ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 7, с. 1038–1044

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.18

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА CO_2

© 2023 г. Д. В. Голубев[a], А. С. Сигов[a], А. И. Колобанов[a], В. В. Фомичев[a,*]

[a] *МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*

**e-mail: valeryfom@rambler.ru*

Поступила в редакцию 29.09.2022 г.
После доработки 15.01.2023 г.
Принята к публикации 20.01.2023 г.

Рассмотрен возможный механизм формирования наноразмерных оксидов в среде сверхкритического флюида CO_2 исходя из изопропоксидов титана и алюминия. Показано, что сверхкритический флюид в силу межмолекулярных взаимодействий и высокого давления в системе приобретает свойства конденсированной среды, главная роль которой состоит в "сдерживании" процессов гидролиза. На первом этапе гидролиза изопропоксида титана, молекула воды координируется во внешней сфере центрального атома за счет образования межмолекулярных водородных связей, затем следует координация ее во внутреннюю сферу с образованием пятикоординационного переходного состояния и его разрушение с образованием замещенного на гидроксо-группу продукта. Дальнейшие стадии протекают аналогично. Описанный механизм согласуется с экспериментом и приводит к образованию наноразмерного рентгеноаморфного оксида титана, в то время как в случае изопропоксида алюминия, может быть, образуется только гидролизованная гидроксо-форма. Полученные результаты позволяют предполагать, что получение наноразмерных оксидов исходя из изопропоксидов в среде сверхкритического флюида CO_2 возможно для переходных d-элементов.

Ключевые слова: сверхкритический флюид CO_2, гидролиз, механизм реакции, квантово-химическое моделирование, модель поляризуемого континуума

DOI: 10.31857/S0044453723070117, **EDN:** SKRHQM

ВВЕДЕНИЕ

Сверхкритические флюидные (СКФ) технологии все шире используются в реальных секторах экономики – фармацевтике [1, 2], парфюмерии [3], пищевой промышленности [4], позволяя получать высокочистые наноразмерные продукты.

Однако, до настоящего времени сверхкритические флюиды не нашли широкого применения в производстве неорганических продуктов. Некоторые примеры использования СКФ-технологии при получении неорганических веществ представлены в следующих публикациях [5–9]. Однако, потребности техники в высококачественных наноразмерных материалах, в частности простых и сложных оксидах возрастают.

На сегодня разработан обширный набор методов получения наноразмерных материалов. Наибольшее распространение получили: механохимический и плазмохимический синтез, гидротермальный и сольвотермальный синтез, золь-гель-метод. Недостатками перечисленных методов являются либо проблемы с получением наночастиц в узком размерном интервале, либо трудность (а в ряде случаев и невозможность) очистки конечного продукта от примесей компонентов-предшественников, которые могут образовывать "шубу" на поверхности наночастицы [10]. Эти проблемы решаются при использовании сверхкритических флюидных технологий (СКФ), в частности метода SAS (сверхкритический антирастворитель) с флюидом CO_2 [11].

Отличительной особенностью СКФ-технологии является возможность получать продукты в рентгеноаморфном состоянии в силу большой скорости выделения твердой фазы из флюида CO_2. Это определяет их большую удельную поверхность и высокую реакционную способность в последующих этапах производственного цикла материалов. Необходимая в технологии материалов электронной техники высокая степень чистоты получаемых наноразмерных оксидов обеспечивается тем, что исходные вещества не содержат посторонних неорганических компонентов, а используемые органические реагенты и побочные продукты реакции могут быть легко отделены от целевого продукта.

Нами были выполнены исследования по синтезу диоксида титана [12], пентаоксидов ниобия и

тантала [13], диоксида циркония и его твердых растворов с диоксидом титана по методу SAS [14]. В качестве прекурсоров были использованы алкоксиды (метоксиды или изопропоксиды) соответствующих металлов. Однако, нам не удалось получить оксид алюминия из среды сверхкритического флюида CO_2, исходя из изопропоксида. В связи с этим встает вопрос об ограничениях метода SAS при получении наноразмерных оксидов с использованием СКФ CO_2 и алкоксидов металлов в качестве исходных веществ. Исчерпывающий ответ на этот вопрос может быть получен при анализе механизмов процессов, протекающих в СКФ. Экспериментальное исследование этих процессов сопряжено с рядом трудностей. Авторы ряда исследований высказывали соображения относительно возможных схем реакций, приводящих к образованию оксида [15, 16]. Однако, до настоящего времени не описан механизм процессов, протекающих в сверхкритическом флюиде и не ясна роль самого флюида CO_2 в этих процессах.

