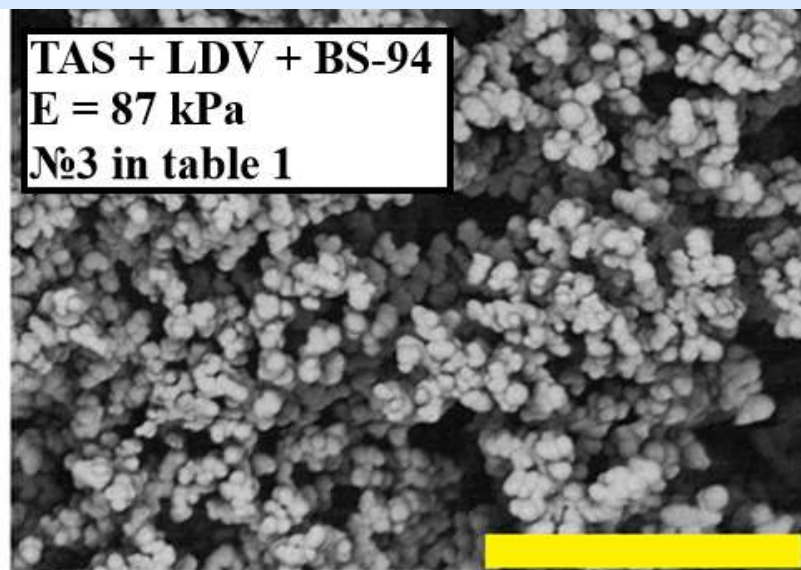
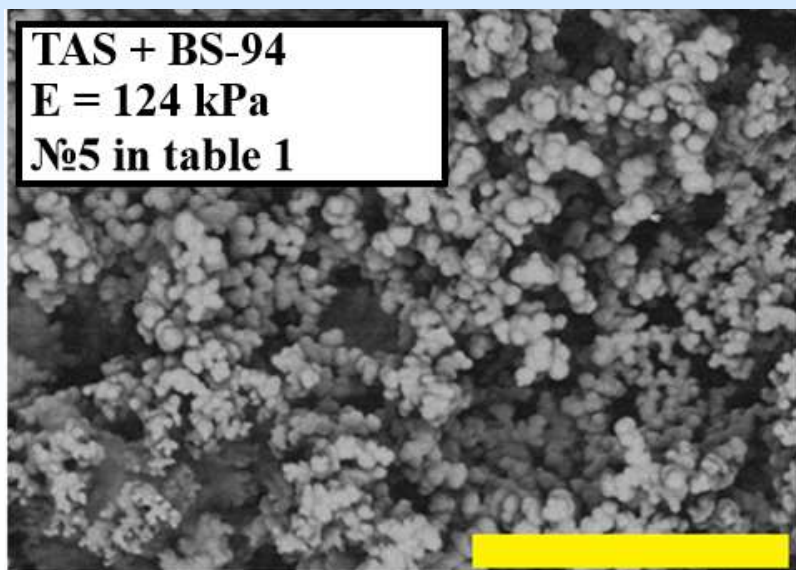
Динамика испарения капель



Изменение краевых углов



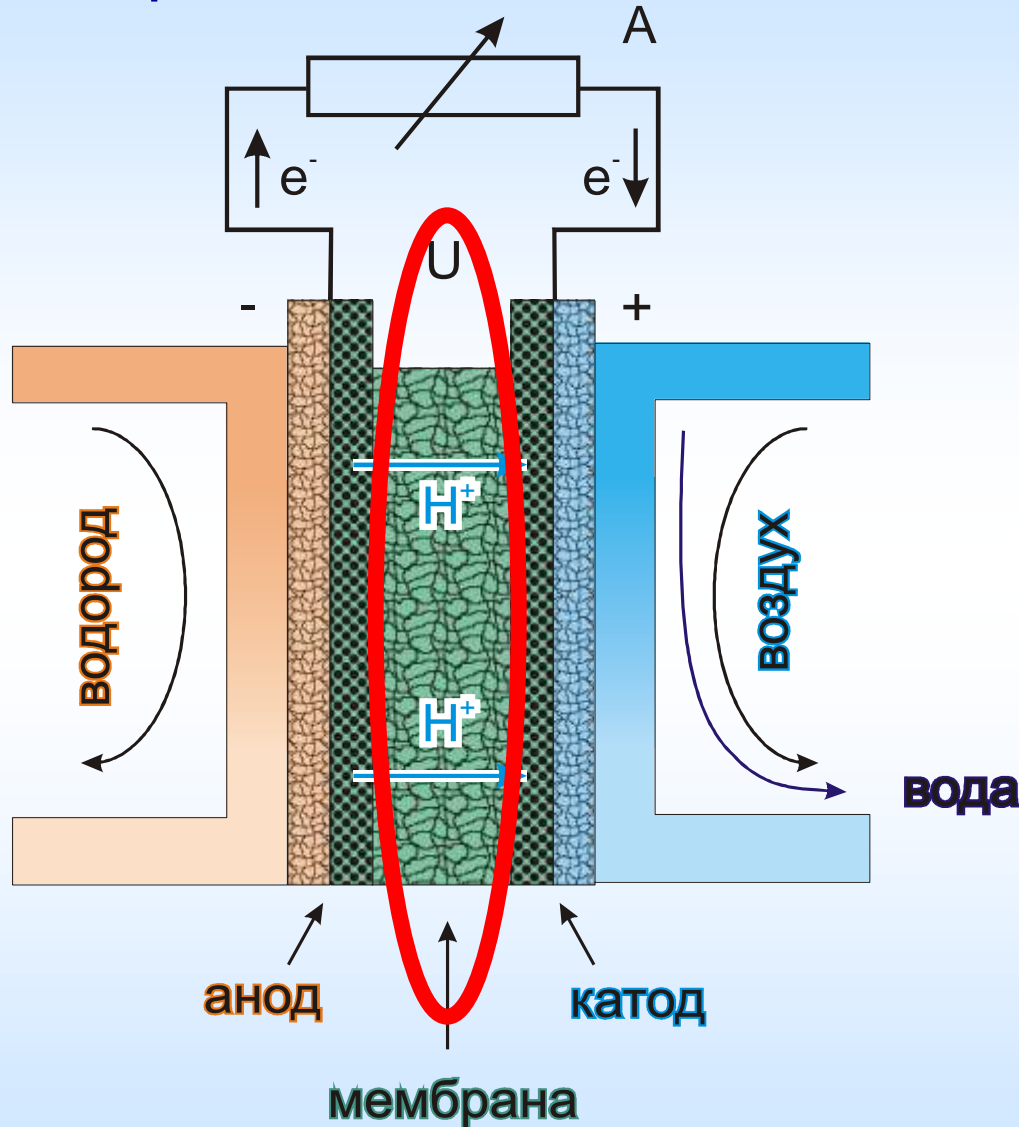
Морфология аэрогелей



100 МКМ

Материалы мембран ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И проточных батарей

Общая схема МЭБ топливного элемента

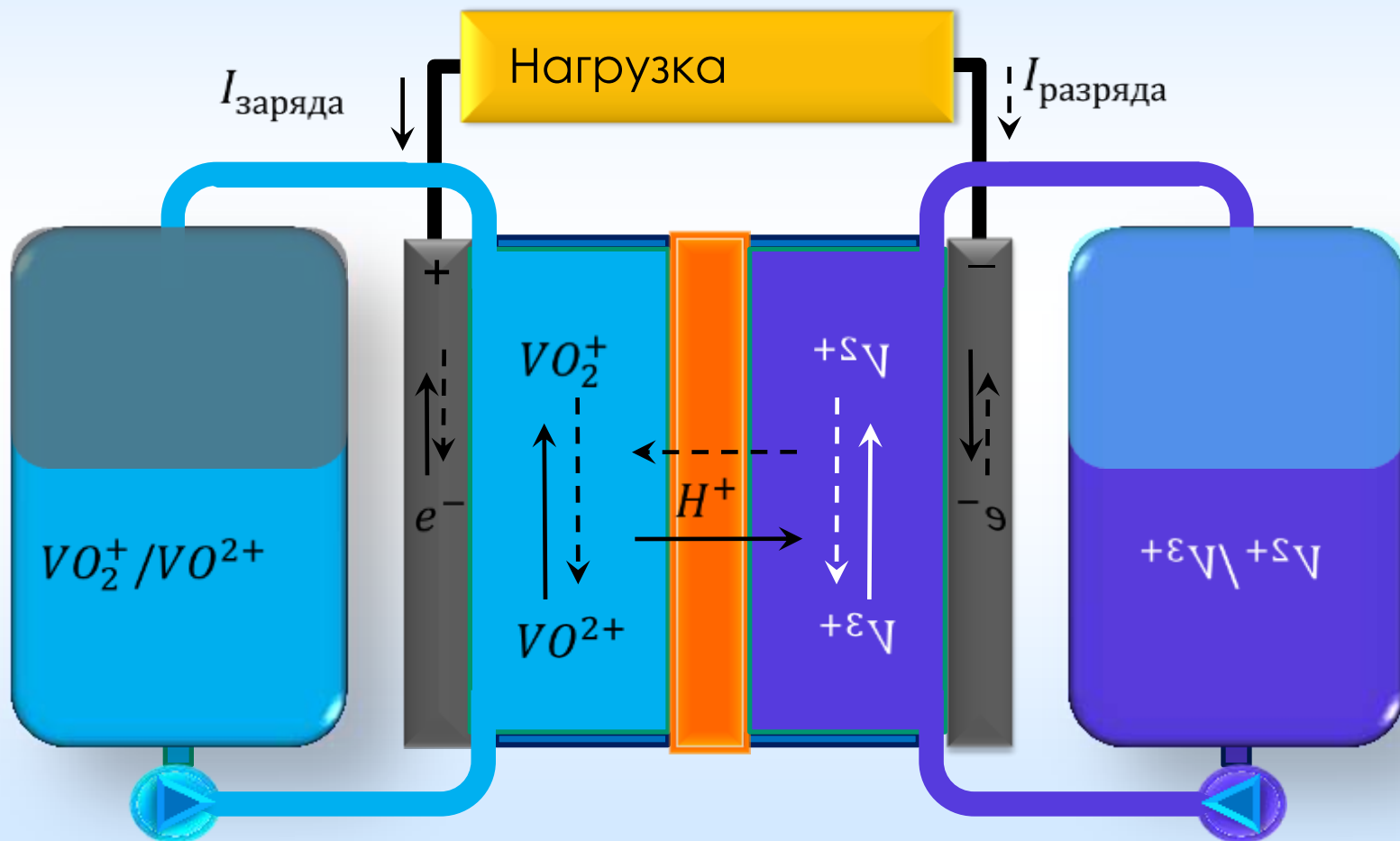


ЭДС элемента определяется изменением свободной энергии в химической реакции окисления водорода

