

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ВАНАДИЙОКСИДНЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА

© 2020 г. Е. О. Дроздов, С. Д. Дубровенский*, А. А. Малыгин

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: dubroven@lti-gti.ru

Поступило в Редакцию 18 декабря 2019 г.

После доработки 18 декабря 2019 г.

Принято к печати 24 декабря 2019 г.

На основании сочетания квантово-химического моделирования и экспериментальных исследований проведен анализ процесса формирования ванадийоксидных структур на поверхности кремнезема при его последовательной обработке парами VOCl_3 и H_2O и осуществлена идентификация продуктов синтеза с применением ИК спектроскопии. С использованием квантово-химических подходов спрогнозированы закономерности изменения состава и строение образующихся поверхностных структур в зависимости от температуры проведения процесса и давления паров VOCl_3 в реакторе. На примере синтеза при 473 К в проточной системе и исследования химического состава и строения формирующихся на поверхности новых функциональных групп показано хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных. С применением квантово-химических подходов проведена обработка результатов ИК-спектроскопических исследований синтезированных образцов. В зависимости от строения поверхностных центров и характерной для поглощения колебаний мостиковых связей атомов ванадия с матрицей Si-O-V в качестве базовой использована полоса, имеющая максимум при 920–945 либо 960 cm^{-1} .

Ключевые слова: молекулярное наслаивание, кремнезем, ИК спектроскопия, квантово-химическое моделирование, оксохлорид ванадия

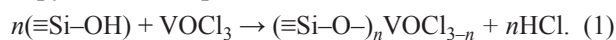
DOI: 10.31857/S0044460X20050212

Метод молекулярного наслаивания, известный в зарубежных работах как атомно-слоевое осаждение, в последние десятилетия находит все более широкое практическое применение в различных областях твердофазного материаловедения (катализ, сорбция, электроника, альтернативные источники энергии и др.) [1].

Низкоразмерные ванадийоксидные системы, нанесенные на поверхность кремнезема и других носителей, являются перспективными функциональными материалами, в частности – гетерогенными катализаторами [2–4], сорбентами – индикаторами на пары воды [1], находят применение при создании сенсорных датчиков [7] и т. д. При получении таких материалов методом молекулярного наслаивания в качестве реагентов могут выступать

как металлоорганические соединения [6, 7], так и оксохлорид ванадия [1, 8], позволяющий, благодаря своей термической стабильности, проводить синтез в более широком интервале температур, что может расширить возможности регулирования состава и свойств получаемых покрытий.

Формирование ванадийсодержащих центров на поверхности кремнезема протекает по реакции, которую можно представить схемой 1:



Для подготовки поверхности к нанесению второго монослоя ванадийоксидных групп полученный образец (1) подвергают обработке парами воды (2), предварительно удалив из реакционного объема избыток напорореагировавшего оксохлорида ванадия и образовавшегося хлороводорода.

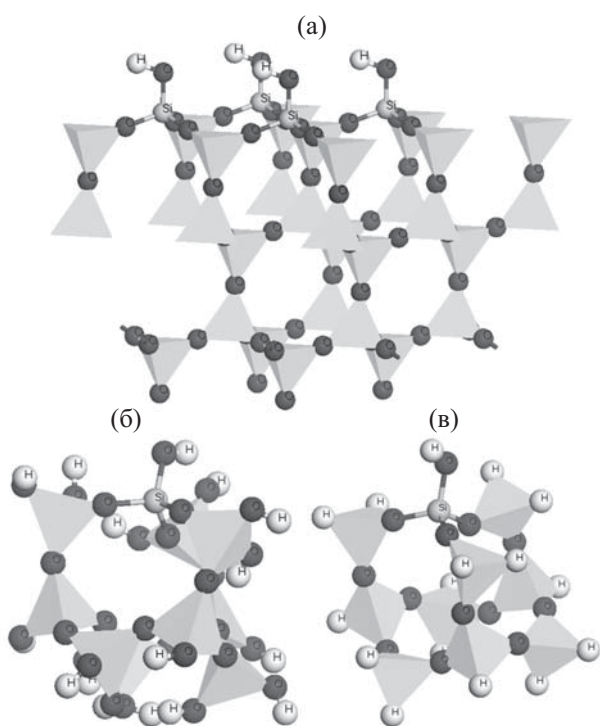
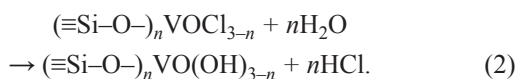


Рис. 1. Модель поверхности сечения (111) β -кристобалита (а) и кластерные модели изолированной силанольной группы на поверхности кремнезема на основе Si_{10} : разорванные связи насыщены OH-группами (б) либо псевдоатомами водорода (в).



После завершения процесса (2) из реактора удаляют избыток непрореагировавших паров воды и хлороводорода. Указанные четыре стадии процесса представляют собой один цикл молекулярного наслаивания, и для дальнейшего наращивания ванадийоксидного слоя их повторяют требуемое число раз.

Стехиометрический коэффициент n в группах $(\equiv\text{Si}-\text{O}-)_n \text{VO}(\text{OH})_{3-n}$ равен числу связей $(\equiv\text{Si}-\text{O}-)$, приходящихся на один атом ванадия. Он характеризует функциональность (дентатность) ванадийсодержащих центров и может изменяться от 1 до 3 [8]. От значения коэффициента n зависит состав и строение, а, следовательно, и свойства поверхностных центров, формирующихся на следующей стадии молекулярного наслаивания [9].

