

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА»

На правах рукописи

ЗЕФИРОВ ВАДИМ ВИКТОРОВИЧ

**Сверхкритический CO₂ в задачах синтеза дисперсных
наноструктурированных оксидных соединений и полимер-
неорганических композитов на их основе**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

- Научный руководитель** – **Галлямов Марат Олегович**,
доктор физико-математических наук,
доцент, профессор РАН
- Официальные оппоненты** – **Воротынцев Михаил Алексеевич**,
доктор физико-математических наук,
профессор, Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
заведующий лабораторией проточных
редокс-батарей и электроактивных
материалов
- Лермонтов Сергей Андреевич**,
доктор химических наук, профессор,
ФГБУН Институт физиологически
активных веществ РАН, заведующий
лабораторией органического синтеза
- Минаев Никита Владимирович**,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник, Институт
фотонных технологий ФНИЦ
«Кристаллография и фотоника» РАН,
заведующий лабораторией «Лазерная
наноинженерия»

Защита диссертации состоится «21» апреля 2022 г. в 15 ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.01.01 Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, Физический факультет, ауд. _____

E-mail: malyshkinaia@my.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/441858940/>

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.01.01,
к.ф.-м.н., доцент

И.А. Малышкина

Общая характеристика работы

Актуальность темы

В современном мире всё острее встаёт вопрос дефицита экологически безопасной энергии и способов ее передачи потребителю, заставляющий создавать и модернизировать альтернативные (в частности, химические) источники тока. Класс альтернативных химических источников тока (ХИТ) очень велик, однако лишь небольшое количество предложенных технологий дошло до реальной коммерциализации. Так, наряду с широко используемыми литий-ионными аккумуляторами, активно исследуются пока менее коммерчески востребованные окислительно-восстановительные проточные батареи, главным образом на основе соединений ванадия – ванадиевые проточные батареи (ВПБ), а также топливные элементы (ТЭ). Большой частью, ограничения в работе таких устройств могут быть сведены к проблемам производительности их отдельных элементов: электродов или сепараторов (как правило, полимерных). Так, основной проблемой электродов ТЭ с полимерным сепаратором является дороговизна используемого в них катализатора, а ограничения работы сепараторов ТЭ и ВПБ можно в целом связать с ионной проводимостью: недостаточной или же не селективной, т.е. обеспечивающей как транспорт основных носителей заряда, участвующих в токообразующей реакции, так и побочный кроссовер иных ионов или реагентов – газовых (ТЭ) или жидких (ВПБ, некоторые ТЭ). Таким образом, наиболее актуальные проблемы, связанные с развитием ХИТ, обусловлены необходимостью модификации существующих или разработки новых типов катализаторов, а также улучшения разделительных и транспортных характеристик сепараторов. Решению этих важных и актуальных задач посвящена настоящая работа.

Описанные выше проблемы открывают большое поле для исследований, которые осуществляют самыми разными подходами. В данной работе предлагается изучение методов решения описанных проблем с помощью применения сверхкритического диоксида углерода (СК CO_2) – среды, обладающей необычным комплексом свойств, что может помочь в решении

стоящих задач. CO_2 нетоксичен, инертен и переходит в сверхкритическое состояние при сравнительно низких температуре и давлении (31,1 °C и 72,8 атм), что делает эту среду одним из самых удобных СК флюидов для реальных применений. Как будет показано далее, СК CO_2 может быть эффективно использован как при синтезе оксидных соединений, которые могут выступать в качестве каталитических наночастиц, так и способствовать модификации полимерных сепараторов с приданием им требуемых свойств. Анализ уже существующих методов и разработка новых подходов позволят ответить на вопрос о перспективности и целесообразности использования СК CO_2 в задачах синтеза таких материалов для электрохимических приложений.

Цель и задачи диссертационной работы

Целью данной работы является разработка метода синтеза оксидных соединений с высокой удельной поверхностью в среде СК CO_2 либо в отсутствие подложки, либо в полимерных матрицах различной природы, и выявлению возможных преимуществ такого подхода в сравнении с известными, не основанными на использовании СК флюидов, методами.

Для достижения заявленной цели работы предлагалось решить следующие задачи:

1. Разработать и реализовать в СК CO_2 синтез дисперсных наночастиц и/или наноструктурированных монолитов оксида марганца, изучить их характеристики, сравнить с литературными данными для материалов-аналогов, получаемых без использования СК флюидов;
2. Исследовать возможность синтеза аналогичных структур оксидов иных металлов из прекурсоров, растворимых в СК CO_2 , провести аналогичный сравнительный анализ;
3. Проверить принципиальную возможность, изучить основные закономерности и выявить потенциальные преимущества подходов к получению полимер-неорганических композитов синтезом дисперсных частиц оксидов металлов и оксида кремния в полимерной матрице *in situ* из среды СК CO_2 .

Научная новизна

1. Впервые изучено термическое разложение циклопентадиенил трикарбонил марганца, растворённого в среде СК CO_2 в присутствии кислорода. Оказалось, что в этих условиях формируются дисперсные наночастицы со средним диаметром 40–50 нм и высокой удельной площадью поверхности: до $60 \text{ м}^2/\text{г}$. Данные результаты объяснены тем, что для такого прекурсора органическая опушка стабилизирует зародышеобразование и позволяет получать наночастицы оксида марганца с высокой степенью однородности. Показано, что полученные материалы могут использоваться в качестве катализаторов реакции восстановления кислорода в щелочной среде и превосходят по массовой активности известные из литературы аналоги, получаемые без использования СК CO_2 .
2. Впервые изучено термическое разложение карбонильных прекурсоров марганца, железа, кобальта, вольфрама, растворённых в среде СК CO_2 в присутствии кислорода. Впервые получены фазовые диаграммы растворимости указанных веществ в СК CO_2 . Сделано предположение, что именно обнаруженная хорошая растворимость данных прекурсоров в СК CO_2 позволяет, как было установлено в работе, получать из них оксидные соединения с высокой удельной площадью поверхности.
3. Открыт ранее не описанный в литературе метод создания аэрогелей на основе оксидов металлов (в частности марганца и железа), состоящий в термическом разложении карбонильных прекурсоров соответствующих металлов, растворённых в среде СК CO_2 в присутствии кислорода. Предложено описание механизма данного метода синтеза, приводящего к формированию именно аэрогелей, а не дисперсных частиц, которые были упомянуты выше.
4. Впервые предложен и реализован метод модификации полимерной мембраны Нафион путём синтеза наночастиц оксидов вольфрама в среде сверхкритического диоксида углерода непосредственно в полимерной

матрице *in situ*. Показано, что подобный метод позволяет синтезировать уникально малые (единицы нанометров) наночастицы оксида вольфрама внутри амфифильной матрицы. Такая степень дисперсности внедрённых включений оксида вольфрама в мембране Нафион не известна в литературе. Показано, что предложенная модификация позволяет добиться повышения селективных свойств полимерной мембраны в условиях работы в качестве сепаратора ВПБ, причём, в отличие от большинства известных подходов, не только путём сокращения проницаемости по ионам ванадия, но и путём повышения протонной проводимости.