Задача исследования – используя квантовохимические методы дать анализ процесса гидролиза в рассматриваемых системах и установить различия в процессах, протекающих с участием изопропоксида титана и изопропоксида алюминия.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Для получения энтальпий сольватации и других термодинамических данных удобно использовать континуальные модели. Наиболее перспективной в нашем случае является C-PCM (проводниковоподобная модель поляризуемого континуума с инверсией матрицы, масштабирование заряда составляет (Eps-1.0)/Eps) с параметризацией на основе имеющихся в литературе экспериментальных и теоретических физических констант среды сверхкритического флюида (CO_2 + + изопропанол): диэлектрическая проницаемость среды составляет 1.57 [17]; радиус сольватации составляет 1.385 Å; показатель преломления равен 1.2; коэффициент теплового расширения составляет 0.024 1/K [18]; молярный объем составляет 116.9 мл/моль, который равен отношению суммы молярных масс компонентов смеси (диоксид углерода + изопропанол) к плотности смеси [19] при заданных давлении и температуре (323.15 K и 10 МПа); поверхностное натяжение составляет 0 дин/см [20].

При вычислении энтальпии кавитации [21] для всех атомов растворенных веществ использовали значения ван-дер-ваальсовых радиусов [22] и значение абсолютной температуры 323.15 K, согласно экспериментальным данным из работы [12]; применяли алгоритм Claverie's disp-rep formalism с заданным значением концентрации частиц (т.е. число частиц в единице объема) 0.0054746 $м^{-27}$, известным из экспериментальных данных.

Оптимизацию геометрий всех основных и переходных состояний выполняли методом DFT (теория функционала плотности) в программе GAMESS 2020 R2 [23] с применением обменно-корреляционного функционала PBE0 [24], учитывающего ¼ точной хартри-фоковской корреляционной энергии в базисе cc-pVDZ; для титана применялся скалярно-релятивистский псевдопотенциал small core десятиэлектронный Stuttgart_RSC_1997 и валентный базис (8*s*,7*p*,6*d*,1*f*)/[6*s*,5*p*,3*d*,1*f*].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассматриваемая среда (CO_2 + изопропанол + + вода, вносимая в систему в небольших количествах всеми компонентами) в сверхкритическом состоянии является, в значительной степени, инертной и главная ее роль состоит в "сдерживании" процессов гидролиза. Данное заключение следует из малости энергий сольватации, получаемой для каждого продукта по результатам расчетов C-PCM. Влияние среды на энергетику элементарных стадий протекания гидролиза также прослеживается и на последующих этапах процесса.

Отдельно следует отметить значительность дисперсионной составляющей свободной энергии – она для большинства соединений оказывается близкой к значению для электростатической составляющей. Так, для соединения $Ti_2O(OH)_6$ вклады (ккал/моль) в свободную энергию составляют: электростатический –5.40, кавитационный +2.14, дисперсионный –6.51, энергия отталкивания +0.93. Приводимые вклады – это результаты, полученные авторами, и являются иллюстрацией свободной энергии сольватации. Отсюда следует, что растворение обусловлено высокими дисперсионными силами, превышающими в ряде случаев даже электростатические, и вносящие существенный вклад в общую энергию сольватации.

Таким образом, среда препятствует образованию крупных агломератов получаемых фаз. Тем не менее, процессы гидролиза протекают в этой среде и при этом оказывается возможным получить частицы малого размера. Для протекания реакции по предложенному нами механизму, аналогично описанному в работе [16], необходимо наличие воды. Естественно, на последующих этапах вода выделяется, но для старта процесса она должна присутствовать в системе. Очевидно, что вода содержится в исходных компонентах. Это и изопропиловый спирт, и рабочий газ – CO_2.