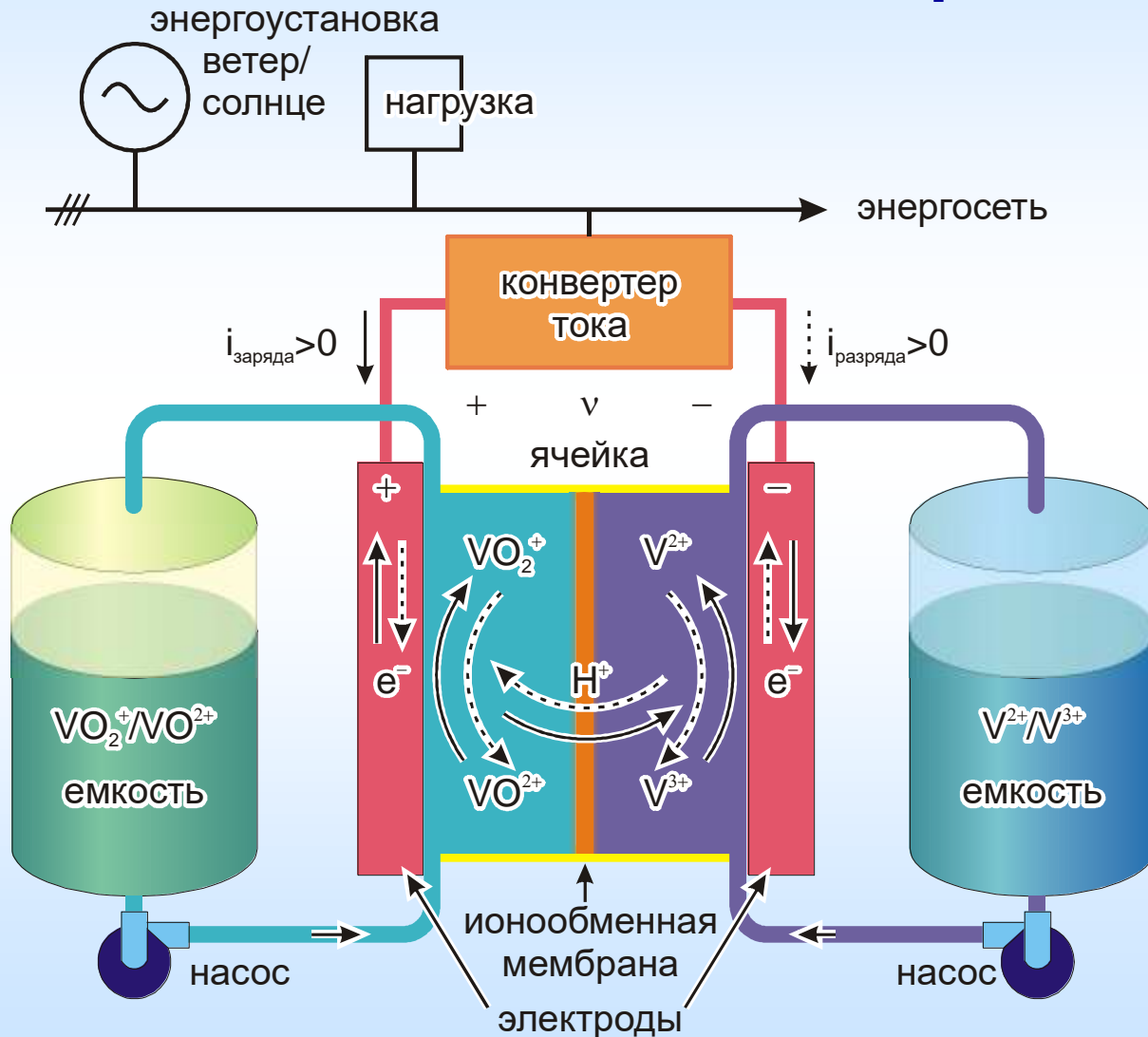
1.23 В при 20° С для H₂/O₂.



Мембраны для проточных ванадиевых батарей



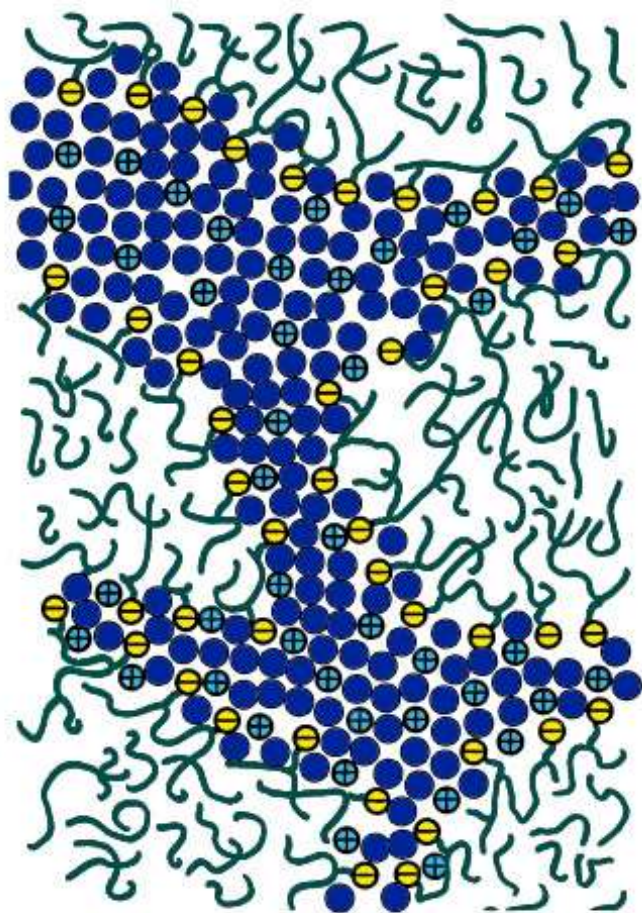
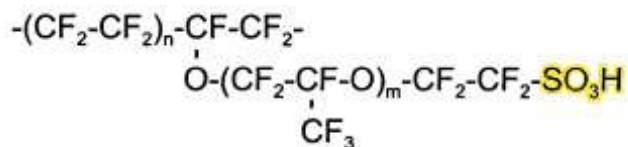
Мембраны для проточных ванадиевых батарей






Получение композитных полимерных мембран

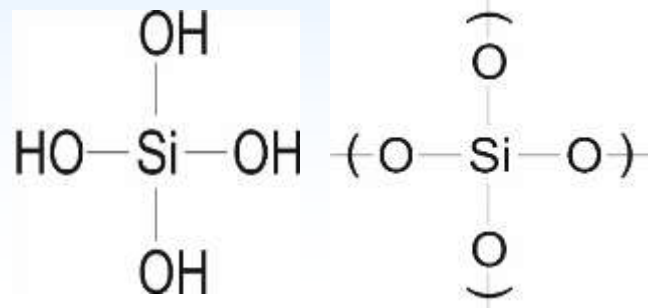
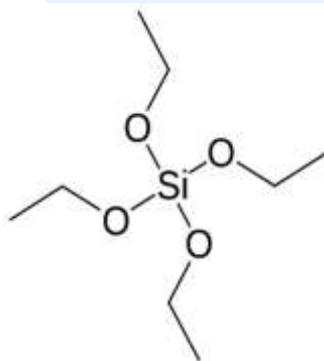
Модифицировать Нафион для более высоких температур работы

NAFION



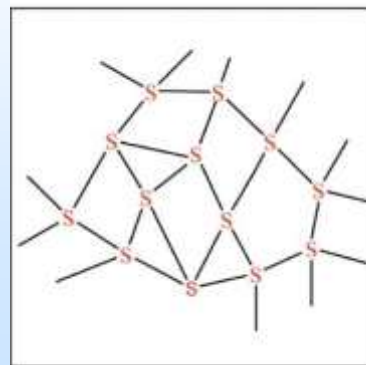
-  : $-SO_3^-$
-  : protonic charge carrier
-  : H_2O