5. Впервые предложен и реализован метод, позволяющий использовать дешёвую исходно гидрофобную полиолефиновую мембрану Селгард в качестве сепаратора ВПБ. Показано, что обработка в растворе пероксиугольной кислоты, образующейся в результате взаимодействия водной перекиси водорода и CO_2 под давлением, позволяет функционализировать и гидрофилизировать поверхность исходно гидрофобной матрицы. Показано также, что проводимое затем осаждение растворённого в среде СК CO_2 прекурсора кремния на поверхность такой функционализированной полиолефиновой мембраны и последующая процедура гидролиза/конденсации позволяют существенно улучшить баланс транспортных свойств модифицируемой полимерной матрицы.

Практическая значимость

Практическая значимость работы определяется оригинальностью и эффективностью разработанных методов синтеза и модификации материалов для электрохимических приложений. Выявленные закономерности термоокислительной деструкции растворимых в СК CO_2 прекурсоров металлов позволили разработать и оптимизировать одностадийный метод получения дисперсных и наноструктурированных оксидов марганца, вольфрама, железа и кобальта с высокой удельной поверхностью. Также удалось впервые синтезировать наночастицы оксида вольфрама в полимерной матрице *in situ*,

получив эффективный сепаратор для ВПБ. Наконец, с помощью модификации в среде СК CO_2 удалось адаптировать дешёвую полиолефиновую матрицу, сделав её пригодной к использованию в качестве сепаратора ВПБ, чего ранее не удавалось достичь напрямую из-за исходной гидрофобности полиолефиновых матриц. Все полученные материалы обладают перспективами реального практического применения. Кроме того, полученные новые результаты важны для стимулирования дальнейшего исследовательского интереса к области применения СК флюидов для получения и модификации материалов электродов и сепараторов ХИТ. Они служат заделом для постановки новых исследовательских задач.

Методология и методы исследования

Наночастицы и аэрогели оксидов металлов получали с помощью термического разложения карбонильных прекурсоров в СК CO_2 в присутствии кислорода в герметично закрытом реакторе при высоком давлении (сотни атмосфер) и повышенной температуре (более 100 °С). Модификацию полимерных ионообменных сепараторов наночастицами оксида вольфрама проводили в близких условиях с помощью термического разложения карбонила вольфрама в СК CO_2 , обогащённом кислородом, в присутствии полимерной матрицы Нафион. Модификацию полимерных мезопористых сепараторов Селгард наночастицами оксида кремния проводили с помощью осаждения растворённого в СК CO_2 тетраэтоксисилана (ТЭОС) в поры полимерной матрицы и последующей процедуры гидролиза/конденсации. Морфологию полученных материалов исследовали методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ). Состав полученных материалов изучали с помощью рентгенофазового анализа, ИК-Фурье спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) и термогравиметрического анализа. Исследования пористой структуры синтезированных материалов проводили с помощью низкотемпературной адсорбции азота с применением метода Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ).

Электрохимические исследования каталитической активности оксидов марганца в реакции восстановления кислорода проводили методом вращающегося дискового электрода. Для исследования изменения гидрофильных/гидрофобных свойств модифицированных сепараторов проводили измерения краевого угла смачивания поверхности квазистатически испаряющейся каплей воды. Исследование протонной проводимости сепараторов проводили с помощью измерения и анализа импеданса четырёхэлектродной ячейки. Исследование ионной проницаемости проводили с помощью спектрофотометрии растворов электролитов в диффузионной ячейке.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования термического разложения прекурсоров марганца в среде сверхкритического диоксида углерода в присутствии кислорода, продемонстрировавшие, что деструкция циклопентадиенил трикарбонил марганца приводит к формированию сравнительно монодисперсных наночастиц оксида марганца с высокой удельной площадью поверхности;
2. Открыт новый метод получения аэрогелей оксидов марганца, железа, кобальта и вольфрама путём термического разложения карбонильных прекурсоров соответствующих металлов в среде сверхкритического диоксида углерода в присутствии кислорода;
3. Предложен и воплощён новый метод модификации полимерных мембран Нафион путём синтеза наночастиц оксидов вольфрама в среде сверхкритического диоксида углерода в полимерной матрице *in situ*. Растворённый в сверхкритическом диоксиде углерода прекурсор вольфрама эффективно проникает по всей толще мембраны, обеспечивая однородную модификацию. Предложенная модификация позволяет добиться повышения селективных свойств полимерной мембраны в условиях работы в качестве сепаратора ванадиевых проточных окислительно-восстановительных батарей не только путём сокращения

проницаемости по ионам ванадия, но и путём повышения протонной проводимости;

4. Предложен и реализован новый метод модификации полимерных мезопористых полиолефиновых исходно гидрофобных мембран Селгард путём внедрения в поры полимерной матрицы наночастиц кремнезёма, полученных из осаждённого на стенки пор в сверхкритическом диоксиде углерода силанового прекурсора, позволивший впервые успешно использовать подобные исходно гидрофобные полиолефиновые мембраны в качестве сепараторов ванадиевых проточных окислительно-восстановительных батарей с водным электролитом.

Личный вклад диссертанта

Постановка задач исследований, определение методов их решения и интерпретация результатов проводились совместно с научным руководителем. Синтез и/или модификация всех материалов (оксидов металлов и полимерных мембран), использованных в работе, сборка и тестирование ячеек ВПБ на основе модифицированных сепараторов проводились автором лично. Автор участвовал в подготовке материалов для исследований и в обработке полученных данных просвечивающей электронной микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, метода вращающегося дискового электрода, измерения гидрофильных/гидрофобных свойств мембран, ИК-Фурье спектроскопии.

Достоверность

Достоверность полученных в работе результатов подтверждается неоднократно проверенной воспроизводимостью всех проведённых в работе экспериментов, общей согласованностью результатов, полученных различными методами исследования, а также отсутствием противоречий с литературными данными, известными для материалов-аналогов, получаемых без использования СК флюидов.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были доложены в виде докладов на следующих научных конференциях:

1. 2ND International Conference for Young Scientists on "Topical Problems of Modern Electrochemistry and Electrochemical Materials Science", Россия, 17–20 сентября 2017.

2. International Conference of the U5 Partner Universities "Nanomaterials for Life Sciences, Batteries and Catalysis", Ulm, Germany, 17–19 October 2017.

3. The 25th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2018), Rome, Italy 1–6 June 2018.

4. 4th International Seminar on Aerogel, Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg, Germany, September 24–26 2018.

5. X Научно-практическая конференция с международным участием "Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации", Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону, Россия, 30 сентября - 5 октября 2019

6. XI Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», Новосибирск, Россия, 21–25 июня 2021

Публикации

Непосредственно по теме диссертации опубликовано 7 статей [A1–A7] в журналах, индексирующихся в базах данных Web of Science, Scopus и RSCI, а также получен 1 патент на изобретение РФ [A8]. Всего по тематике получения функциональных материалов с помощью СК CO₂ опубликовано 17 статей. Список основных публикаций по теме диссертации представлен в конце автореферата.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (19-33-90197 Аспиранты) и (18-29-06036 мк), гранта Российского научного фонда (16-13-10338) и гранта

Министерства науки и высшего образования РФ (075-15-2020-794 «Полимеры будущего»).