Исходя из вышеизложенного, одной из важных задач при создании материалов с заданными структурой и свойствами является выявление взаимос-

вязи между условиями синтеза и стехиометрией образующихся по реакциям (1), (2) продуктов. Установление таких закономерностей чисто эмпирическим путем обусловлено необходимостью проведения достаточно большого объема экспериментальных исследований. При этом идентификацию продуктов синтеза, например, с помощью ИК-спектроскопии часто затрудняет наложение полос поглощения колебаний поверхностных центров на интенсивный сигнал твердофазной матрицы [8]. Указанные проблемы могут быть решены с привлечением квантово-химического моделирования [10–12]. Представленная статья является продолжением цикла систематических исследований по сочетанию экспериментальных и квантово-химических подходов при анализе химических превращений, протекающих на разных стадиях молекулярного наслаивания, которые нашли отражение в публикациях авторов [8, 10, 11, 13].

Целью настоящей работы является прогнозирование на основе квантово-химических подходов состава, строения и спектральных характеристик центров, образующихся на поверхности кремнезема при его последовательной обработке парами VOCl_3 и H_2O , и экспериментальное обоснование адекватности предложенной модели.

В ранее проведенных исследованиях показано, что моделирование процессов молекулярного наслаивания на поверхности кремнезема может эффективно осуществляться с использованием минимальных кластерных моделей OH-группы H_3SiOH [8, 10, 11, 13]. В то же время, она не обладает достаточной структурной жесткостью в силу отсутствия в ней силоксановых связей, что приводит к необходимости проводить дополнительные оценки энергии структурных напряжений при анализе полифункциональных групп. В данной работе предложено использовать отвечающую этим требованиям и обладающую при этом наименьшим размером замкнутую структуру Si_{10} , построенную на основе сечения (111) β -кристобалита (рис. 1а) и включающую 10 атомов кремния. Дальнейшее увеличение размера модели требует сравнения, по крайней мере, трех низкоиндексных сечений кристобалита по отдельности. Однако применение жестких моделей кристаллов представляется нерациональным, так как в данной работе исследуется дисперсная форма аморфного кремнезема, харак-

Таблица 1. Структурные характеристики кластерных моделей поверхности кремнезема

Модель	Длина связи, Å			Валентный угол, град	
	O–H	Si–O(H)	Si–O(Si)	SiOH	SiOSi
Si ₁₀ OH	0.963	1.646	1.633, 1.636, 1.633	117	144, 143, 147
Si ₁₀ (OH) _n	0.963	1.635	1.621, 1.642, 1.654	117	133, 136, 158

теризующаяся разупорядоченной поверхностью [14], допускающей смещение OH-групп и изменение валентных углов SiOSi при образовании полифункциональных элементоксидных центров.

При выборе псевдоатомов для насыщения разорванных связей Si–O–Si логичным представляется использование OH-групп – реальных активных центров на поверхности кремнезема. Однако анализ оптимизированной геометрии модели Si₁₀(OH)_n (рис. 1б) показывает, что силанольные группы оказываются либо исключительно связанными друг с другом водородными связями и расположенными на расстоянии от 3 до 2.3–2.5 Å – вицинальными [15], либо геминальными [15], связанными с одним атомом кремния, причем между этими разновидностями, в свою очередь, образуются водородные связи. Таким образом, модель с OH-группами, насыщающими разорванные связи Si–O–Si не позволяет моделировать изолированные силанолы, не имеющие водородных связей с соседними активными центрами и, соответственно, элементосодержащие структуры, формирующиеся на их основе.

По этой причине проводили сравнение Si₁₀(OH)_n с моделью, несущей изолированную силанольную группу, в которой в качестве псевдоатомов использовали атомы водорода (Si₁₀OH) [11, 13] (рис. 1в).

Критерием сравнения являлась расчетная величина ΔE в реакции образования монофункциональной ванадийоксохлоридной группы [реакция (1), n = 1], оказавшаяся равной –22.47 кДж/моль для Si₁₀OH и –27.35 кДж/моль для Si₁₀(OH)_n. Близкие значения полученных величин свидетельствуют о правомерности использования моделей с насыщением разорванных связей атомами водорода. Кроме того, структурные характеристики силанольной группы в рассматриваемых моделях практически совпадают (табл. 1), что логично ввиду высокой степени ковалентности связей в кремнеземе [14].

Необходимо отметить, что расчетная частота валентного колебания связи O–H в модели Si₁₀OH с учетом ангармонизма, составляющая 3748 см⁻¹, на количественном уровне совпадает с известными экспериментальными данными (3746–3750 см⁻¹) [14, 16], в отличие от величины, полученной с помощью модели Si₁₀OH_n (3697 см⁻¹). Таким образом, в данной работе для моделирования изолированной силанольной группы и ванадийоксидного центра, имеющего одну связь с поверхностью (рис. 2а), используется кластер Si₁₀OH.

Для анализа процессов с участием вицинальных силанолов, связанных водородными связями, была предложена модель Si₁₀(OH)₃ с псевдоатомами водорода, несущая 3 близко расположенные

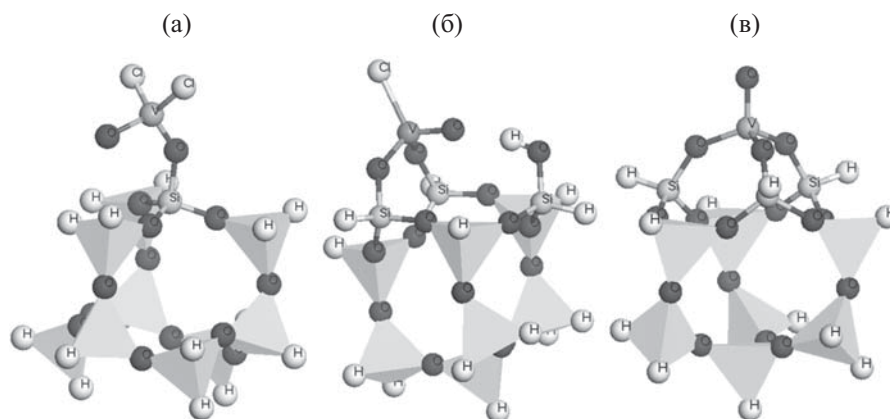


Рис. 2. Примеры кластерных моделей ванадийсодержащих структур на основе Si₁₀: SiO₂VOCl₂ (а), SiO₂VOCl (б), SiO₂VO (в).