ТЭОС как прекурсор кремнезема



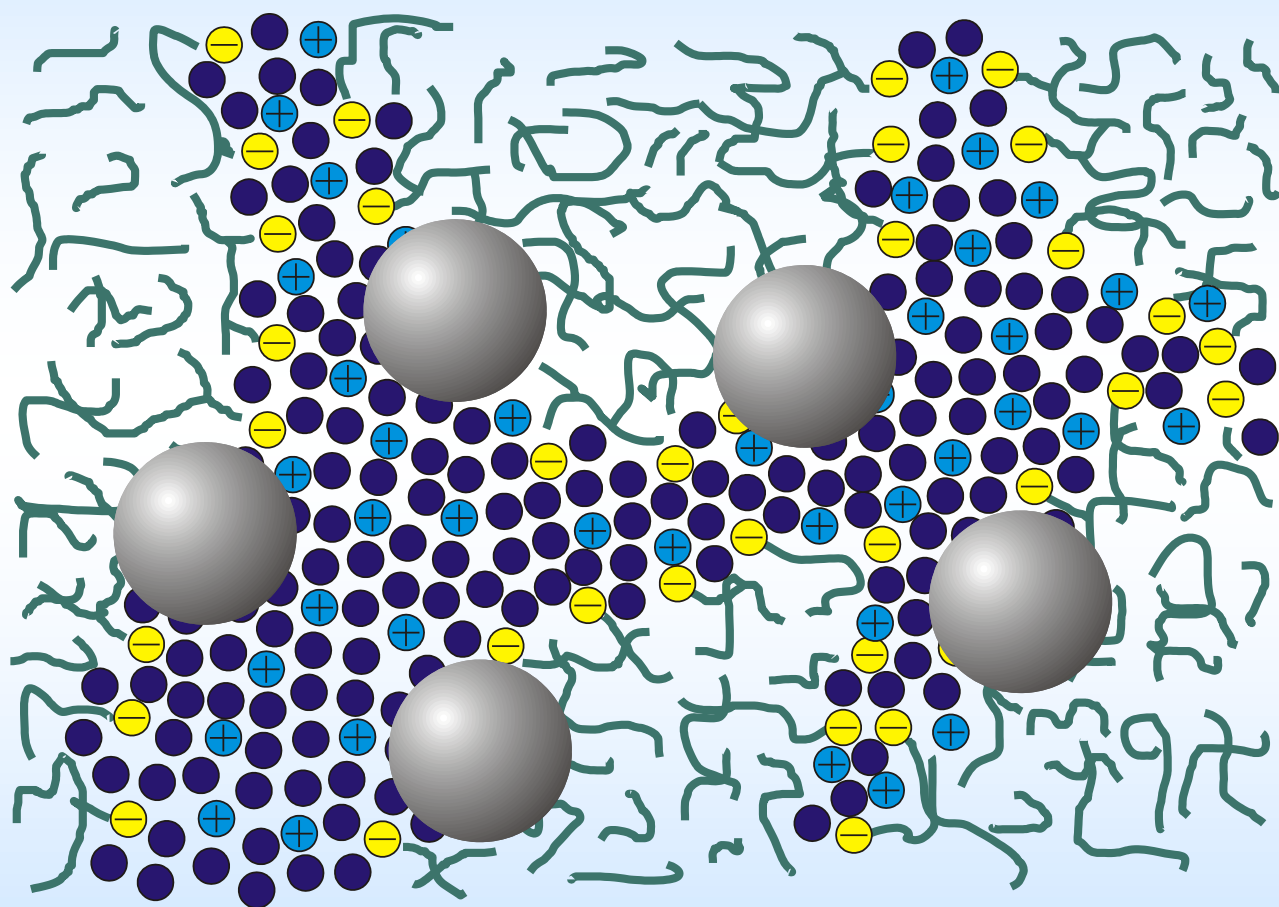
1 nm

Импрегнация,
гидролиз, конденсация

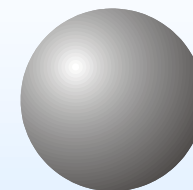


Фиксация
гидрофильных
каналов
сеткой SiO_2

Композиты Нафион : включения



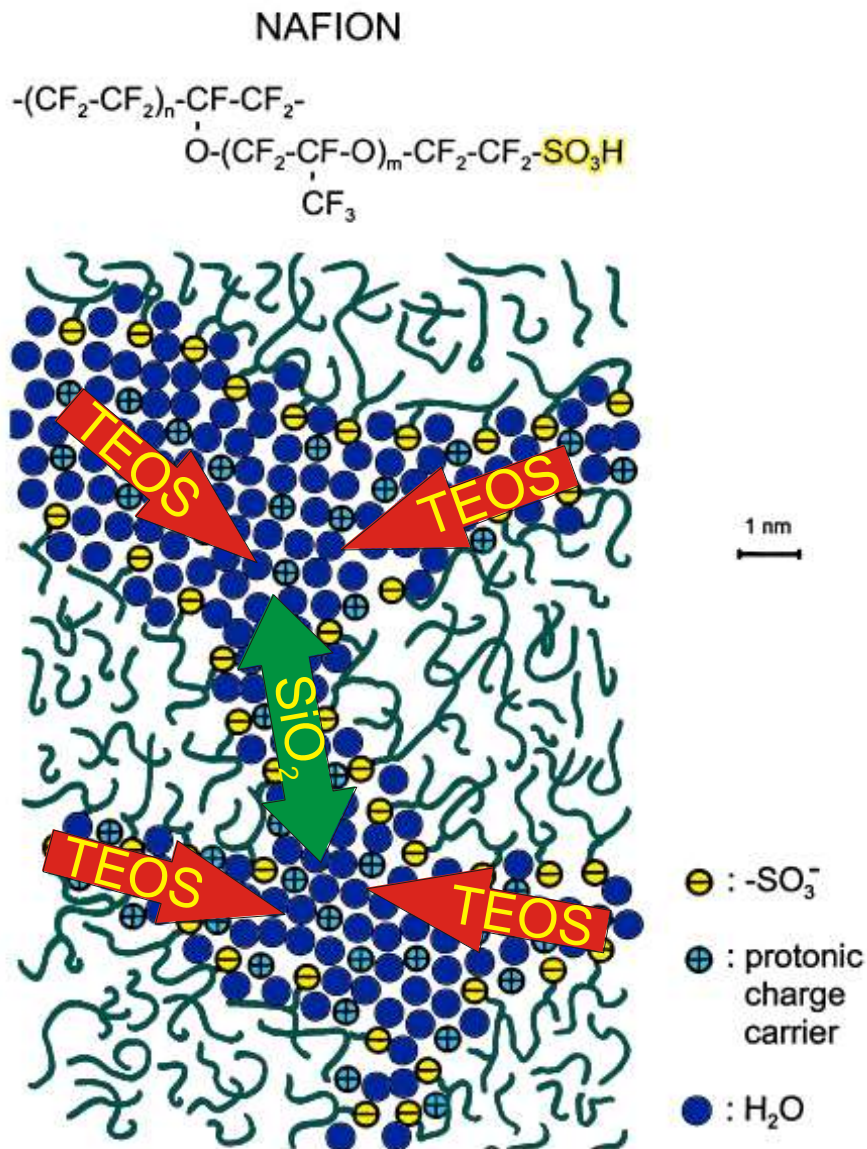
Nafion



nanoparticle

Стабилизация каналов, эффект "мокрого песка"

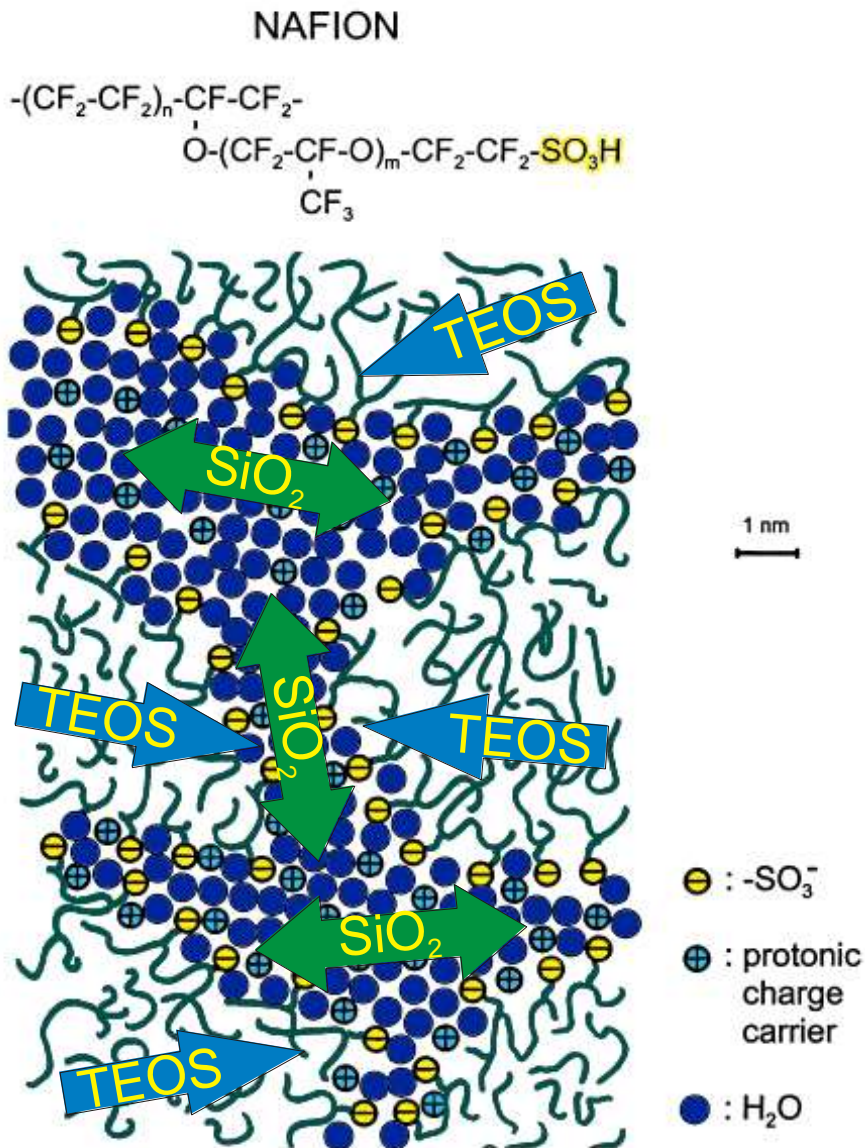
ТЭОС: Обычный подход



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

Проблема:
пути поступления
прекурсора и роста
фазы SiO₂
пространственно
совпадают