Данный механизм является ассоциативным и требует повышения координационного числа

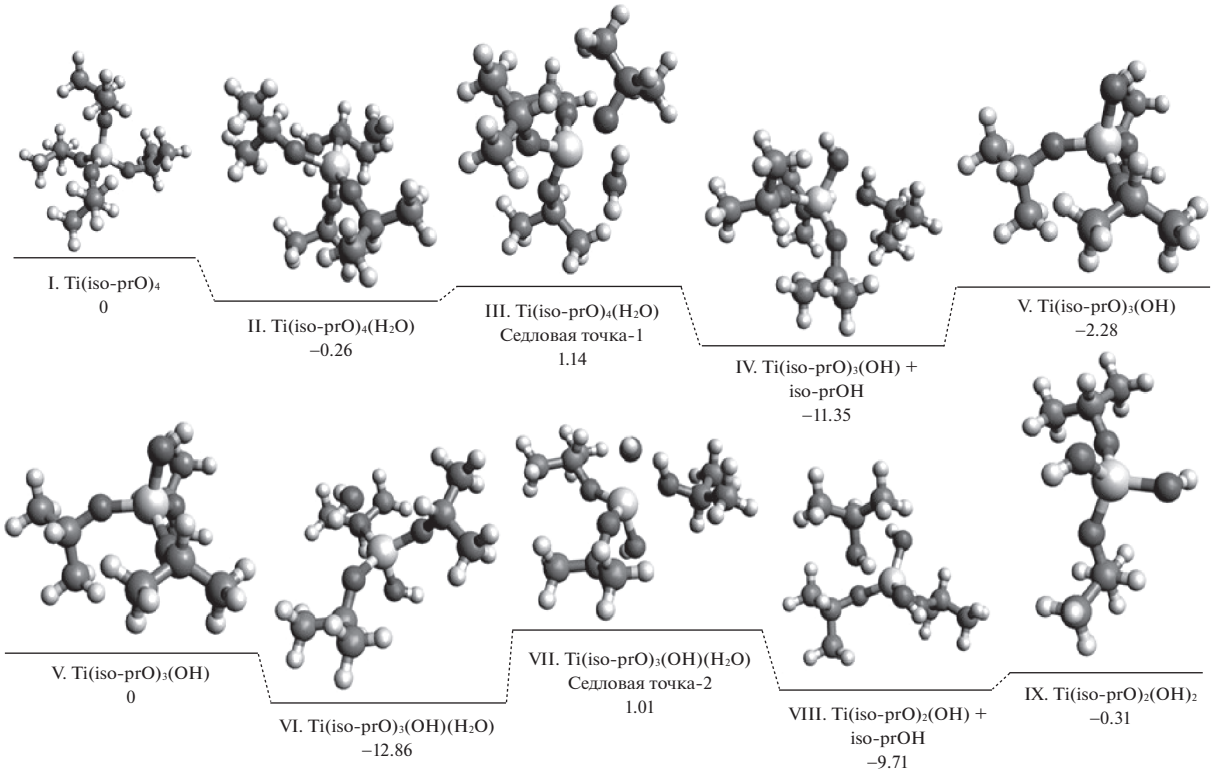


Рис. 1. Изменение энергии (ккал/моль) при гидролизе изопропоксида титана по стадиям (I–IX).

центрального атома на каждом новом этапе гидролиза, впоследствии за счет отщепления молекул спирта координационное число понижается. Для каждой формульной единицы рисунки оптимизированной геометрии представлены в приведенных схемах для основных состояний и седловых точек (рис. 1, 2). Изменение в ккал/моль (понижение или повышение энергии) относительно начального выбранного для данного этапа механизма продукта приведены под формульными единицами: C-PCM сольватационая модель с заданными физическими константами среды, DFT, PBE0/cc-pVDZ-basis. За нулевое значение энергии принята сумма энергий изопропоксида и воды.

На первом этапе гидролиза изопропоксида титана (рис. 1, структура I) молекула воды координируется во внешней сфере центрального атома за счет образования межмолекулярных водородных связей (рис. 1, структура II), затем следует координация ее во внутреннюю сферу с образованием пятикоординационного переходного (рис. 1, структура III) состояния, которое разрушается вдоль колебательной моды с мнимой частотой и образует замещенный на гидроксо-группу по одному из положений продукт (рис. 1, структура IV). Спирт на этом этапе также координирован к центральному атому, отщепление его является следующим этапом гидролиза. Дальнейшие стадии протекают аналогично с небольшими вариациями в выборе переходных состояний и оптимизации седловых точек. Так, например, вторая молекула воды координируется предпочтительно в *транс*-положение по отношению к первой молекуле воды (рис. 1, структура VI), и образуется состояние, соответствующее второй седловой точке (рис. 1, структура VII). После образования гидроксидов следуют процессы оляции и осколяции, которые и приводят к образованию оксидных фаз, содержащих также гидроксо-формы. Первоначальным этапом этих процессов является образование димеров (рис. 2, структуры XI–XIII), которые довольно легко (термодинамические данные) могут дополнить координационную сферу посредством образования аква-форм (рис. 2). Отдельно следует отметить возможность образования более сложных, чем димеры, образований: так, для титана возможно образование частиц $Ti_3(OH)_{10}O$ и $Ti_5(OH)_{14}O_3$ (рис. 3 а, б), которые являются базовыми для формирования оксидных структур конечных продуктов, получаемых экспериментально в рассматриваемых условиях.