Таблица 2. Расчетное изменение свободной энергии образования ванадийсодержащих структур разной функциональности в пересчете на одну связь Si–O–V при различной температуре

Функциональность	ΔG° , кДж/моль						
	298 К	373 К	473 К	573 К	673 К	773 К	873 К
1	–25	–25	–24	–23	–23	–23	–22
2	–19	–22	–27	–32	–36	–40	–45
3	–17	–23	–31	–38	–45	–52	–60

ОН-группы (рис. 2в). На ее основе были построены модели привитых ванадийоксидных структур, несущих 2 либо 3 связи с поверхностью (рис. 2б, в), которые могут образовываться при взаимодействии силанольных групп с парами VOCl_3 [реакции (1), (2)].

Вероятность формирования ванадийоксидных групп разной функциональности требует оценки влияния температурного и концентрационного фактора на состав и строение получаемых продуктов. С целью термодинамического анализа формирования ванадийоксидных групп проводили

расчет изменения стандартной свободной энергии Гиббса (ΔG_T°) в температурном интервале 298–873 К для реакций образования (1) структур, содержащих (n) от 1 до 3 связей с поверхностью кремнезема (табл. 2).

В качестве нижней границы была выбрана температура 298 К. При этом предполагали, что температура в реакторе не ниже температуры в емкости с VOCl_3 , что позволяло исключить возможность конденсации реагента в порах силикагеля. Температура 873 К служит верхней границей в силу процессов спекания силикагеля, активируемых в присутствии поверхностных ванадийоксидных структур при ее превышении. В указанном температурном диапазоне величина ΔG_T° рассматриваемых реакций (1) в пересчете на одну образующуюся связь Si–O–V изменяется от –25 до –60 кДж/моль (табл. 1), т. е. формирование ванадийоксидных структур является термодинамически выгодным.

Интерес представляет расчетный прогноз состава продуктов синтеза ванадийоксидных структур. Очевидно, что использование лишь величин ΔG_T° для рассматриваемых реакций не дает такой возможности, так как на состав может оказывать влияние не только температура, но и концентрация реагента [10, 11, 13]. В работах [10, 11, 13] ранее была показана применимость термодинамического подхода, основанного на прямой минимизации термодинамических потенциалов для прогнозирования состава покрытий, получаемых путем обработки поверхности кремнезема парами газообразных хлоридов.

При проведении концентрационного расчета (рис. 3), для учета возможности формирования полидентатных ванадийоксидных структур, рассматривали поверхность SiO_2 , несущую вицинальные силанолы. Этот вариант строения соответствует максимально гидроксильной поверхности

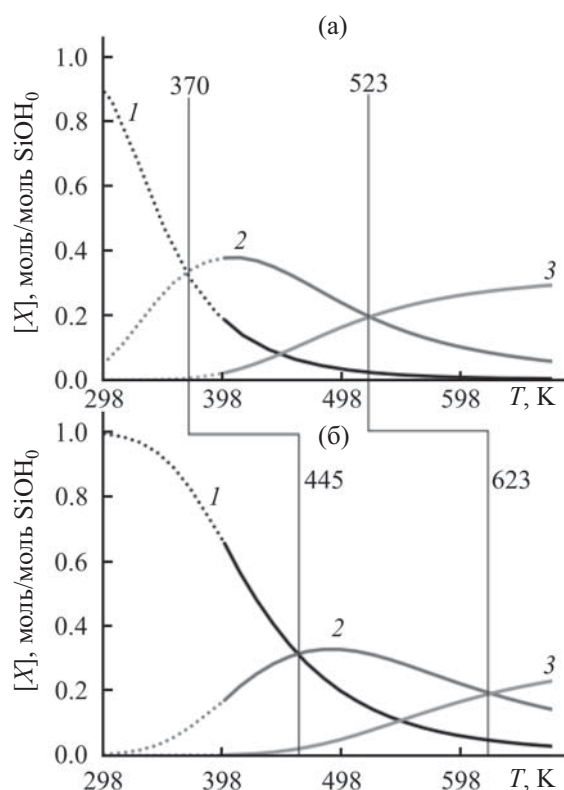


Рис. 3. Расчетные зависимости содержания поверхностных центров различного строения в зависимости от температуры на стадии хемосорбции при парциальных давлениях паров VOCl_3 2.26 (а) и 46.40 кПа (б) в газовой фазе: $\text{SiO}_2\text{VOCl}_2$ (1), SiO_2VOCl (2), SiO_2VO (3).

Таблица 3. Расчетное изменение свободной энергии гидролитического замещения одного атома хлора в моно- и бифункциональных ванадийсодержащих структурах при различной температуре

Реакция	ΔG° , кДж/моль			
	400 К	473 К	673 К	873 К
$\text{Si}_{10}\text{VOCl}_2 \xrightarrow[-2\text{HCl}]{+2\text{H}_2\text{O}} \text{Si}_{10}\text{VO}(\text{OH})_2$	-66	-64	-59	-55
$\text{Si}_{10}\text{VOCl} \xrightarrow[-2\text{HCl}]{+2\text{H}_2\text{O}} \text{Si}_{10}\text{VO}(\text{OH})$	-68	-68	-66	-65

кремнезема, предварительно прокаленного при 473 К [15].