Подход с использованием СК CO_2

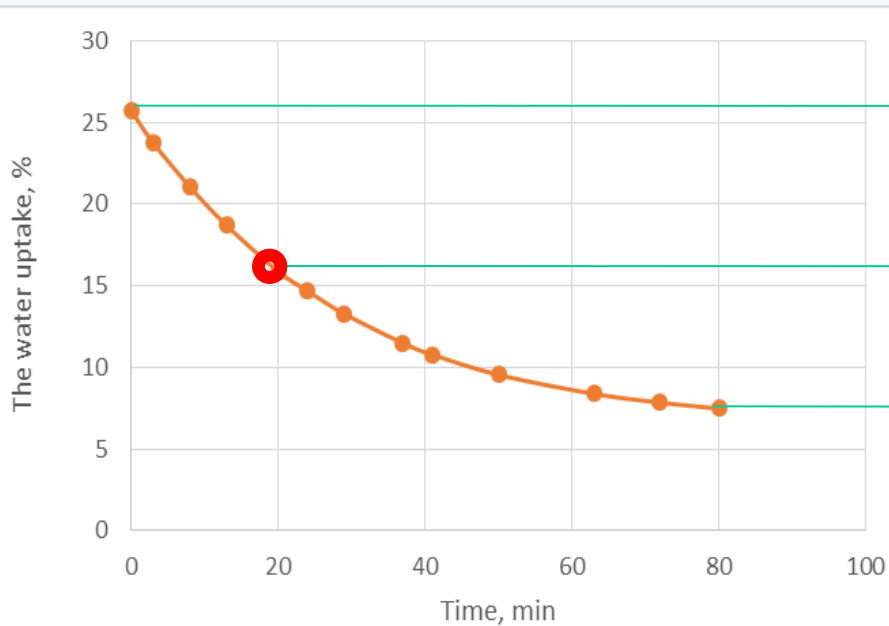


ТЭОС из растворов в **неполярном СК CO_2**

Решение:
пути поступления
прекурсора и роста
 SiO_2 фазы
пространственно
разделены

Модификация Нафиона кремнеземом в СК CO₂, необходимость контроля присутствия воды

необходимо оптимизировать и контролировать начальное количество воды в гидрофильных каналах нафиона



25% воды в ионных каналах

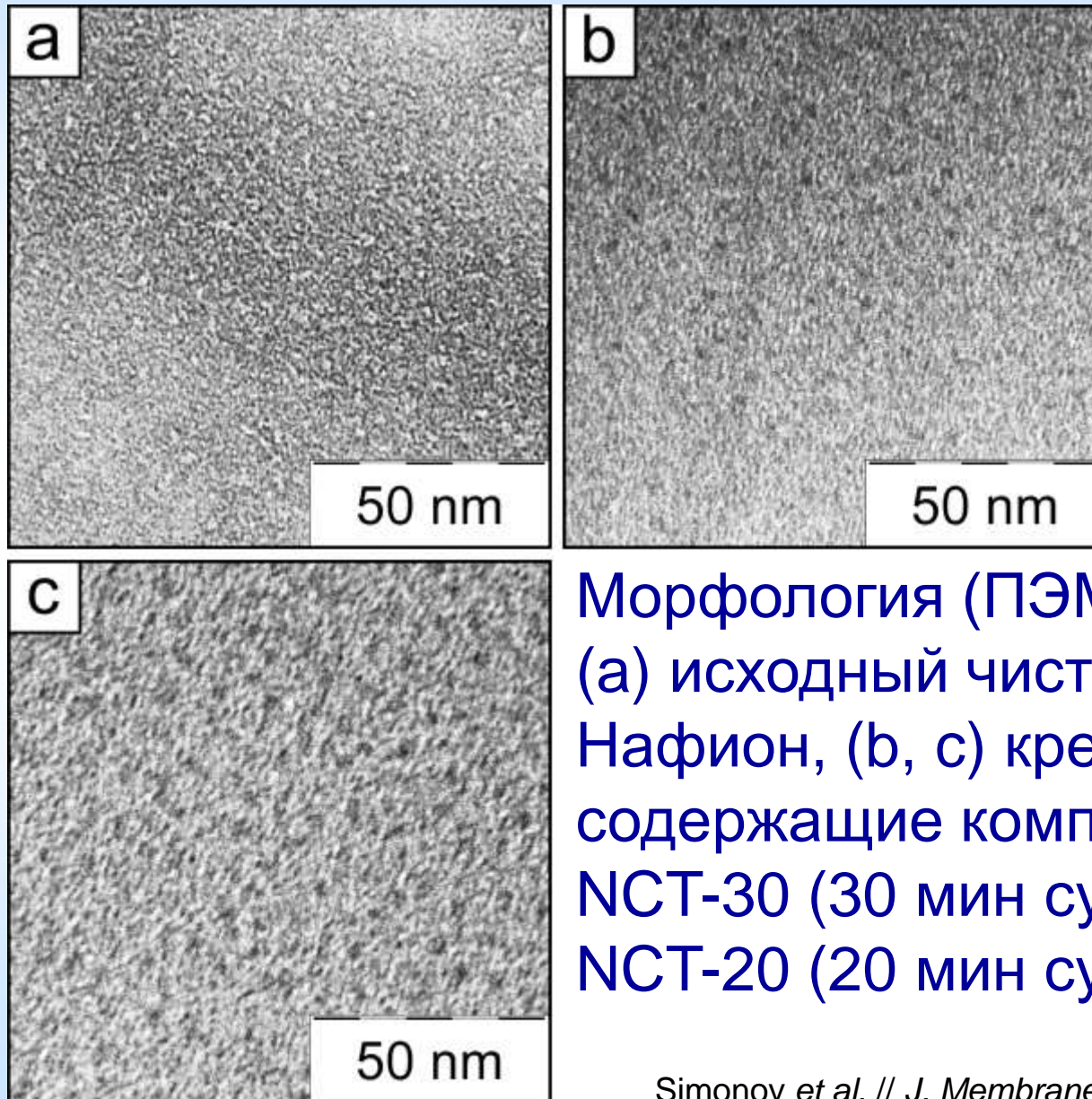
16% воды в ионных каналах

7% воды в ионных каналах

потеря воды нафионом с течением времени

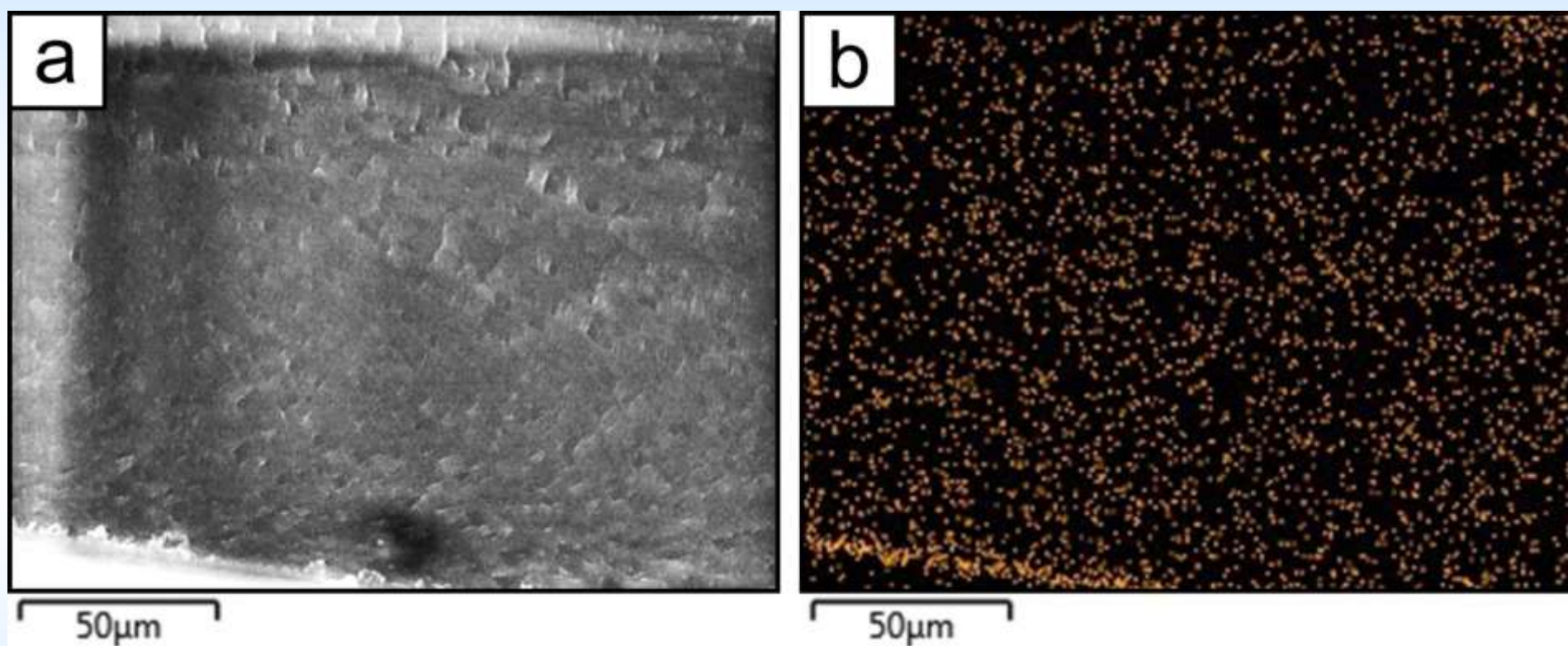
исходя из диаграммы потерь нафионом воды можно управлять протеканием гидролиза и формированием кремнеземной фазы