Структура и объём диссертации

Работа состоит из Введения, 6 Глав, Заключения, Выводов и Списка литературы. Работа содержит 205 страниц текста, 52 рисунка, 13 таблиц и 278 библиографических наименований.

Содержание работы

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы: цель и задачи исследований, выносимые на защиту положения, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой Главе представлен Обзор литературы по теме диссертации. В первом разделе описаны принципы работы ТЭ, роль электродов в их функционировании и методы модификации этих электродов (конкретно, значительное внимание уделено синтезу наночастиц электрокатализаторов). Второй раздел посвящен ВПБ, их принципу работы, роли сепаратора в их функционировании и методам модификации таких сепараторов. В третьем разделе изложены выводы из проведённого анализа и поставлены экспериментальные задачи.

Во второй Главе изложены экспериментальные подходы и методы, применяемые в работе. Подробно описана методология проведения экспериментов в среде СК CO₂, схематично представлены использованные установки высокого давления. Изложены основные методики характеристики полученных материалов.

Третья Глава посвящена синтезу наночастиц оксидов марганца с помощью циклопентадиенил трикарбонил марганца (CpMn(CO)₃). **Первый раздел третьей Главы** посвящён исследованию морфологии и фазового состава наночастиц оксидов марганца, полученных в среде СК CO₂. Общая

процедура синтеза наночастиц в среде СК CO_2 представлена на изображении (Рисунок 1).

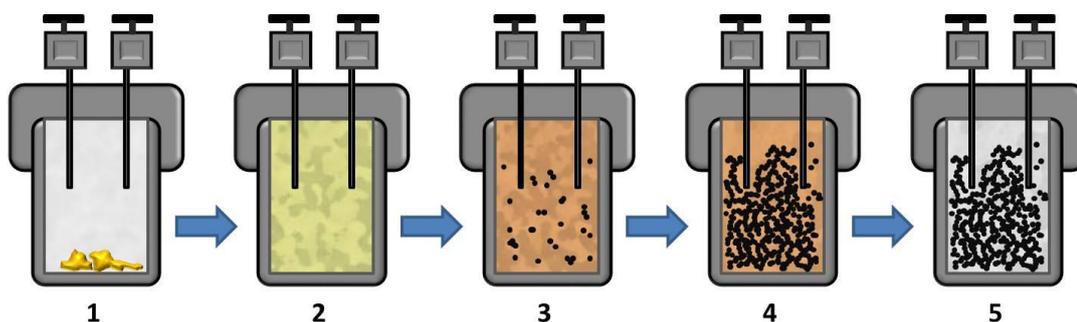


Рисунок 1. Схематическое изображение процедуры синтеза наночастиц оксидов в среде СК CO_2 .

В реактор высокого давления помещают навеску прекурсора (этап 1). Затем в реактор нагнетают CO_2 и O_2 , его герметизируют и начинают нагревать, в результате чего CO_2 переходит в СК состояние, а прекурсор начинает в нём растворяться (этап 2). Температура синтеза выбирается таким образом, что при её достижении растворённый прекурсор начинает термически разлагаться. При этом лиганды прекурсора реагируют с заранее добавленным в реактор O_2 , благодаря чему формируются наночастицы оксидов, постепенно теряющие растворимость (этап 3). Через некоторое время происходит полная конверсия прекурсора (этап 4). При этом в зависимости от параметров синтеза (в первую очередь от выбора прекурсора) получившийся материал представляет собой либо дисперсный порошок из отдельных наночастиц, либо монолитный аэрогель. В конце процесса реактор медленно декомпрессируют, СК CO_2 переходит в газовую фазу и покидает реактор без возникновения капиллярных сил. В результате в реакторе остаётся лишь синтезированный материал (этап 5).

Контрольный образец Mn_0 получали термическим разложением прекурсора в среде кислорода (без добавления CO_2). Образец Mn_1 был приготовлен термическим разложением прекурсора, растворённого в СК CO_2 в присутствии кислорода. Были получены ПЭМ изображения всех типов образцов (Рисунок 2). Из изображений видно, что существует заметная разница

в морфологии между образцом Mn_1, синтезированным в среде СК CO₂, и контрольным образцом Mn_0. В результате пиролиза SrMn(CO)₃ в кислороде без CO₂ получаются относительно симметричные, проагрегировавшие (крупные) частицы. При проведении синтеза в среде СК CO₂ получаются более мелкие дисперсные и однородные стержневидные частицы. По данным ПЭМ, для всех типов образцов были рассчитаны значения удельной площади поверхности (УПП), (Таблица 1). Именно для образцов, полученных в присутствии СК флюида, достигнутое значение УПП оказывалось весьма высоким (58 м²/г).

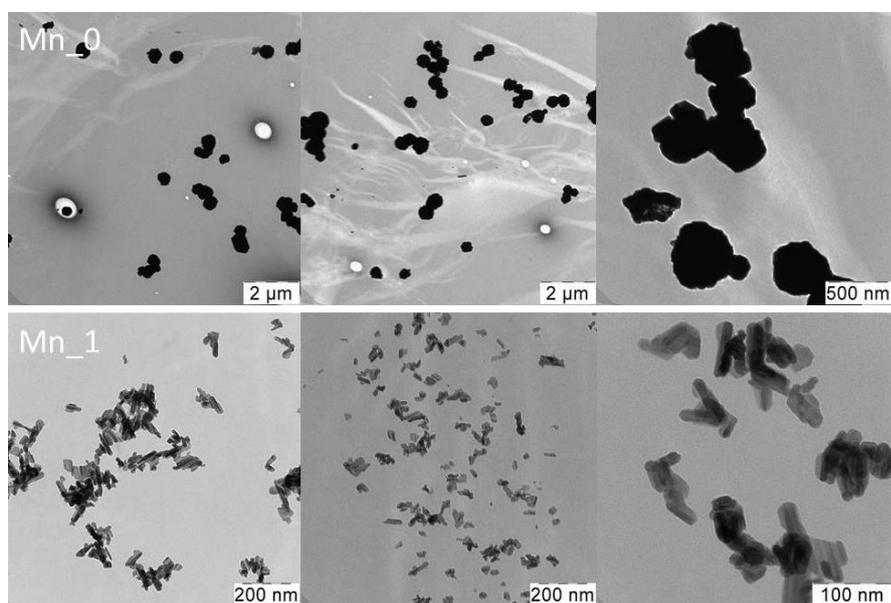


Рисунок 2. ПЭМ изображения образцов Mn_0, полученного в чистом O₂, (вверху), Mn_1, полученного в СК CO₂ в присутствии O₂ (внизу).

Таблица 1. Значения удельной площади поверхности S и среднего диаметра частиц R , рассчитанного на основе данных ПЭМ для образцов Mn_0 и Mn_1.