Повышение температуры, согласно расчетам, приводит к возрастанию функциональности формируемых структур в поверхностном слое. На рис. 3 можно выделить ряд температурных диапазонов, в которых ожидается преобладание ванадийсодержащих групп определенной дентатности. В частности, прогнозируется (рис. 3а), что обработка поверхности кремнезема парами VOCl_3 при температурах ниже 370 К будет приводить к формированию преимущественно монофункциональных структур, а выше 520 К – тридентатных. Область 370–520 К характеризуется возможностью сосуществования групп всех трех возможных дентатностей с преимущественным образованием бифункциональных структур.

Согласно работе [17], существует некоторое пороговое значение концентрации VOCl_3 в газовой фазе, зависящее от макрокинетических параметров процесса, превышение которого не приводит к существенным изменениям химического состава модифицированных кремнезёмов. Это подтверждается результатами расчетов – увеличение давления паров VOCl_3 с ~2 кПа, соответствующего температуре оксохлорида ванадия 298 К, до ~46 кПа (нагрев до 373 К), т. е. более чем в 20 раз, приведет к сдвигу границ существования групп в область высоких температур лишь на 70–100 К (рис. 3а, б). В целом, можно заключить, что влияние концентрации на состав покрытия оказывается существенно меньше по сравнению с температурой обработки, являющейся, таким образом, основным фактором, определяющим структуру формирующихся элементоксидных центров.

Для сопоставления результатов моделирования с экспериментальными данными может быть использовано мольное отношение хлора к вана-

дию в составе продуктов синтеза при конкретной температуре (величина $[\text{Cl}]/[\text{V}]$). Оно зависит от функциональности ванадийоксидных групп [моно-, би-, трифункциональные (рис. 1)] и доли соответствующих центров в составе покрытия. В частности, если после обработки кремнезема парами VOCl_3 получены исключительно структуры $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{VOCl}_2$, то соотношение $[\text{Cl}]/[\text{V}] = 2$. В общем виде величину $[\text{Cl}]/[\text{V}]_{\text{расч}}$ при конкретных условиях можно вычислить по формуле (3), где в числителе – суммарное расчетное содержание хлора в группах различной функциональности, а в знаменателе – сумма расчетного относительного содержания групп различной функциональности.

$$[\text{Cl}]/[\text{V}]_{\text{расч}} = \frac{(N_{\text{VOCl}_2} \cdot 2) + (N_{\text{VOCl}} \cdot 1)}{N_{\text{VOCl}_2} + N_{\text{VOCl}} + N_{\text{VO}}}, \quad (3)$$

где N_{VOCl_2} , N_{VOCl} , N_{VO} – доли моно-, би- и трифункциональных групп соответственно.

Например, расчетное отношение $[\text{Cl}]/[\text{V}]_{\text{расч}}$ при 473 К и мольной доле паров оксохлорида ванадия в системе, равной 0.022 (рис. 3а), соответствует преобладанию на поверхности групп $\equiv\text{VOCl}$.

$$[\text{Cl}]/[\text{V}]_{\text{расч } 273} = \frac{(0.05 \cdot 2) + (0.29 \cdot 1)}{0.05 + 0.29 + 0.13} = 0.75. \quad (4)$$

Расчетный анализ состава продуктов процесса обработки ванадийхлорсодержащих центров парами воды [реакция (2)] показал, что соответствующие реакции в случае ванадийоксидных структур термодинамически выгодны в рассматриваемом температурном диапазоне (табл. 3). Соответственно, ожидается практически полное протекание замещения атомов хлора в ванадийсодержащих группах на гидроксилы при условиях синтеза. Интересно отметить, что, как было показано ранее, при парофазном гидролизе поверхностных титаноксохлоридных структур, полнота замещения атомов хлора в них существенно зависит от

Таблица 4. Расчетные прогнозы частот некоторых колебаний ванадийсодержащих структур с учетом ангармонизма

Группа	$\nu, \text{см}^{-1}$		
	$\nu_s(\text{Si-O-V})$	$\nu_{as}(\text{Si-O-V})$	V=O
$-\text{VO}(\text{OH})_2$	957		1022
$=\text{VOOH}$	981	932	1019
$\equiv\text{VO}$	993	926	1029

температурного режима проведения процесса [18, 19].

Для решения задачи идентификации строения поверхностно-привитых групп широко используются методы ИК спектроскопии [8]. В то же время в литературе нет единого мнения по поводу отнесения спектральных полос, соответствующих ванадийоксидным структурам [8]. Для спектральной идентификации продуктов синтеза в экспериментальных спектрах могут быть использованы расчетные частоты колебаний, применяемые также для вычисления термодинамических потенциалов моделей элементооксидных групп [10, 13]. В данной работе рассматривали колебательные характеристики моделей структур $\text{Si}_{10}\text{VO}(\text{OH})_2$ и $\text{Si}_{10}\text{VO}(\text{OH})$, а также Si_{10}VO .