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

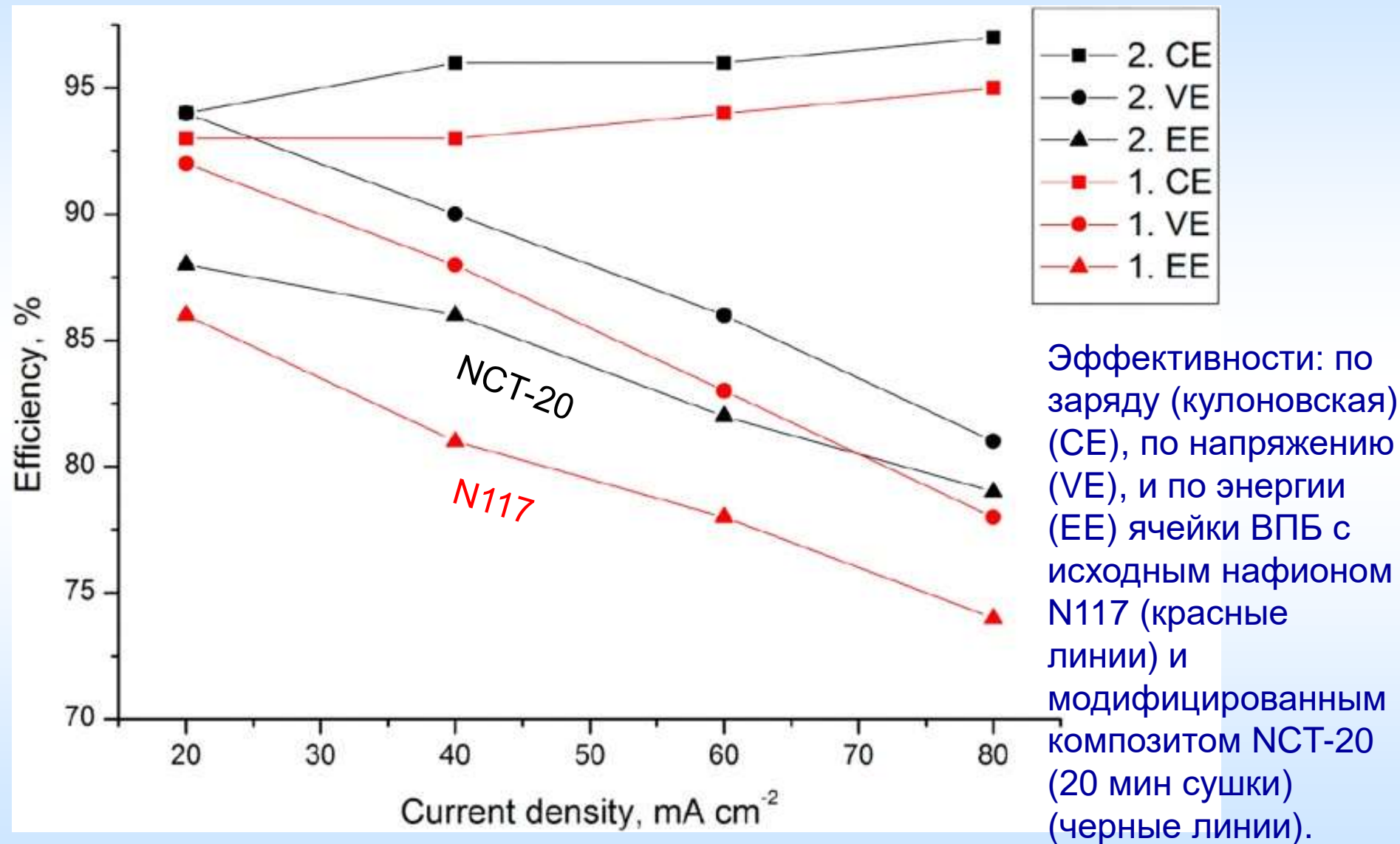
| Образцы | Протонная проводимость (T=23 °C RH 95%, мСм/см) | Набухание в воде, при 23 °C, % | Проницаемость по метанолу, при 23 °C, × 10 ⁻⁷ см ² /сек |
|--|---|--------------------------------|---|
| N117 (исходный) | 83 ± 3 | 26.1 ± 0.4 | 16 ± 2 |
| NC117 (в чистом CO ₂) | 86 ± 3 | 24.2 ± 0.3 | 11 ± 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



Модификация нафиона кремнеземом в СК CO₂, 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