Для некоторых возможных уравнений реакций, протекающих в рассматриваемой системе расчет значений энергии Гиббса реакций, дает следующие значения, представленные в табл. 1. В данной таблице приведен термодинамический

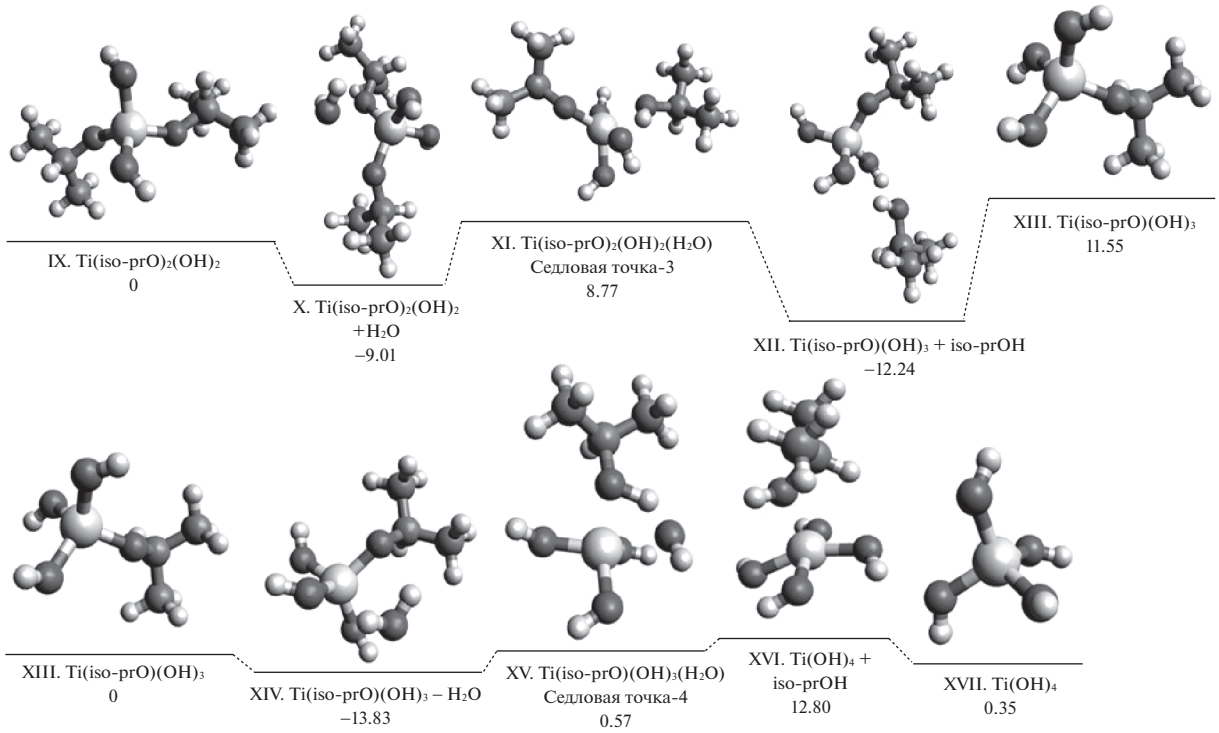


Рис. 2. Изменение энергии (ккал/моль) при гидролизе изопропоксида титана по стадиям (IX–XVII).