При анализе спектров ванадийоксидных структур представляет интерес область $1000\text{--}1050 \text{ см}^{-1}$, где ожидается локализация валентных колебаний группы V=O [20, 21]. Известно, что количественный прогноз частот этих колебаний при использовании однодетерминантных методов расчета затруднен в силу завышения получаемых значений до 100 см^{-1} и даже более [20, 21]. Поэтому в данной работе использовали масштабирование расчетных значений на основании эмпирических данных. Для осуществления эмпирической коррекции была построена зависимость между расчетными и экспериментальными частотами колебаний связей V=O различных низкомолекулярных соединений ванадия [22–24], аппроксимированная линейным трендом с коэффициентом детерминации $R^2 =$

0.7345. Подставляя в уравнение полученной прямой (5) значение расчетной частоты колебаний ($\nu_{\text{расч}}$), можно получить прогноз, соответствующий эксперименту ($\nu_{\text{эксп}}$) на количественном уровне.

$$\nu_{\text{эксп}} = 0.6942 \cdot \nu_{\text{расч}} + 235.38. \quad (5)$$

Известно, что в ИК спектрах элементсодержащих покрытий на поверхности кремнезема в области $900\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ проявляются антисимметричные колебания связей Si–O–Э [8, 10]. Их положение в сочетании с результатами химического анализа может давать возможность более точной идентификации локального строения продуктов синтеза. Полученные расчетные значения частот фундаментальных переходов Si–O–V (табл. 4) в области $926\text{--}957 \text{ см}^{-1}$, в целом, согласуются с литературными данными [9]. В частности, отмеченное относится к полосе поглощения для бидентатных структур с максимумом около 932 см^{-1} . Ожидается снижение частоты валентных колебаний Si–O–V с увеличением числа связей атома ванадия с поверхностью.

Колебания связей ванадийной группы, полученные с учетом коррекции по формуле (5), локализируются в диапазоне $1020\text{--}1030 \text{ см}^{-1}$, что также соответствует литературным данным. В то же время они могут перекрываться интенсивным сигналом кремнеземной матрицы, что затрудняет их использование для идентификации поверхностных структур.

Для сравнения расчетных прогнозов с экспериментальными данными были синтезированы серии образцов ванадийсодержащего кремнезема ШСКГ, предварительно прокаленного при различных температурах (T_0): 473, 673, 873 К. Для анализа состава модифицированных кремнеземов была проведена оценка содержания силанольных групп на исходной поверхности подложек. Соответствующее значение для силикагеля, обработанного при температуре около 473 К, составляет 2.67 ± 0.04 ммоль/г ($6.3 \pm 0.1 \text{ OH}/\text{нм}^2$) и удовлетворительно согласуется со значением $6.0 \text{ OH}/\text{нм}^2$, приведенным в работе

Таблица 5. Состав ванадийсодержащих кремнеземов

Образец	$T_0, \text{К}$	$[\text{OH}]_{\text{исх}}, \text{ммоль/г}$	$[\text{V}], \text{ммоль/г SiO}_2$	$[\text{Cl}]/[\text{V}]_{\text{эксп}}$	$[\text{OH}]_{\text{исп}}/[\text{OH}]_{\text{исх}}$
V-473	473	2.67 ± 0.04	0.99 ± 0.07	0.81 ± 0.09	0.81
V-673	673	1.80 ± 0.04	0.79 ± 0.02	1.26 ± 0.07	0.77
V-873	873	0.72 ± 0.02	0.51 ± 0.02	2.07 ± 0.1	0.71

Таблица 6. Оценка функциональности синтезированных ванадийоксидных структур на поверхности кремнезема

Образец	Варианты концентрации (ммоль/г) и соотношения (%) ванадийсодержащих групп различной функциональности					
	1 и 2 связи Si–O–V		1 и 3 связи Si–O–V		2 и 3 связи Si–O–V	
	–VOCl ₂	=VOCl	–VOCl ₂	≡VO	=VOCl	≡VO
V-473	–	–	0.40±0.03 (40%)	0.59±0.04 (60%)	0.80±0.06 (81%)	0.19±0.01 (19%)
V-673	0.27±0.01 (26%)	0.58±0.01 (74%)	0.50±0.01 (63%)	0.29±0.01 (37%)	–	–

[25] для полностью гидроксильной поверхности силикагеля. В результате дегидроксилирования при увеличении температуры прокаливания до 673 К концентрация силанолов снижается в полтора раза до 1.80 ± 0.04 ммоль/г (4.0 ± 0.1 ОН/нм²), что должно приводить к уменьшению абсолютного содержания ванадийоксидных структур, образующихся при обработке кремнезема парами VOCl₃, а также к снижению вероятности формирования нескольких связей Si–O–V. Этот факт подтверждается результатами химического анализа синтезированных образцов (табл. 5). Поверхность прокаленного при 873 К кремнезема (табл. 5, образец V-873) сильно дегидроксилирована (0.72 ± 0.02 ммоль/г) [15], что приводит к формированию, преимущественно, монофункциональных групп ($[Cl]/[V]_{\text{экс}} = 2$). В ряду образцов V-473, V-673, V-873 (число соответствует предварительной температуре предварительного прокаливания кремнеземной подложки) наблюдается закономерное снижение содержания ванадия в их составе.

Экспериментальные значения $[Cl]/[V]_{\text{экс}}$ не позволяют однозначно определить соотношение групп различной функциональности в составе образцов V-473 и V-673. Однозначное соотнесение величины $[Cl]/[V]_{\text{экс}}$ с числом связей Si–O–V в синтезированных ванадийсодержащих структурах возможно только в предельных случаях: при $[Cl]/[V] = 0$ на поверхности очевидным образом присутствуют только трифункциональные структуры ($\equiv\text{SiO}_3\text{VO}$), а при значении $[Cl]/[V] = 2$ – только монофункциональные группы $\equiv\text{SiO}-\text{VOCl}_2$. В случае промежуточных соотношений, например при $[Cl]/[V] = 1$, могут присутствовать как исключительно бифункциональные группы, так и равное количество центров ($\equiv\text{SiO}_3\text{VO}$ и $\equiv\text{SiO}-\text{VOCl}_2$).