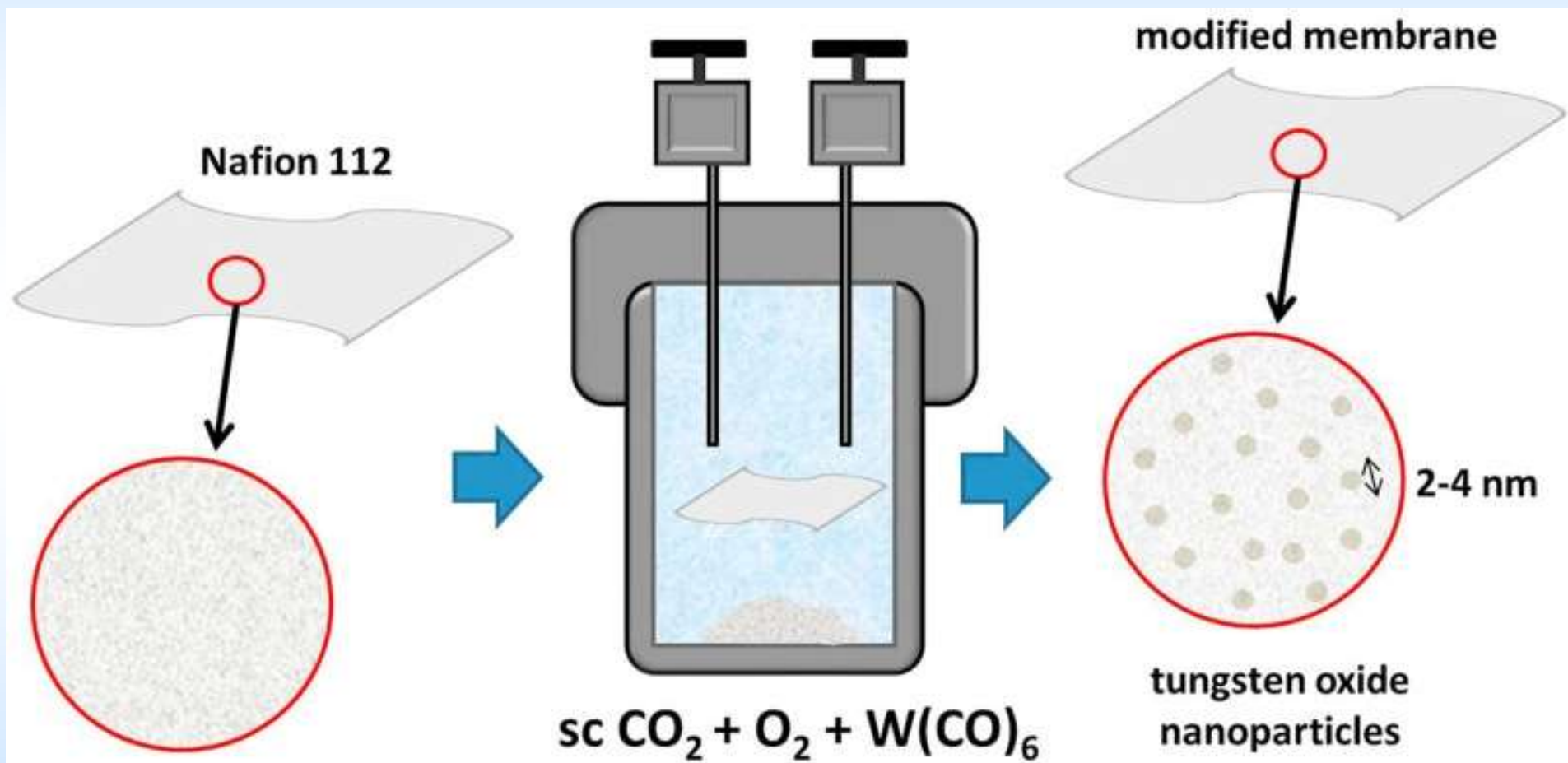
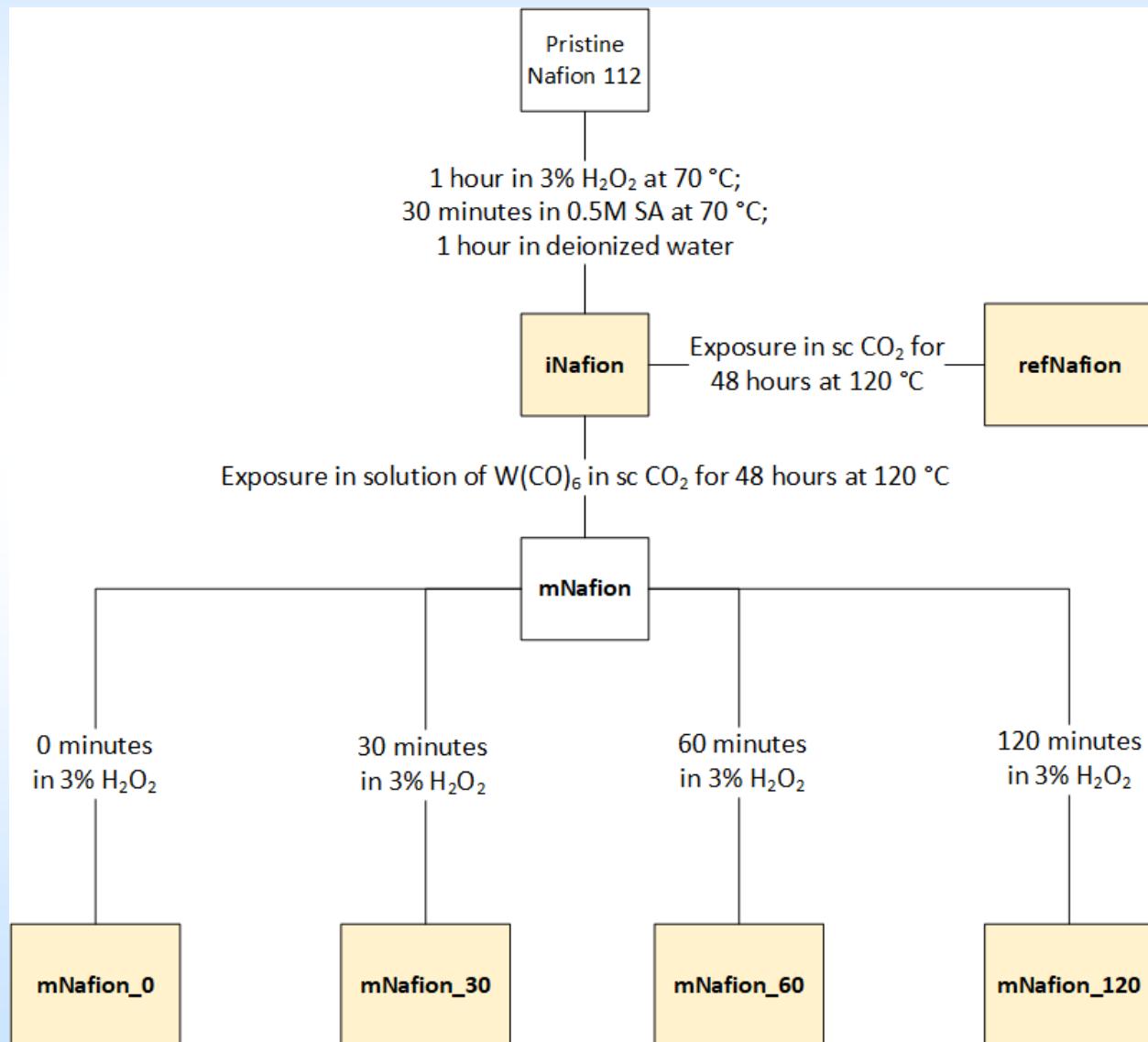
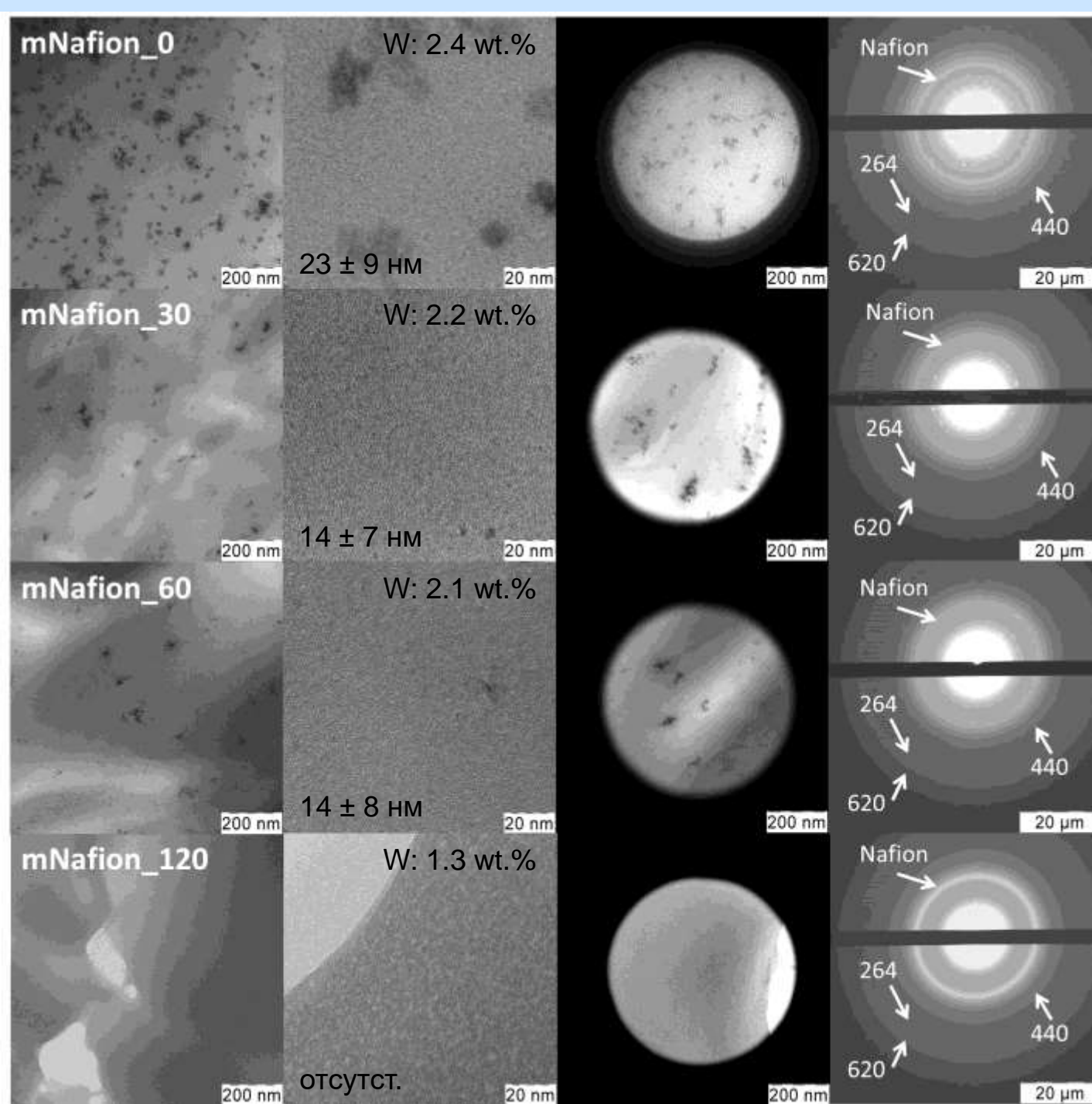