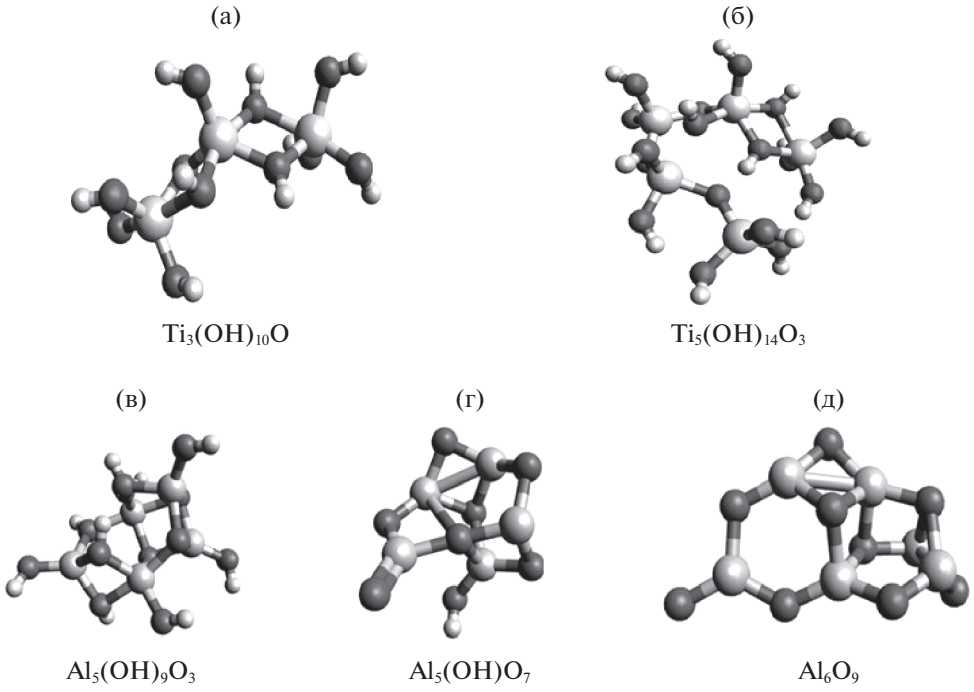


Рис. 3. Структуры более сложные, чем димеры, которые могут являться основой для формирования оксидов титана (а, б) и алюминия (в, г, д).

анализ возможности протекания процессов (“суммарных” реакций), для которых механизмы подробно не рассматривались, а продукты выбраны, исходя из экспериментальных данных.

В случае изопропоксида алюминия мы рассматривали аналогичный ассоциативный механизм гидролиза. В отличие от титана, КЧ которого повышается до пяти при координации воды и

образовании переходного состояния, КЧ алюминия повышается до четырех. Главное отличие гидролиза изопропоксида алюминия состоит в большей легкости протекания гидролиза в целом и в гораздо большей легкости образования гидроксо-форм по сравнению с оксо-формами, в частности (рис. 4, 5). Образование оксо-форм требует преодоления довольно высокого потенциального барьера в 40–50 ккал/моль (рис. 5).

Описанный механизм согласуется с экспериментом, в котором, если исходить из изопрооксида титана, использование среды сверхкритического флюида CO_2 в качестве растворителя приводит к образованию наноразмерного рентгеноаморфного оксида титана, в то время как в случае изопропоксида алюминия может быть получена только гидролизованная гидроксо-форма. Возможно, здесь принципиальную роль играет растворимость получаемых гидроксо-форм и выделить оксид алюминия не удается, поскольку формы, предшествующие его образованию, растворяются. По крайней мере, они более растворимы в сверхкритическом флюиде CO_2 + изопропиловый спирт, чем аналогичные соединения титана.

На основании результатов исследования механизма гидролиза для изопропоксида алюминия можно предположить следующие варианты уравнений реакций, представленные в табл. 2.

Также следует отметить возможность образования три-, тетрамеров и более сложных соединений (рис. 3), которые являются базой для формирования оксидной структуры конечных продуктов. Термодинамические данные (последние три реакции) отрицают возможность образования в случае алюминия оксидных структур, предусмотренных предложенным механизмом процесса гидролиза, в то время как образование гидроксидных форм термодинамически не запрещено.

Образование оксо-форм по рассматриваемому механизму в случае алюминия, затруднено. В случае титана термодинамически незапрещенными оказываются реакции, приводящие к образованию различных оксо- и гидроксо-форм, содержащих также гидратную воду, причем среди органических продуктов реакции возможно образование как изоропанола, так и диизопропилового эфира (что согласуется с нашими экспериментальными данными).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая полученные результаты, можно сформулировать следующие выводы:

• Рассмотрен один из предполагаемых механизмов образования оксидов металлов из изопропоксидов в среде сверхкритического флюида CO_2 при реализации процесса по схеме SAS.