Так как для образца V-473 отношение $[Cl]/[V]_{\text{экс}}$ меньше 1, на его поверхности были сформиро-

ваны частично трифункциональные структуры. Мольное отношение хлора к ванадию в образце V-673 свидетельствует о наличии монодентатных групп. С учетом отмеченного, были оценены предельные функциональности, исходя из трех типов сочетаний ванадийкислородных групп на поверхности SiO₂: моно- и бифункциональные, моно- и трехфункциональные, би- и трехфункциональные структуры (табл. 6).

Как следует из данных, представленных в табл. 5, наблюдается хорошее согласие расчетов ($[Cl]/[V]_{\text{расч}} = 0.75$) с экспериментально определенным составом образца V-473. Полученные результаты дополнительно свидетельствуют в пользу предположения о присутствии на его поверхности преимущественно би- и тридентатных структур.

Различие прогнозируемого отношения $[Cl]/[V]_{\text{расч}}$ и полученных результатов для образца V-673 (табл. 5), возможно, связано с уменьшением плотности гидроксильного покрова на нем в силу более высокой температуры предварительной обработки исходной подложки и, соответственно, снижением вероятности формирования полифункциональных групп. Исходя из сравнения с составом продуктов V-473 и V-873, можно сделать вывод, что отношение $[Cl]/[V]_{\text{экс}} = 1.26$ свидетельствует о наличии на поверхности образца V-673 моно- и бидентатных структур. Таким образом, оценка функциональности присоединенных ванадий-кислородных групп указывает на возможность одновременного существования структур с разным числом связей с поверхностью.

Различия между расчетными и экспериментальными величинами $[Cl]/[V]$ в случае кремнеземов, подвергнувшихся дегидроксилированию, требуют дальнейшей доработки предложенной квантовохимической модели. В частности, это мо-

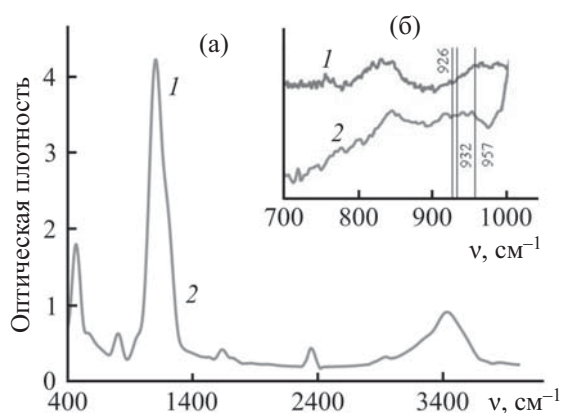


Рис. 4. Экспериментальные и расчетные ИК спектры модифицированных образцов V-673 (1) и V-473 (2) относительно исходных подложек (а) и разностные спектры с вычитанием сигнала кремнезема (б). Вертикальные линии – расчетные ангармонические частоты колебаний ванадийоксидных структур.

жет заключаться в прямом задании доли вицинальных и изолированных ОН-групп при конкретных температурах на основе, к примеру, литературных данных [15]. Другим возможным направлением является увеличение модели поверхности кремнезема, позволяющее как учесть процессы дегидроксирования, так и повысить число возможных конфигураций взаимного расположения элементоксидных структур различного строения.

В ИК спектрах пропускания продуктов синтеза (рис. 4а), как и ожидалось, сигналы привитых поверхностных центров в области 800–1050 см^{-1} маскируются интенсивным поглощением кремнеземной матрицы. Различия в составе образцов V-473 и V-673 отражаются в разностных ИК Фурье-спектрах синтезированных покрытий (рис. 4б), полученных путем вычитания сигнала кремнеземной матрицы из спектра ванадийсодержащих образцов. В случае V-473 наблюдается поглощение в области 920–945 см^{-1} , в то время как для образца V-673 характерны слабо выраженные максимумы при 960–980 и 920 см^{-1} (рис. 4). Их интерпретацию позволяют осуществить полученные ранее прогнозы частот колебаний Si–O–V в ванадийоксидных структурах разной функциональности (табл. 4).

Сочетание расчетных прогнозов с результатами химического анализа, свидетельствующими о присутствии монофункциональных ванадий-

содержащих групп в составе образца V-673, дает возможность отнести полосу поглощения при 960 см^{-1} к колебаниям единственной связи Si–O–V. Этот максимум не обнаруживается в спектре образца V-473, по данным химического анализа и результатам моделирования содержащего полифункциональные структуры, к колебаниям Si–O–V которых, в соответствии с табл. 4, можно отнести сигнал в области 920 см^{-1} .

Таким образом, в работе с использованием квантово-химического моделирования проведен анализ процессов формирования ванадийоксидных структур на поверхности кремнезема при его последовательной обработке парами VOCl_3 и H_2O и получены экспериментальные результаты, подтверждающие адекватность расчетных подходов. Показано, что при построении кластерных моделей поверхности кремнезема на основе сечения (111) β -кристобалита для насыщения разорванных связей предпочтительно использование псевдоатомов водорода по сравнению с гидроксильными группами. Термодинамический анализ процессов формирования ванадийсодержащих групп на поверхности кремнезема при ее взаимодействии с парами VOCl_3 показал, что основным фактором, влияющим на состав покрытия, является температура проведения процесса, причем в области 370–520 К возможно формирование групп всех трех возможных дентатностей. На основе квантово-химических расчетов установлено, что увеличение давления паров VOCl_3 с 2.26 до 46.40 кПа вызовет сдвиг температурных границ существования групп различной функциональности не более чем на 70–100 К в высокотемпературную область. Анализ процессов взаимодействия паров воды со сформированными ванадийсодержащими группами показал, что в рассматриваемом температурном диапазоне ожидается полное замещение атомов хлора на ОН-группы, что обеспечивает подготовку поверхности для нанесения следующего монослоя. Экспериментальный состав синтезированных ванадийсодержащих силикагелей, в целом, соответствует результатам моделирования. На основе результатов квантово-химических расчетов предложен способ идентификации поверхностных ванадийоксидных групп в экспериментальных ИК спектрах за счет полос поглощения валентных колебаний мостиковых связей атомов ванадия с