Образец	S (м ² г ⁻¹)	R (нм)
Mn_0	$3,5 \pm 0,2$	460 ± 160
Mn_1	58 ± 4	45 ± 16

Второй раздел третьей Главы посвящён исследованию электрохимических характеристик наночастиц оксидов марганца, полученных в

среде СК CO_2 , с помощью измерения стационарных токов реакции восстановления кислорода в щелочной среде на вращающемся дисковом электроде. Для получения сопоставимых с литературными данными результатов, синтезированные оксиды были механически перемешаны с сажей, чтобы обеспечить достаточную электронную проводимость каталитического материала. Полученные данные продемонстрировали высокую и стабильную электрокаталитическую активность дисперсного материала на основе оксида марганца, полученного в среде СК CO_2 , сравнимую с активностью для платинового катализатора Pt/C и значительно превосходящую активность коммерческого каталитического материала Mn_2O_3 особенно в области низких потенциалов (Рисунок 3).

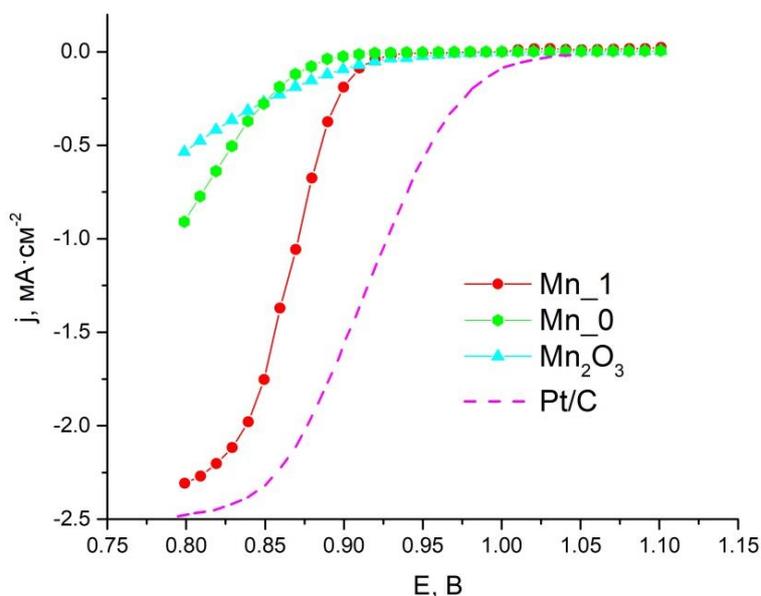


Рисунок 3. Стационарные токи восстановления кислорода для каталитических материалов на основе углерода (сажи) и образцов Mn_0 и Mn_1, а также коммерческих материалов на основе оксида Mn_2O_3 и платины, нанесённых на стеклоуглеродный электрод. Токи нормированы на геометрическую площадь электрода. Частота вращения диска 1000 об/мин. Потенциал рассчитан относительно обратимого водородного электрода.

Четвёртая Глава посвящена синтезу наночастиц и аэрогелей оксидов марганца, железа, кобальта и вольфрама с помощью чисто карбонильных

прекурсоров соответствующих металлов. **Первый раздел четвёртой Главы** посвящён синтезу наночастиц оксидов марганца из прекурсора $Mn_2(CO)_{10}$ в среде СК CO_2 . Известно, что молекулы, содержащие карбонильные группы, обладают повышенной растворимостью в СК CO_2 . Поэтому очевидным направлением развития концепции синтеза наночастиц оксида марганца в среде СК CO_2 стало применение в качестве прекурсора карбонила марганца $Mn_2(CO)_{10}$. Неожиданно, в отличие от предыдущих экспериментов, применение этого прекурсора позволило получить не порошок отдельных наночастиц, а монолитный аэрогель. Фотографии одного из типичных полученных образцов представлены ниже (Рисунок 4).

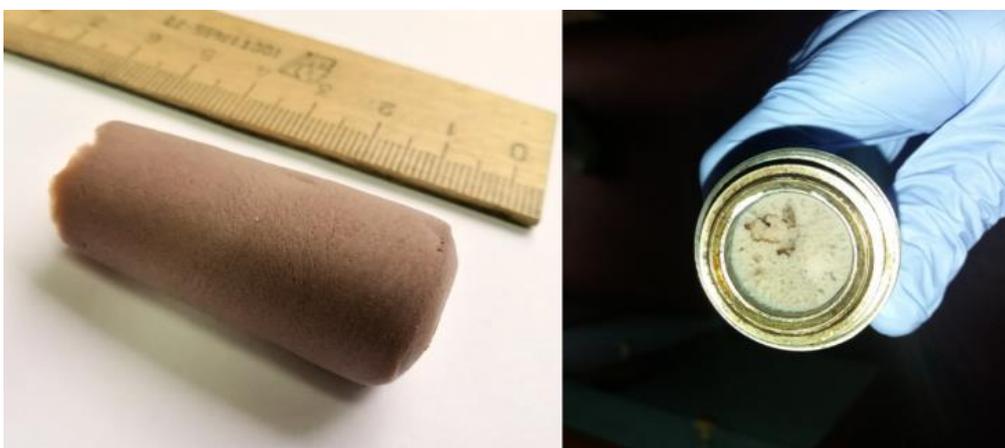


Рисунок 4. Фотографии типичного образца аэрогеля. После извлечения из реактора (слева) и внутри реактора (справа).

Для исследования влияния концентрации прекурсора на свойства получаемого материала было синтезировано три типа образцов, отличавшихся концентрацией прекурсора в процессе синтеза. С помощью элементного анализа было показано, что полученные аэрогели состоят из оксидов марганца с незначительным количеством (менее 2% масс.) углерод-содержащих остатков. С помощью СЭМ изображений были определены размеры зерна синтезированных аэрогелей, а по методу БЭТ была определена УПП (Таблица 2), которая, как оказалось, лежит в диапазоне, типичном для аэрогелей.

Таблица 2. Средний размер визуализированных зёрен аэрогелей, подсчитанных с помощью данных СЭМ микроскопии, а также УПП, определённая по методу БЭТ.

Образец	Средний размер зерна [нм]	УПП [м ² /г]	Загрузка прекурсора в реактор [мг]
CarMn_1	20 ± 4	171	70
CarMn_2	30 ± 4	136	140
CarMn_3	47 ± 7	69	280

По полученным данным можно сделать вывод, что размер зёрен и УПП полученных аэрогелей можно контролировать, изменяя загрузку прекурсора для синтеза, что создаёт удобный инструмент для настройки характеристик синтезируемого материала.

Разработанный в данной части работы метод позволяет проводить синтез аэрогелей при полном отсутствии каких-либо жидкофазных компонентов, что гарантирует отсутствие капиллярных сил на всех этапах процесса. Кроме того, как растворитель (CO₂), так и окислитель (O₂) являются экологически безопасными газами и могут быть легко и без остатка удалены из реактора после синтеза. Полученный аэрогель не требует дополнительной очистки от каких либо остаточных соединений (при достаточной температуре синтеза, необходимой для полного разложения прекурсора). Наконец, в отличие от известных из литературы методов получения аэрогелей оксидов марганца, данный экспрессный метод является одностадийным и занимает несколько часов (в иных методах процесс может занимать несколько суток).