Таблица 1. Значения энергии Гиббса реакций для изопропоксида титана

Уравнение реакции	ΔG, ккал/моль
$Ti(isoprO)_4 + 4H_2O = Ti(OH)_4(H_2O)_2 + 2(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	–40.53
$Ti(isoprO)_4 + 4H_2O = Ti(OH)_4 + 4isoprOH$	+2.60
$Ti(isoprO)_4 + 2H_2O = Ti(OH)_4 + 2(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	+9.44
$2Ti(isoprO)_4 + 3H_2O = Ti_2O(OH)_6^{*} + 4(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	+9.35
$2Ti(isoprO)_4 + 6H_2O = Ti_2H_{12}O_{10}^{**} + 4(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	–93.19
$Ti(isoprO)_4 + 4H_2O = TiH_8O_6^{***} + 2(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	–38.62
$2Ti(isoprO)_4 + 7H_2O = Ti_2H_{14}O_{11}^{****} + 4(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	–106.09
$3Ti(isoprO)_4 + 11H_2O = Ti_3OH_{10}O + 12isoprOH$	–13.31
$5Ti(isoprO)_4 + 17H_2O = Ti_5OH_{14}O_3 + 20isoprOH$	–14.01

* $Ti_2O(OH)_6$ – два тетраэдра, соединенных через вершину, безводные;

** $Ti_2H_{12}O_{10}$ – два октаэдра, соединенных через вершину;

*** TiH_8O_6 – октаэдр (две молекулы воды);

**** $Ti_2H_{14}O_{11}$ – два тетраэдра, соединенных через вершину, гидратированные.

Таблица 2. Значения энергии Гиббса реакций для изопропоксида алюминия

Уравнение реакции	ΔG, ккал/моль
$Al(isoprO)_3 + 3.5H_2O = Al(OH)_3(H_2O)_2 + 1.5(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	–55.72
$Al(isoprO)_3 + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3isoprOH$	–12.14
$Al(isoprO)_3 + 1.5H_2O = Al(OH)_3 + 1.5(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	–5.68
$Al(isoprO)_3 + 3.5H_2O = Al(OH)_3(H_2O)_2 + 1.5(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	–55.72
$2Al(isoprO)_3 + 6H_2O = Al_2(OH)_4(H_2O)_4O + 3(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	–45.06
$2Al(isoprO)_3 + 4H_2O = Al_2(OH)_4(H_2O)_2O + 3(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	–47.64
$Al(isoprO)_3 + 12H_2O = Al_5(OH)_9O_3 + 15isoprOH$	–40.0
$5Al(isoprO)_3 + 8H_2O = Al_5(OH)O_7 + 15isoprOH$	+17.71
$6Al(isoprO)_3 + 9H_2O = Al_6O_9 + 18isoprOH$	+21.53