матрицей Si–O–V, положение которых зависит от функциональности поверхностных групп: в случае монофункциональных структур – в области 960 см^{-1} , для полифункциональных – при $920\text{--}945\text{ см}^{-1}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ванадийсодержащие покрытия синтезировали в стандартной проточной установке молекулярного наплавления [11], температура проведения процесса составляла $473\pm 1\text{ К}$. Предварительная термическая обработка кремнезема осуществлялась при 473 , 673 либо 873 К . В качестве подложки использовали силикагель марки ШСКГ ($S_{\text{уд}} = 268\text{ м}^2/\text{г}$, фракция $0.2\text{--}0.4\text{ мм}$). В качестве низкомолекулярных реагентов для модифицирования поверхности кремнезема применяли оксохлорид ванадия (VOCl_3). Количественное определение содержания ванадия и хлора в синтезированных образцах производили по методике, использовавшейся в работах [10, 11].

Регистрацию ИК спектров пропускания проводили на спектрометре ФСМ-1201 в спектральном диапазоне от 400 до 1400 см^{-1} с разрешением 1 см^{-1} . Исследуемые образцы прессовали в таблетки с КВг.

Квантово-химические расчеты производили с использованием программного пакета Gaussian 09 D.01 [26] методом теории функционала плотности B3LYP [27] и базисным набором атомных орбиталей 6-31G(d, p) [28], ранее показавших свою эффективность при моделировании процессов молекулярного наплавления [10, 13]. ОН-группы поверхности кремнезема и привитые ванадийоксидные структуры рассматривали в рамках кластерного подхода с применением модели, содержащей 10 атомов кремния и построенной на основе сечения (111) β -квистобалита [13]. Оптимизацию геометрии моделей осуществляли методом RFO [29] со стандартной сеткой интегрирования Gaussian. Расчет частот колебаний производили в приближении гармонического осциллятора за счет аналитического вычисления матрицы Гессе. Расчет ангармонических поправок осуществляли с использованием теории возмущений второго порядка для силового поля четвертого порядка [30].

Для всех реагентов и продуктов химических реакций рассчитывали абсолютные значения стан-

дартной свободной энергии Гиббса при заданной температуре. Для газофазных компонентов с помощью известных соотношений статистической термодинамики учитывали вклад поступательного, вращательного и колебательного движения в приближениях идеального газа, жесткого ротатора и гармонического осциллятора соответственно. Для твердофазных объектов (поверхностных элементсодержащих структур) из рассмотрения исключали вклад поступательной и вращательной составляющих [31]. Прогнозирование равновесного химического состава смеси взаимодействующих компонентов проводили путем минимизации энергии Гиббса системы [32] в приближении закрытой изобарно-изотермической системы по методике, ранее применявшейся в работах [10, 11, 13].

При моделировании процессов синтеза учитывали, что пары VOCl_3 попадают в реактор за счет насыщения ими продуваемого через емкость с реагентом осушенного газа-носителя. На давление насыщенных паров VOCl_3 влияет температура, до которой нагревается жидкий оксохлорид ванадия. Газ-носитель был представлен в виде инертного разбавителя, обеспечивавшего суммарное давление в системе (с учетом парциального давления оксохлорида ванадия) 1 атмосферу, что соответствует проведению процесса в применяемой в данной работе установке проточного типа.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки (соглашение № 05.607.21.0328), уникальный идентификатор RFMEFI60719X0328).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Малыгин А.А.* // Наноматериалы: свойства и перспективные приложения / Под ред. А.Б. Ярославцева. М.: Научный мир, 2015. С. 84.
2. *Carrero C.A., Schloegl R., Wachs I.E., Schomaecker R.* // ACS Catal. 2014. Vol. 4. P. 3357. doi 10.1021/cs5003417
3. *Hamilton N., Wolfram T., Müller G.T., Hävecker M., Kröhnert J., Carrero C., Schomäcker R., Trunschke A.,*