Второй раздел четвёртой Главы посвящён синтезу аэрогелей различных оксидов металлов из чисто карбонильных прекурсоров в среде СК CO₂. Вытекающей из логики описанных выше исследований задачей стало изучение карбонильных прекурсоров иных металлов (Fe₃(CO)₁₂, Co₂(CO)₈, W(CO)₆) с целью получения аэрогелей соответствующих оксидов. По описанному выше

методу синтеза были получены материалы FeO_x , CoO_x , WO_x и полученные ранее образцы типа MnO_x . Все образцы представляли собой аэрогели, либо полностью, либо фрагментарно монолитные.

Рост разветвлённой структуры оксидов во время термического разложения прекурсора в обогащённом кислородом СК CO_2 , по-видимому, является особенностью, уникальной для карбониллов металлов, поскольку такой эффект не наблюдался для $\text{CrMn}(\text{CO})_3$, когда формировались отдельные наночастицы. Вероятно, что в способности формировать монолитный аэрогель ключевую роль играет постепенная потеря карбонильных групп (с возможным их замещением на кислород) прекурсором и, как следствие, постепенная потеря растворимости в СК CO_2 формирующимися коллоидными частицами. Формируемые в предложенном процессе синтеза материалы обладают высокой УПП, что очень важно для потенциальных прикладных применений оксидов металлов.

Пятая Глава посвящена модификации полимерной матрицы Нафион наночастицами оксида вольфрама. Благодаря описанному в первой части работы разработанному методу синтеза, был получен инструмент формирования наночастиц различных оксидов, который может быть реализован и в присутствии полимерной матрицы. Из литературы известно, что одной из наиболее интересных модельных систем для внедрения наночастиц оксидов металлов является полимерная мембрана Нафион. Самым же интересным из полученных нами оксидов с точки зрения внедрения его наночастиц в мембрану Нафион является оксид вольфрама, способный, потенциально, улучшить баланс транспортных свойств мембраны за счёт как повышения её протонной проводимости, так и сокращения проницаемости по крупным электроактивным катионам. **Первый раздел пятой Главы** посвящён внедрению наночастиц оксида вольфрама *in situ* в полимерную матрицу Нафиона. В результате синтеза, проведённого аналогично предыдущим экспериментам с той лишь разницей, что в объём реактора добавлялась полимерная мембрана, были получены образцы, модифицированные

наночастицами оксида вольфрама. После синтеза образцы дополнительно обрабатывали в водной перекиси водорода, чтобы вымыть излишки растворимой, как оказалось, в этой среде фазы оксидов вольфрама и сохранить наиболее стабильные наночастицы.

Второй и третий разделы пятой Главы посвящены исследованию свойств полученных композитных мембран. Результаты ПЭМ (Рисунок 5) показали, что в полученной композитной мембране действительно возможно синтезировать как наночастицы размером в единицы нм, так и отдельные более крупные монокристаллы и агрегаты наночастиц, достигающие в диаметре 60 нм.

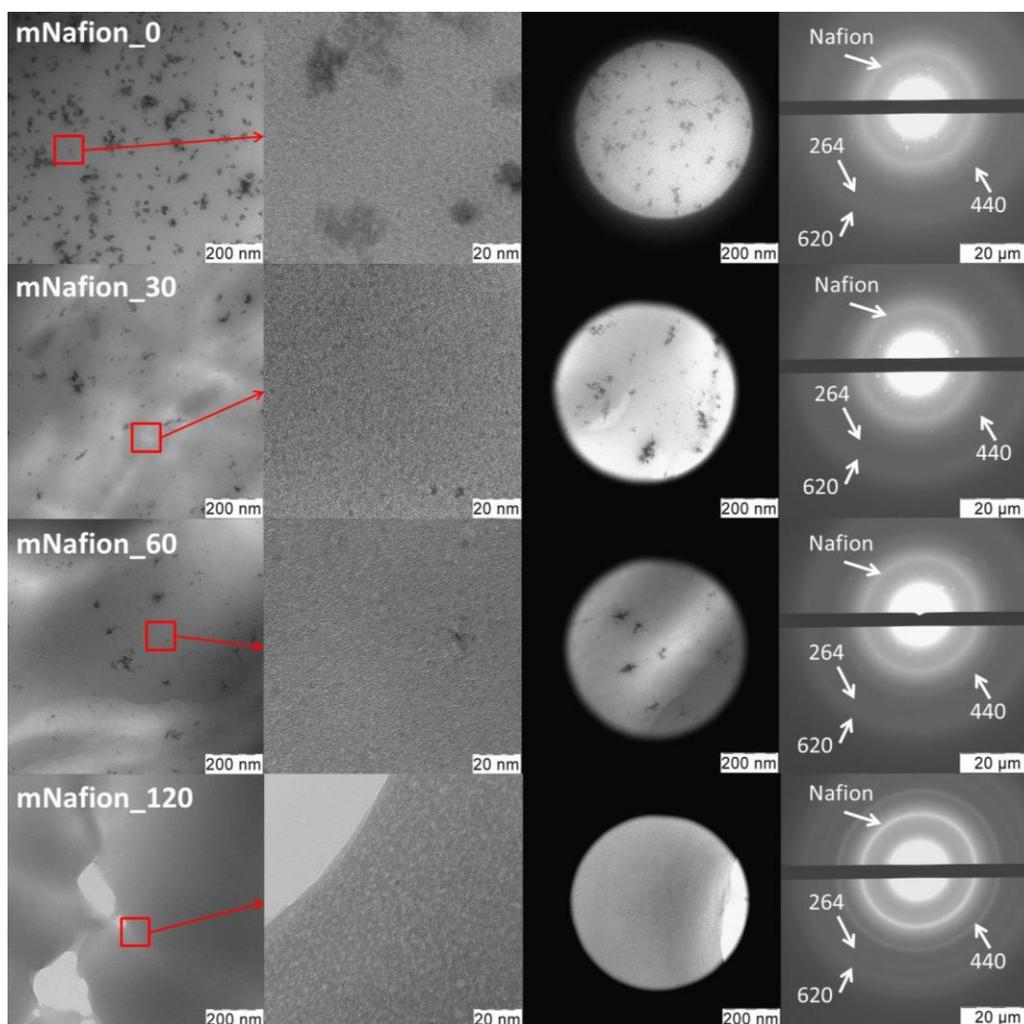


Рисунок 5. ПЭМ-изображения участков мембран (сверху вниз): mNafion_0, mNafion_30, mNafion_60, mNafion_120. Справа – соответствующие картины дифракции электронов, снятые с областей, ограниченных круглой апертурой.

Для удаления излишних неиммобилизованных в каналах наночастиц, особенно крупных, полученные мембраны (типа mNafion_0) обрабатывали в 3% растворе перекиси водорода в течение 30, 60 или 120 минут (таким образом были получены образцы типов mNafion_30, mNafion60 и mNafion_120 соответственно). Оказалось что, после обработки 3% перекисью водорода количество именно крупных монокристаллов и агрегатов заметно уменьшается, в то время как более мелкие отдельные наночастицы остаются равномерно и довольно плотно распределенными в объёме мембраны (по данным электронной дифракции и наблюдений в тёмном поле). Так, 120 минут обработки привели к практически полному исчезновению крупных монокристаллических частиц и агрегатов. Скорее всего, нам удалось вымыть крупные частицы, находившиеся вне каналов полимерной матрицы, сохранив фракцию мелких наночастиц оксида вольфрама, из-за того, что именно последние оказались стабилизированными в наноразмерных каналах и порах нафионовой матрицы.