Схема приготовления мембран для тестирования

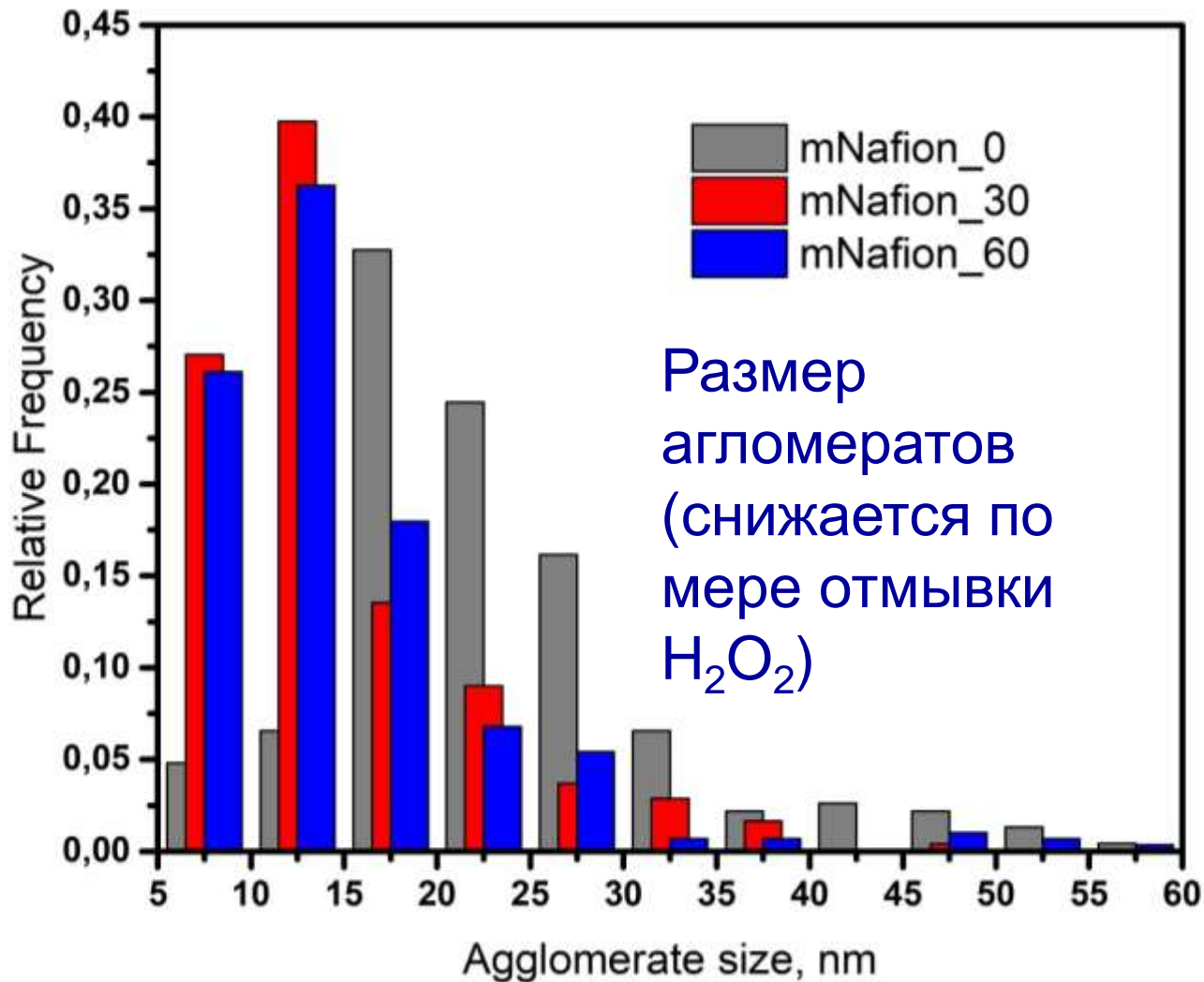


Композиты Нафлон с WO_x

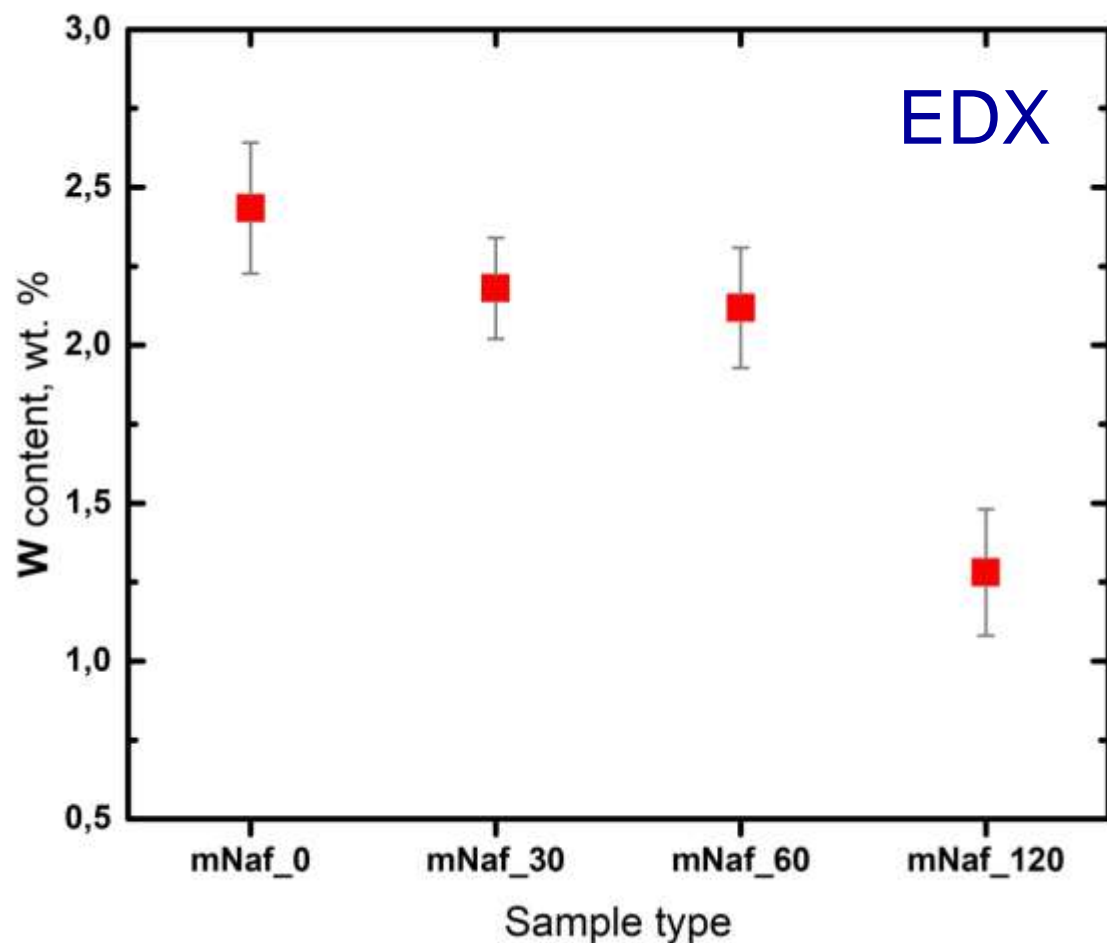
Результаты
ПЭМ и
дифракции
электронов



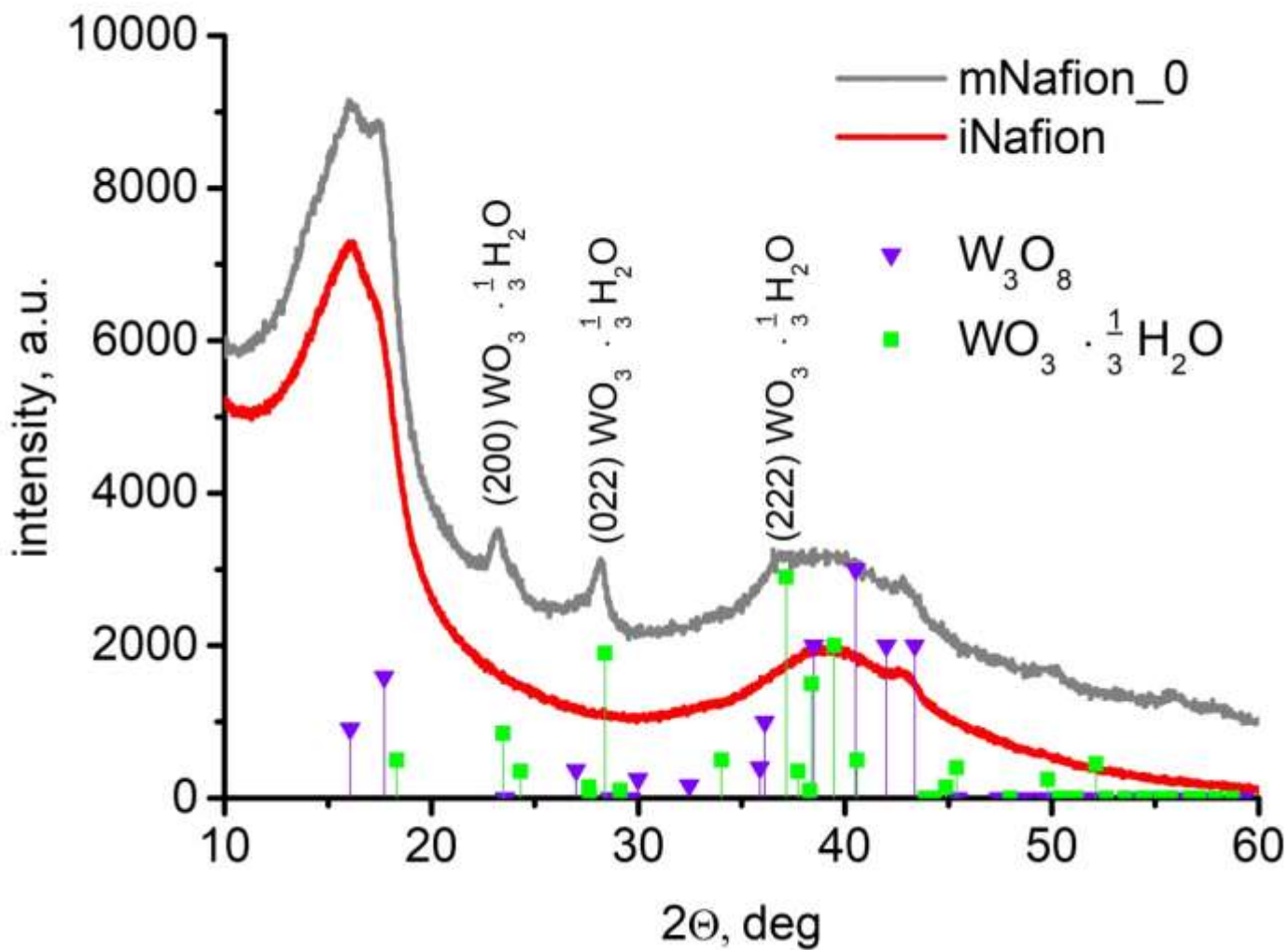
Композиты Нафион с WO_x



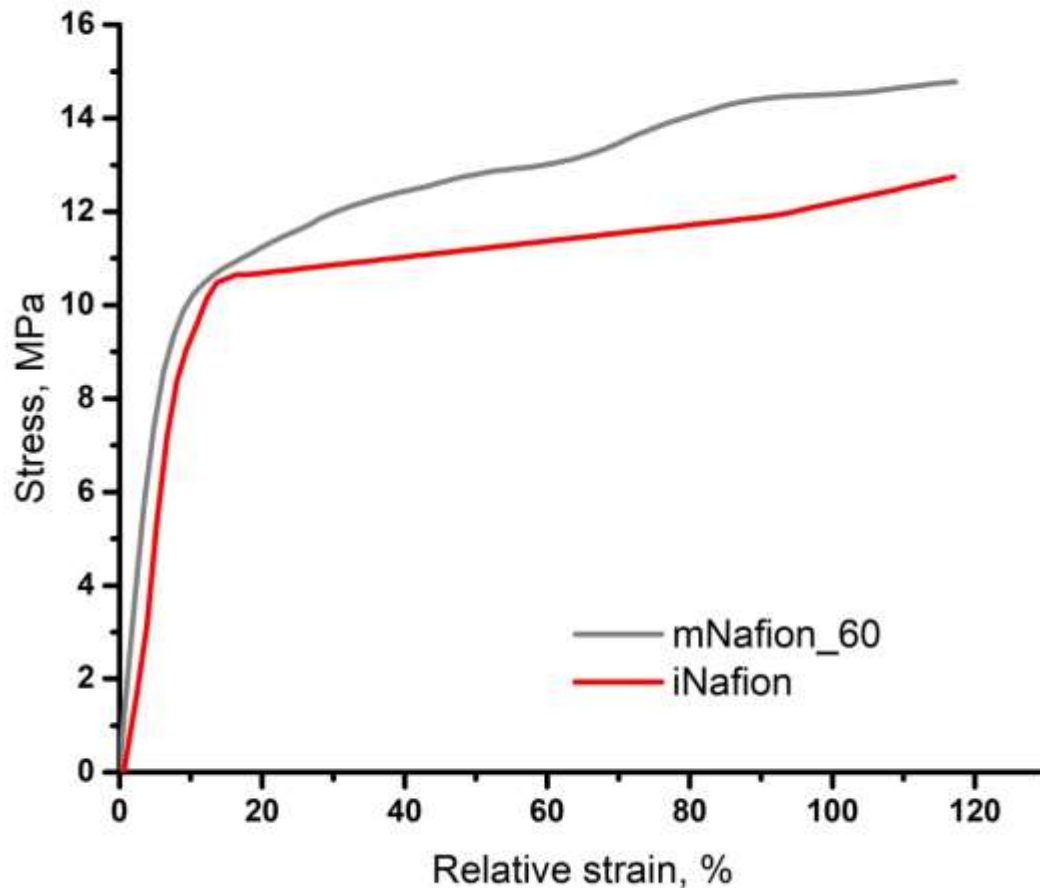
Содержание W в Нафине



Рентгенодифракционный анализ



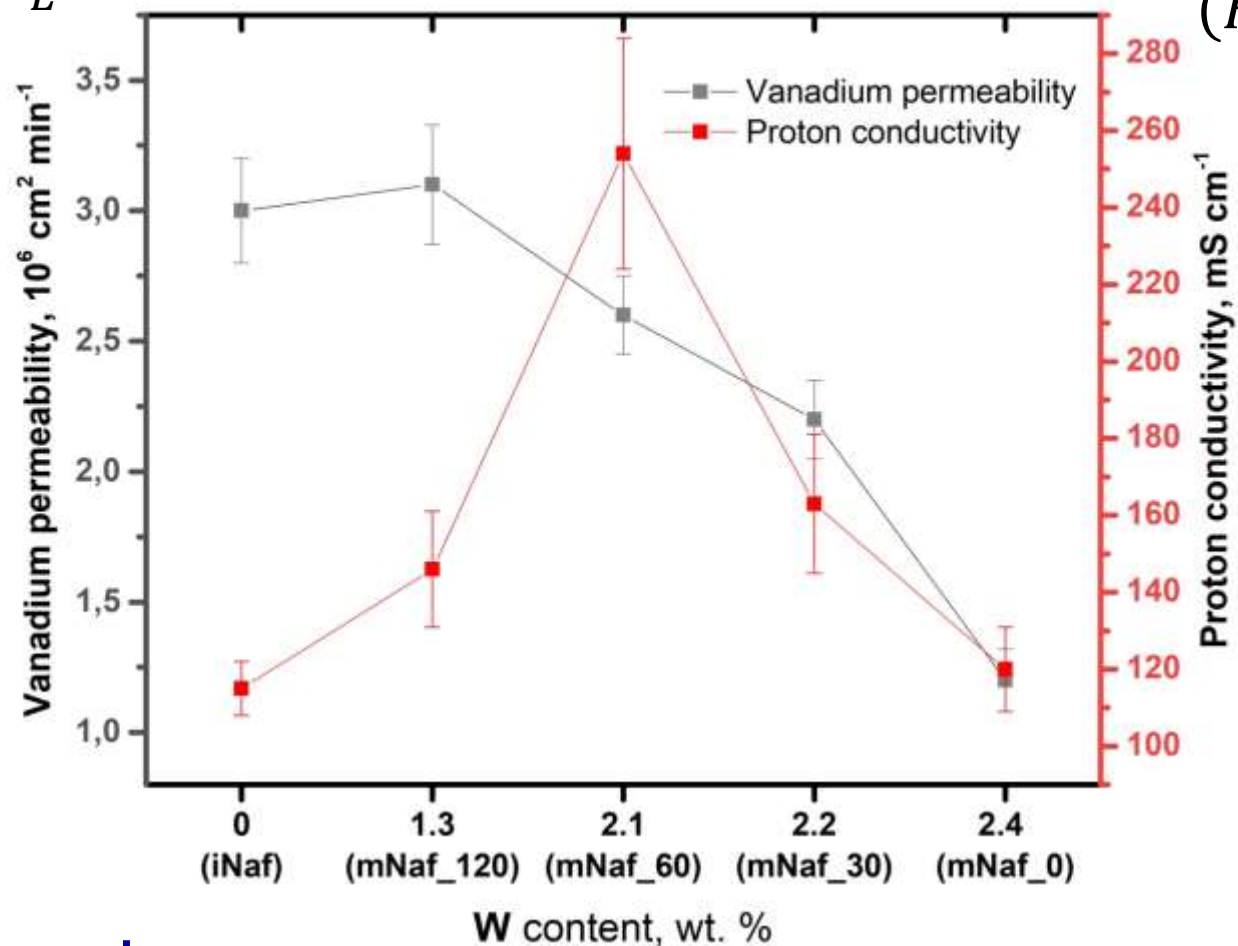