- Schlögl R.* // Catal. Sci. Technol. 2012. Vol. 2. P. 1346. doi 10.1039/C2CY00541G
4. *Strunk J., Bañares M.A., Wachs I.E.* // Top. Catal. 2017. Vol. 60. P.1577. doi 10.1007/s11244-017-0841-x
 5. *George S.M.* // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. P. 111. doi 10.1021/cr900056b
 6. *Badot J.C., Mantoux A., Baffier N., Dubrunfaut O., Lincot D.* // J. Mater. Chem. 2004. Vol. 14. P. 3411. doi 10.1039/B410324F
 7. *Badot J.C., Ribes S., Yousfi E.B., Vivier V., Pereira-Ramos J.P., Baffier N., Lincot D.* // Electrochem. Solid-State Lett. 2000. Vol. 3. P. 485. doi 10.1149/1.1391187
 8. *Малыгин А.А., Дубровенский С.Д.* // Рос. хим. ж. 2009. Т. 53. Вып. 2. С. 98; *Malygin A.A., Dubrovenskii S.D.* // Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80. N 3. P. 643. doi 10.1134/S1070363210030448
 9. *Lee E.L., Wachs I.E.* // J. Phys. Chem. (C). 2007. Vol. 111. P. 14410. doi 10.1021/jp0735482
 10. *Дроздов Е.О., Дубровенский С.Д., Малыгин А.А.* // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 10. С. 1613; *Drozdo E.O., Dubrovenskii S.D., Malygin A.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 10. P. 2263. doi 10.1134/S1070363216100042
 11. *Гукова А.Н., Дубровенский С.Д., Малыгин А.А.* // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 6. С. 999; *Gukova A.N., Dubrovenskii S.D., Malygin A.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80. N 6. P. 1168. doi 10.1134/S1070363210060204
 12. *Pedersen H., Elliott S.D.* // Theor. Chem. Acc. 2014. Vol. 133. P. 1. doi 10.1007/s00214-014-1476-7
 13. *Дроздов Е.О., Гукова А.Н., Дубровенский С.Д., Малыгин А.А.* // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 9. С. 1551; *Drozdo E.O., Gukova A.N., Dubrovenskii S.D., Malygin A.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 9. P. 2113. doi 10.1134/S1070363216090231
 14. *Айлер Р.* Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. 712 с.
 15. *Zhuravlev L.T.* // Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 2000. Vol. 173. P. 1. doi 10.1016/S0927-7757(00)00556-2
 16. *Morrow B.A., McFarlan A.J.* // J. Non-Cryst. Solids. 1990. Vol. 120. P. 61. doi 10.1016/0022-3093(90)90191-N
 17. *Дергачев В.Ф., Малыгин А.А., Кольцов С.И.* // ЖПХ. 1981. Т. 54. Вып. 9. С. 1972.
 18. *Sammelselg V., Rosental A., Tarre A., Niinistö L., Heiskanen K., Ilmonen K., Johansson L.-S., Uustare T.* // Appl. Surf. Sci. 1998. Vol. 134. P. 78. doi 10.1016/S0169-4332(98)00224-4
 19. *Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А.* // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 6. С. 1008; *Sosnov E.A., Malkov A.A., Malygin A.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80. N 6. P. 1176. doi 10.1134/S1070363210060216
 20. *Gijzeman O.L.J., van Lingem J.N.J., van Lenthe J.H., Tinnemans S.J., Keller D.E., Weckhuysen B.M.* // Chem. Phys. Lett. 2004. Vol. 397. P. 277. doi 10.1016/j.cplett.2004.09.001
 21. *Magg N., Immaraporn B., Giorgi J.B., Schroeder T., Bäumer M., Döbler J., Wu Z., Kondratenko E., Cherian M., Baerns M., Stair P.C., Sauer J., Freund H.-J.* // J. Catal. 2004. Vol. 226. P. 88. doi 10.1016/j.jcat.2004.04.021
 22. *Shimanouchi T.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1977. Vol. 6. P. 993. doi.org 10.1063/1.555560
 23. *Hillerns F., Rehder D.* // Chem. Ber. 1991. Vol. 124. P. 2249. doi 10.1002/cber.19911241017
 24. *Rulkens R., Male J.L., Terry K.W., Olthof B., Khodakov A., Bell A.T., Iglesia E., Tilley T.D.* // Chem. Mater. 1999. Vol. 11. P. 2966. doi 10.1021/cm990350o
 25. *Ek S., Root A., Peussa M., Niinistö L.* // Thermochim Acta. 2001. Vol. 379. P. 201. doi 10.1016/S0040-6031(01)00618-9
 26. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery, Jr. J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J., Cioslowski J., Fox D.J.* Gaussian 09, Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
 27. *Becke A.* // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 5648. doi 10.1063/1.464913
 28. *Rassolov V.A., Ratner M.A., Pople J.A., Redfern P.C., Curtiss L.A.* // J. Comp. Chem. 2001. Vol. 22. P. 976. doi 10.1002/jcc.1058
 29. *Simons J., Joergensen P., Taylor H., Ozment J.* // J. Phys. Chem. 1983. Vol. 87. P. 2745. doi 10.1021/j100238a013
 30. *Barone V.* // J. Chem. Phys. 2004. Vol. 122. P. 014108. doi 10.1063/1.1824881
 31. *Rozanska X., Kondratenko E.V., Sauer J.* // J. Catal. 2008. Vol. 256. P. 84. doi 10.1016/j.jcat.2008.03.002
 32. *Koukkari P., Pajarre R.* // Pure Appl. Chem. 2011. Vol. 83. P. 1243. doi 10.1351/PAC-CON-10-09-36

Quantum Chemical Analysis of Synthesis Processes of Vanadium Oxide Structures on Silica Surface

E. O. Drozdov, S. D. Dubrovenskii*, and A. A. Malygin

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, 190013 Russia

**e-mail: dubroven@lti-gti.ru*

Received December 18, 2019; revised December 18, 2019; accepted December 24, 2019

Based on a combination of quantum chemical modeling and experimental studies, an analysis of the process of the formation of vanadium oxide structures on the silica surface during its sequential treatment with VOCl_3 and H_2O vapors is carried out and the synthesis products are identified using IR spectroscopy. Regularities of changes in the composition and structure of the resulting surface structures are predicted depending on the process temperature and VOCl_3 vapor pressure in the reactor with use of quantum chemical approaches. Using synthesis at 473 K in a flow system as an example and studying the chemical composition and structure of new functional groups forming on the surface, good agreement between experimental and calculated data is shown. Using quantum chemical approaches, the results of IR spectroscopic studies of the synthesized samples were processed. Depending on the structure of the surface centers and the characteristic band of vibration absorption of bridging bonds of vanadium atoms with the Si–O–V matrix, the band with a maximum at 920–945 or 960 cm^{-1} is used as the base for identification.

Keywords: molecular layering, silica, IR spectroscopy, quantum chemical modeling, vanadium oxochloride