В четвёртом разделе пятой Главы были подробно изучены транспортные свойства мембран. Протонная проводимость композитных мембран демонстрирует немонотонную зависимость от детектированного ЭДРС массового содержания вольфрама (Рисунок 6). Такое поведение можно объяснить следующим образом: проводимость мембраны определяется как концентрацией носителей заряда (протонов), так и их подвижностью, оба этих параметра могут изменяться при включении оксидных наночастиц. С одной стороны, поскольку размеры частиц сравнимы или превышают размеры водных каналов Нафиона, включения могут блокировать эти каналы, тем самым увеличивая эффективный путь переноса ионов и, таким образом, уменьшая эффективную подвижность носителей заряда при увеличении содержания вольфрама. С другой стороны, как известно, гидратированные оксвольфраматные фазы могут образовывать поливольфрамные кислоты, которые обладают собственной протонной проводимостью. Следовательно, добавление кислотных частиц в каналы Нафиона должно увеличивать

количество носителей заряда (протонов). Действительно, такое увеличение проводимости наблюдается для мембран с небольшим количеством вольфрама (mNafion_120 и mNafion_60). При дальнейшем увеличении содержания вольфрама (и соответствующем увеличении доли крупных частиц вольфрамовой фазы) этот положительный фактор нивелируется негативным влиянием частичной блокировки гидрофильных каналов, что приводит к снижению проводимости в следующем порядке: mNafion_60 > mNafion_30 > mNafion_0.

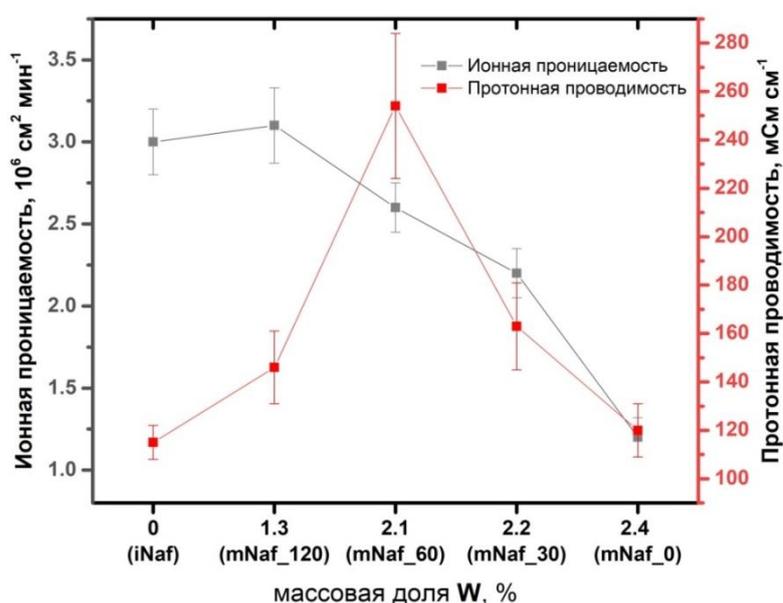


Рисунок 6. Зависимость проницаемости по ионам ванадила и протонной проводимости от массового содержания вольфрама для образцов iNafion, mNafion_0, mNafion_30, mNafion_60, mNafion_120 соответственно.

Проницаемость для катионов ванадила также сильно зависит от содержания вольфрама (Рисунок 6). Увеличение количества вольфрамовых включений приводит к частичной блокировке каналов и постепенному снижению значений проницаемости по ванадилу в ряду образцов: mNafion_60, mNafion_30 и mNafion_0 соответственно. Различие в транспортных характеристиках для ионов ванадила и гидратированных протонов можно объяснить различием гидродинамических радиусов этих ионов. С помощью

частичной блокировки каналов легче сократить перенос более крупных ионов VO^{2+} .

Итак, контроль содержания внедрённого из СК CO_2 оксида вольфрама внутри мембраны посредством последующего воздействия перекиси водорода служит подходящим инструментом для точной настройки баланса между протонной проводимостью мембраны и её проницаемостью по катионам ванадила. Тем самым, можно подобрать оптимальный состав композитной мембраны, отвечающий наилучшему балансу транспортных свойств.

Пятый и шестой параграфы пятой главы посвящены исследованию работы модифицированной мембраны в реальной ячейке ВПБ. На изображении ниже (Рисунок 7) для исходной мембраны *iNafion* и модифицированной мембраны *mNafion_60* приведены данные по эффективности энергии (ЭЭ) при разных плотностях тока (Рисунок 7). На всех изученных плотностях тока эффективности работы в ячейке у модифицированной мембраны оказались выше, нежели у исходной.

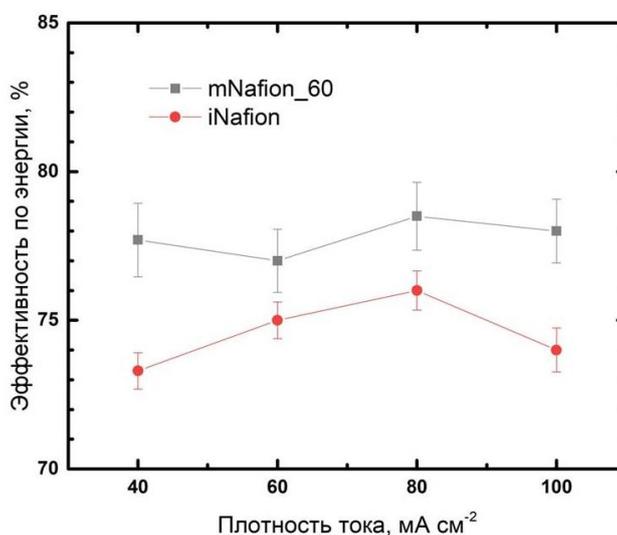


Рисунок 7. Эффективность по энергии реальной ячейки ВПБ с мембранами iNafion и mNafion_60, рассчитанные по кривым гальваностатического заряда-разряда.

Ячейка ВПБ с мембраной mNafion_60 продемонстрировала стабильную работу в течение 30 циклов заряда-разряда при плотности тока $80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Это свидетельствует о том, что синтезированные в полимерной матрице наночастицы оксида вольфрама действительно долговременно стабильны в условиях работы ВПБ.