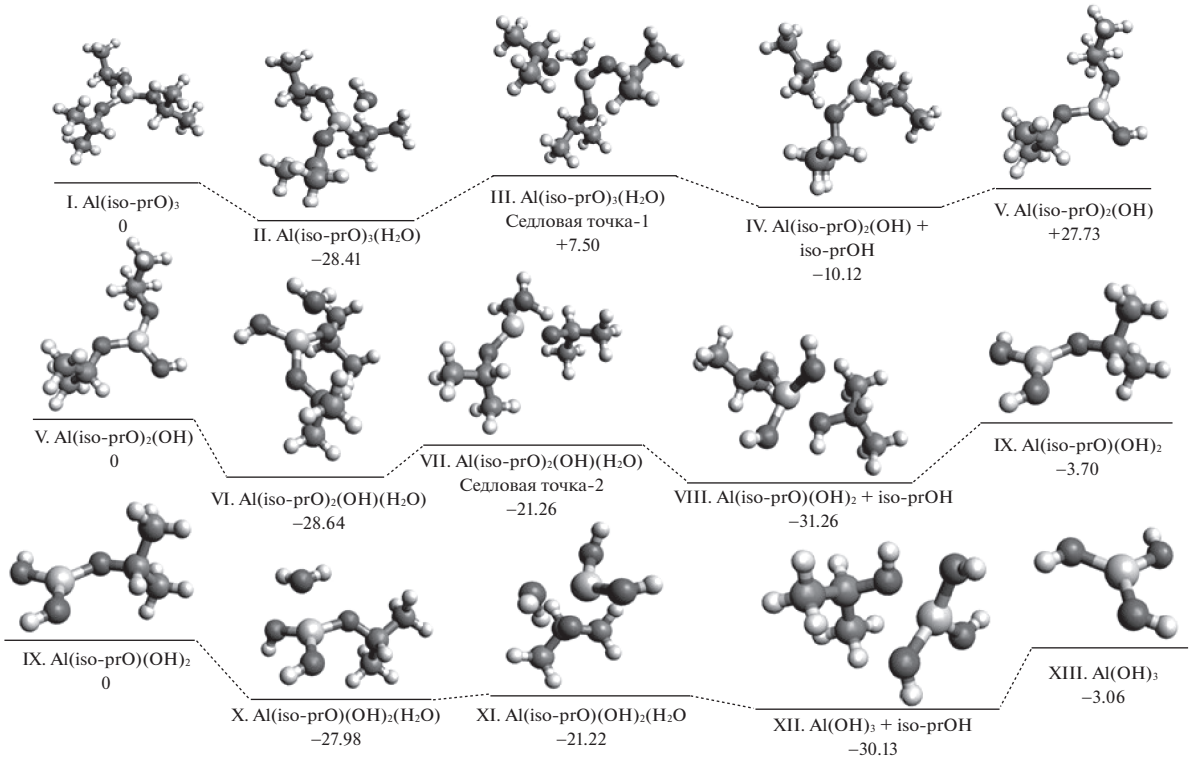


Рис. 4. Изменение свободной энергии (ккал/моль) при гидролизе изопропоксида алюминия по стадиям (I–XIII).

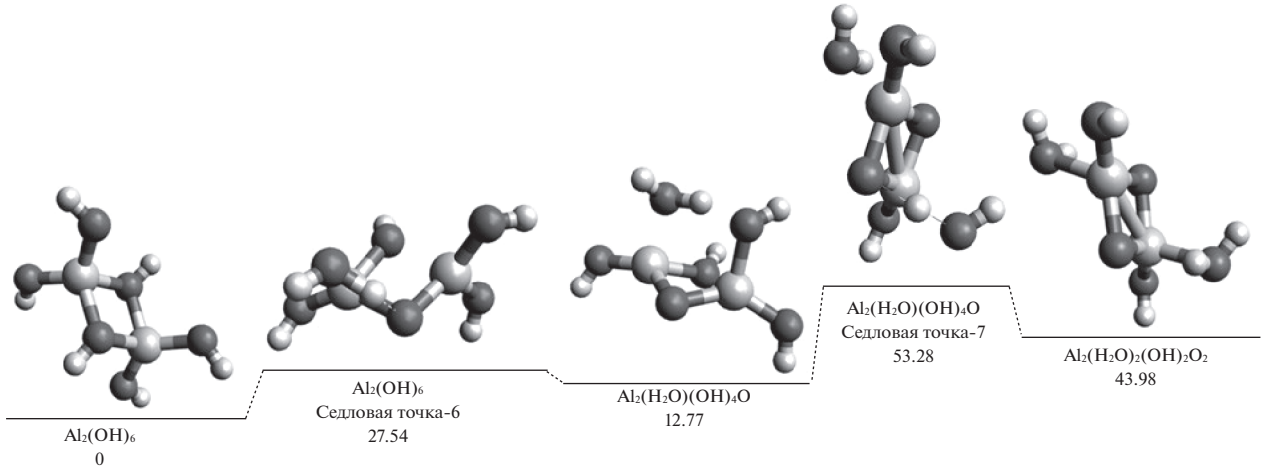


Рис. 5. Изменение энергии при образовании оксо-форм в случае Al.

• В реакции синтеза оксидов по схеме SAS из компонентов среды (CO_2 + изопропиловый спирт + вода) в сверхкритическом состоянии участвуют спирт и вода. Основной флюидообразующий компонент – CO_2 непосредственно остается нейтральным к химическим превращениям, обеспечивая системе в целом свойства конденсированной. Такая среда обеспечивает мягкую реализацию процесса гидролиза.

• В присутствии минимального количества воды повторяющаяся последовательность описанных выше реакций переводит изопропоксид титана в оксид титана, формируя наноразмерные частицы с октаэдрической координацией титана по кислороду и гидроксогруппами на периферии – матрицу для формирования в дальнейшем анатазной структуры кристалла.