Механические свойства КОМПОЗИТОВ WO_x /Nafion



Проницаемость по V-ионам и протонная проводимость

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

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



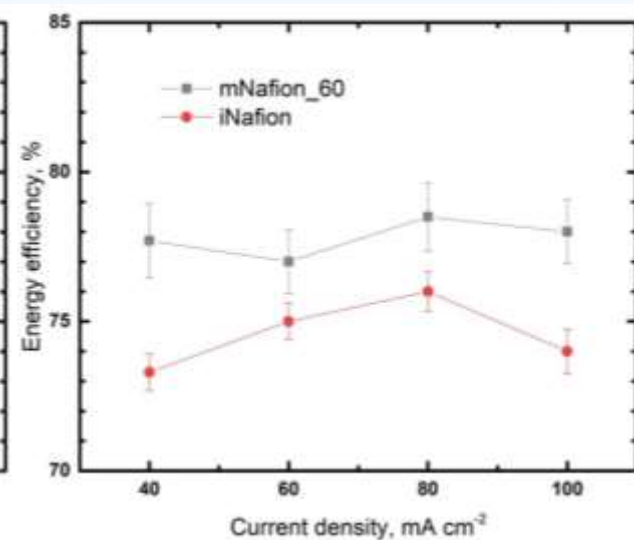
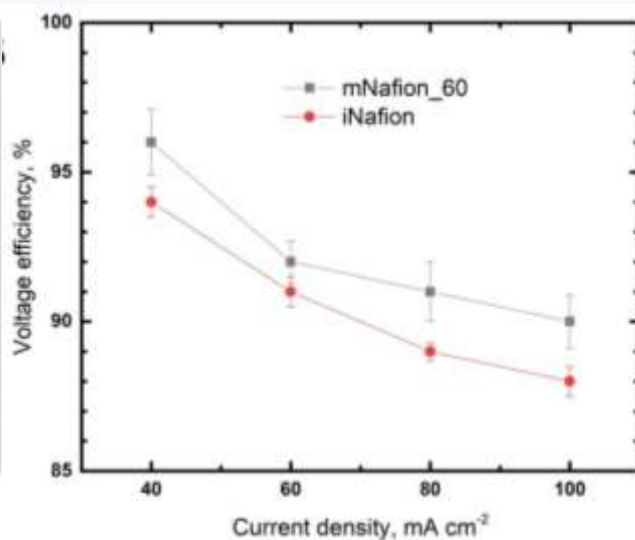
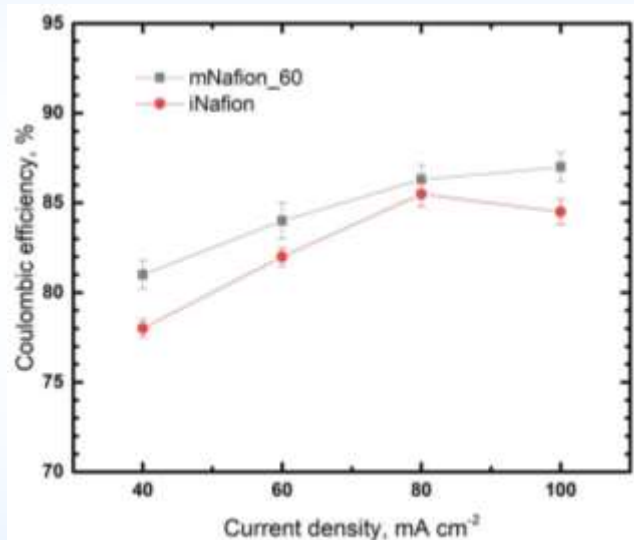
селективность!

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