Шестая Глава посвящена модификации полимерных мезопористых матриц Селгард наночастицами оксида кремния. Из литературы известно, что наряду с ионообменными мембранами большой интерес вызывают более доступные пористые полиолефиновые сепараторы. Задачей модификации таких полимерных матриц для применения в ХИТ с водным электролитом является повышение их гидрофильности и регулирование размера пор для обеспечения оптимальной селективности. При этом, в отличие от перфторированных мембран Нафион, полиолефиновые мембраны могут заметно деградировать и даже полностью разлагаться в насыщенной кислородом среде при повышенной температуре при внедрении в их структуру наночастиц оксидов металлов, в частности оксидов марганца. В то же время известно, что полиолефиновые матрицы могут быть функционализированы с помощью наночастиц оксида кремния. При этом СК CO_2 может быть эффективно использован и при модификации мембран такими наночастицами. Так, классические методы модификации полимерных матриц оксидом кремния обычно предполагают пропитку мембран силановым прекурсором из жидкой фазы, что ограничивает однородность распределения прекурсора внутри полимерной матрицы из-за поверхностного натяжения жидкого растворителя и вызванных им капиллярных эффектов. Применение же СК флюида позволяет равномерно ввести прекурсор в структуру пористых полимерных матриц, обеспечивая однородность модификации. Исходя из этого, в работе предлагалось модифицировать полиолефиновый мезопористый сепаратор Селгард, который отличается дешевизной и стабильностью, однако ранее не использовался в качестве сепаратора именно ВПБ из-за своей гидрофобности и излишне большого размера пор.

В первом-третьем параграфах шестой Главы описан метод модификации полимерных мембран Селгард и исследованы их свойства. Полиолефиновые мембраны Селгард были предварительно функционализированы в присутствии пероксиугольной кислоты, образующейся при взаимодействии водной перекиси водорода и диоксида углерода под давлением. Затем в функционализированные мембраны в среде СК CO₂ вводили силановый прекурсор кремнезёма ТЭОС. Наконец, в ходе модификации посредством такого внедрения и обработки импрегнированных прекурсором мембран в кислоте с помощью гидролиза/конденсации получали наночастицы кремнезёма (Рисунок 8). В результате были получены образцы типов Cel_H₂O₂ и Cel_1 соответственно, а также немодифицированный референсный образец Cel_0.



Рисунок 8. Схематическое изображение процедуры модификации пористой полимерной матрицы наночастицами кремнезёма и соответствующие уравнения химических реакций.

Полученные ПЭМ изображения срезов мембран (Рисунок 9) подтверждают гипотезу протекания гидролиза/конденсации ТЭОС внутри пор матриц, инициируемого ещё при экспозиции в СК CO₂, т.е. под каталитическим влиянием угольной кислоты, образующейся в остаточной воде. Анализ изображений показывает, что, как и ожидалось, наночастицы SiO₂ довольно

равномерно распределены в пористой структуре образцов типа Cel_1 из-за высокой скорости диффузии и абсолютной проникающей (смачивающей) способности СК CO₂.

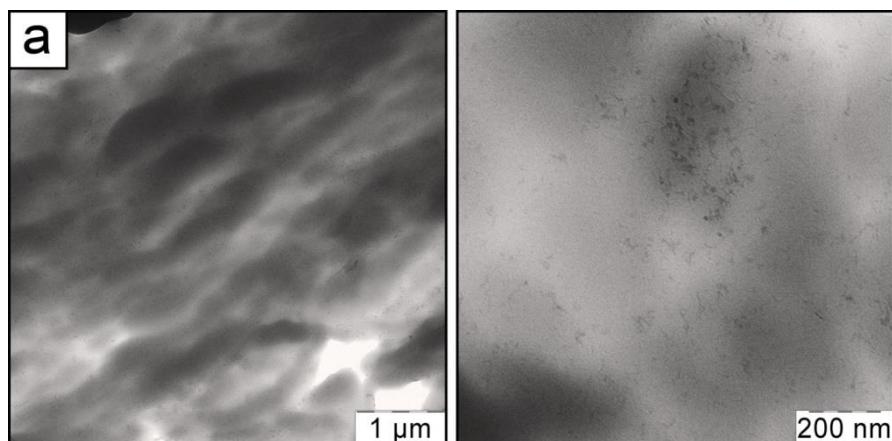


Рисунок 9. ПЭМ-изображения разного масштаба ультратонких срезов образцов типа Cel_1, полученных с помощью процедуры гидролиза/конденсации.

Четвёртый параграф шестой Главы посвящён исследованию транспортных характеристик модифицированных мембран. Транспортные свойства мембран заметно зависят от степени модификации (Таблица 3). Как и ожидалось, водный раствор серной кислоты не проникает в пористую гидрофобную структуру исходного образца Cel_0, поэтому он имеет высокое электрическое сопротивление и чрезвычайно низкую протонную проводимость. По той же причине проницаемость для ионов ванадила не была обнаружена в течение 24 ч для этого образца. Обработка мембран в пероксиугольной кислоте позволила внедрить гидрофильные группы в полимер и таким образом несколько увеличить смачивание полимерной матрицы водным электролитом (раствором серной кислоты). Это привело к увеличению протонной проводимости, в то время как проницаемость для ионов ванадила была всё ещё ниже порога обнаружения. Дальнейшая модификация посредством внедрения наночастиц кремнезёма позволяет получить уже заметно гидрофильную мембрану (Cel_1, Таблица 3) со значительно улучшенным смачиванием водным

электролитом. Заметно повышенная смачиваемость приводит к значительному увеличению протонной проводимости. Однако проницаемость для катионов ванадила также увеличивается, поскольку частицы кремнезёма, образующиеся внутри мембраны, заполняют только ограниченную часть пор, оставляя большую часть смоченных электролитом пор свободной и доступной для переноса катионов большого размера. По сравнению с другими типами мембран серия Cel_1 демонстрирует приемлемые значения протонной проводимости в водном растворе серной кислоты.

Таблица 3. Транспортные свойства пористых сепараторов Селгард и ионообменного сепаратора Нафион: протонная проводимость и проницаемость для ионов ванадила.

Образец	Протонная проводимость, $\text{мС} \cdot \text{см}^{-1}$	Проницаемость ионов ванадия, $\text{см}^2 \cdot \text{мин}^{-1}$
Cel_0	$7,0 \cdot 10^{-4}$	Не зарегистрирована (24 ч)
Cel_H ₂ O ₂	$(1,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	Не зарегистрирована (24 ч)
Cel_1	$9,6 \pm 0,8$	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$
Нафион	70	$3,7 \cdot 10^{-6}$

В пятом параграфе шестой Главы изложено, как модифицированные мембраны были протестированы в составе ячеек ВПБ. За счёт повышенной протонной проводимости эффективность по напряжению (ЭН) ячейки ВПБ с мембраной серии Cel_1 ниже, чем у Нафиона (Таблица 4). Это связано с более низкой протонной проводимостью полиолефиновой мембраны. Значение эффективности по заряду (ЭЗ) для мембраны Cel_1 сравнимо с таковой для Нафиона. ЭЭ ячейки ВПБ с мембраной Cel_1 при плотности тока $80 \text{ мА} \cdot \text{см}^2$ всего на 10% меньше, чем у ячейки на основе значительно более дорогого Нафиона.

Таблица 4. Эффективности по заряду, напряжению и энергии одиночной ячейки ВПБ с мембранами Cel_1 и Нафион при плотности тока $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, рассчитанный из кривых гальваностатического заряда-разряда.