• Изопропоксид алюминия при тех же условиях сверхкритического флюида (CO_2 + изопропанол + вода) в ходе схожих превращение переходит в гидроксо-образования, которые представляют тупиковые направления процесса. Переход по-

следних в оксидные структуры запрещен как исходя из термодинамических представлений, так и результатов квантовохимических расчетов.

• Предложенная реакция образования оксидов реализуется через ряд промежуточных состояний с высоким координационным числом, что возможно для переходных *d*-элементов. В случае *s*- и *p*-металлов подобные комплексы не могут быть сформированы.

Работа выполнена в соответствии и при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-06013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воробей А.М., Покровский О.И., Устинович К.Б. и др.* // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2015. Т. 10. № 2. С. 51–59.
2. *Lemasson E., Bertin S., West C.* // J. of Separation Science. 2016. V. 39. № 1. P. 212. https://doi.org/10.1002/jssc.201501062
3. *Gomes P.B., Mata V.G., Rodrigues A.E.* // The J. of Supercritical Fluids. 2007. V. 41. № 1. P. 50. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.08.018
4. *King J.W.* // Annual Review of Food Science and Technology. 2014. V. 5. № 1. P. 215. https://doi.org/10.1146/annurev-food-030713-092447
5. *Kaleva A., Heinonen S., Nikkanen J.P., Levänen E.* // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. V. 175. № 1. P. 120. https://doi.org/10.1088/1757-899X/175/1/012034
6. *Da Silva E.P., Guilherme M.R., Tenório-Neto E.T. et al.* // Materials Letters. 2015. V. 136. P. 133 https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.156
7. *Zhu C., Zhou Y., Fu S. et al.* // ECS Transactions. 2015. V. 69. № 17. P. 631. https://doi.org/10.1149/06917.0631ecst
8. *Kim D.S., Shin Y.H., Lee Y.W.* // Chemical Engineering Communications. 2015. V. 202. № 1. P. 78. https://doi.org/10.1080/00986445.2013.825611
9. *Permana A.D.C., Nugroho A., Chung K.Y. et al.* // Chemical Engineering Journal. 2014. V. 241. P. 216. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.029
10. *Кузьмичева Г.М.* Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 6. С. 5.
11. *Alekseev E.S., Alentiev A.Y., Belova A.S. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. P. 1337. https://doi.org/10.1070/RCR4932?locatt=label:RUSSIAN
12. *Коновалов И.А., Маврин Б.Н., Прокудина Н.А. и др.* Изв. академии наук. Серия Химическая. 2016. № 12. С. 2795.
13. *Смирнова К.А., Фомичев В.В., Дробот Д.В. и др.* Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 1. С. 76.
14. *Sokolov I.E., Konovalov I.A., Zakalyukin R.M. et al.* MRS communication. 2018. V. 8. № 1. P. 59. https://doi.org/10.1557/mrc.2018.3
15. *Oskam G., Nellore A., Penn R.L. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 1734. https://doi.org/10.1021/jp021237f
16. *Park Jin-Koo, Myoung Jung-Jae, Kyong Jin-Burm et al.* // Bull. Korean Chem. Soc. 2003. V. 24. № 5. P. 671. https://doi.org/10.5012/bkcs.2003.24.5.671
17. *Zhang Y., Yang J., Yu Y.-X.* // The Journal of Physical Chemistry B. 2005. V. 109. № 27. P. 133575. https://doi.org/10.1021/jp045741r
18. *Teymourtash A.R., Khonakdar D.R., Raveshi M.R.* // The of Supercritical Fluids. 2013. V. 74. P. 115. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.12.010
19. *Lebedev A.E., Katalevich A.M., Menshutina N.V.* // J. of Supercritical Fluids. 2015. V. 106. P.122. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.06.010
20. *Borjan D., Gracnar M., Knez Z. et al.* // Processes. 2022. V. 10. P. 2275. https://doi.org/10.3390/pr10112275
21. *Pierotti R.A.* // Chem. Rev. 1976. V. 76. P. 717. https://doi.org/10.1021/cr60304a002
22. *Emsley J.* The Elements, third ed. Oxford: Oxford University Press, 1998.
23. *Barca G.M.J., Bertoni C., Carrington L. et al.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. P. 154102. https://doi.org/10.1063/5.0005188
24. *Adamo C.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 6158. https://doi.org/10.1063/1.478522