Образец	ЭЗ, %	ЭН, %	ЭЭ, %
Cel_1	88	79	70
Нафион	92	87	80

Также для мембраны Cel_1 были проведены ресурсные испытания в ячейке ВПБ. Одиночная ячейка ВПБ с мембраной Cel_1 продемонстрировала стабильную работу в течение 30 циклов заряда-разряда при плотности тока $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Это означает, что полученная композитная мембрана остаётся долговременно стабильной при работе в условиях функционирования реальной ВПБ, а значит может быть использована в реальных установках.

Выводы

1. В работе предложен и реализован новый метод синтеза наночастиц оксида марганца путём термического разложения растворённого в среде сверхкритического диоксида углерода циклопентадиенил трикарбонил марганца в присутствии кислорода. Показано, что синтезированные таким образом наночастицы однородны по размерам, обладают высокой удельной площадью поверхности и высокой электрокаталитической активностью. Формирование высокодисперсных однородных частиц может быть обусловлено стабилизирующей ролью лигандов прекурсора на стадии его конверсии в растущие наночастицы.
2. Открыт новый метод получения аэрогелей оксидов марганца, железа, кобальта и вольфрама путём термического разложения карбонильных прекурсоров соответствующих металлов в среде сверхкритического диоксида углерода в присутствии кислорода. Предложен механизм образования таких аэрогелей согласно которому постепенное отщепление карбонильных групп от растворённых в среде сверхкритического

диоксида углерода карбонильных прекурсоров металлов препятствует преждевременному выпадению в осадок растущих коллоидных наночастиц оксидов металла и приводит к формированию сложной трёхмерной структуры аэрогеля по всему объёму сосуда, в котором проходит синтез. Показано, что использование карбонильных прекурсоров железа и марганца позволяет получать единые монолитные аэрогели, в то время как использование карбонильных прекурсоров вольфрама и кобальта приводит к формированию отдельных фрагментов аэрогелей. Показано, что таким способом возможно получение аэрогелей оксидов металлов с высокой удельной площадью поверхности, достигающей $180 \text{ м}^2/\text{г}$.

3. Предложен новый метод модификации полимерных мембран Нафион путём термического разложения карбонила вольфрама, растворённого в среде сверхкритического диоксида углерода, насыщенного кислородом, в присутствии полимерной матрицы. Таким образом, был впервые реализован метод синтеза наночастиц оксидов вольфрама в полимерной матрице Нафиона *in situ*, позволяющий улучшить баланс её транспортных свойств. Показано, что растворённый в сверхкритическом диоксиде углерода прекурсор вольфрама эффективно проникает по всей толще мембраны и конвертируется в наночастицы. Гидрофильные каналы Нафиона, по видимому, стабилизируют фракцию мелких частиц, которые, в отличие от крупных, оказываются устойчивыми к вымыванию под действием водного раствора перекиси водорода. Продемонстрирована стабильная долговременная работа композитной мембраны в составе ванадиевых проточных окислительно-восстановительных батарей.
4. Пористая полиолефиновая мембрана Селгард впервые успешно использована в качестве сепаратора ванадиевых проточных окислительно-восстановительных батарей благодаря внедрению в такую исходно гидрофобную полимерную матрицу наночастиц кремнезёма,

полученных из осаждённого в её поры в сверхкритическом диоксиде углерода прекурсора ТЭОС. Показано, что предложенный метод модификации позволил оптимизировать баланс транспортных свойств сепаратора с электролитом благодаря приданию гидрофильных свойств поверхности пор и соответствующему росту протонной проводимости в совокупности с физической блокировкой части пор наночастицами кремнезёма и обусловленным этим снижением кроссовера ванадий-содержащих ионов.

Основные публикации по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемые в базах данных Web of Science и Scopus:

A1. Эльманович И.В., **Зефиров В.В.**, Галлямов М.О., Хохлов А.Р., “Синтез наночастиц платины на подложках различной химической природы с использованием сверхкритического диоксида углерода”, Доклады Академии наук, том 473, с. 50–53, 2017. Импакт-фактор: 0.613 (Web of Science) (вклад автора 0,3)

A2. **Zefirov V.V.**, Elmanovich I.V., Levin E.E., Abramchuk S.S., Kharitonova E.P., Khokhlov A.A., Kondratenko M.S., Gallyamov M.O., “Synthesis of manganese oxide electrocatalysts in supercritical carbon dioxide”, J. Mater. Sci., vol. 53, pp. 9449-9462, 2018. Импакт-фактор: 3.553 (Web of Science) (вклад автора 0,6)

A3. Эльманович И.В., **Зефиров В.В.**, Сизов В.Е., Кондратенко М.С., Галлямов М.О., “Полимер-неорганические композиты на основе матриц Celgard, получаемые из растворов аминопропилтриэтоксисилана в сверхкритическом диоксиде углерода”, Доклады Академии наук, том 485, с. 451-456, 2019. Импакт-фактор: 0.613 (Web of Science) (вклад автора 0,4)

A4. **Zefirov V.V.**, Elmanovich I.V., Pastukhov A.V., Kharitonova E.P., Korlyukov A. A., Gallyamov M.O., “Thermal decomposition of manganese carbonyl in

supercritical CO₂ as a simple and effective approach to obtain manganese oxide aerogels”, J. Sol-Gel Sci. Tech., vol. 92, pp. 116-123, 2019. Импакт-фактор: 2.008 (Web of Science) (вклад автора 0,5)

A5. **Zefirov V.V.**, Sizov V.E., Kondratenko M.S., Elmanovich I.V., Abramchuk S.S., Sergeyev V.G., Gallyamov M.O., “Celgard-silica composite membranes with enhanced wettability and tailored pore sizes prepared by supercritical carbon dioxide assisted impregnation with silanes”, J. Supercrit. Fluids., vol. 150, pp. 56-64, 2019. Импакт-фактор: 3.744 (Web of Science) (вклад автора 0,7)

A6. Sizov V.E., **Zefirov V.V.**, Abramchuk S.S., Korlyukov A.A., Kondratenko M.S., Vasil'ev V.G., Gallyamov M.O., “Composite Nafion-based membranes with nanosized tungsten oxides prepared in supercritical carbon dioxide”, J. Membr. Sci., vol. 609, pp. 118244, 2020. Импакт-фактор: 7.183 (Web of Science) (вклад автора 0,5)

A7. Elmanovich I.V., **Zefirov V.V.**, Glotov I.D., Sizov V.E., Kharitonova E.P., Korlyukov A.A., Pastukhov A.V., Gallyamov M.O., “Morphology study of metal oxide nanoparticles and aerogels produced via thermal decomposition of metal carbonyls in supercritical carbon dioxide”, J. Nanopart. Res., vol. 23, pp. 1-9, 2021. Импакт-фактор: 2.132 (Web of Science) (вклад автора 0,5)

Патент:

A8. Способ изготовления наночастиц оксидов марганца и аэрогелей на их основе и полученный таким способом аэрогель : пат. 2693200 РФ : МПК C01G 45/02, B82B 3/00; авторы **В.В. Зефир**ов, И.В. Эльманович, М.О. Галлямов; заявители и патентообладатели АНООВО "Сколковский институт науки и технологий", ФГБОУВО "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова"; опубл. 01.07.2019, Бюл. № 19.