

ГБОУ школа №412 Петродворцового района Санкт-Петербурга

ГБОУ лицей №389 «Центр экологического образования»

Кировского района Санкт-Петербурга

Квантовохимическое моделирование и экспериментальный синтез титаноксидных структур на поверхности кремнезема

Авторы: Кашин Константин Дмитриевич,

Федькин Иван Александрович,

10А класс ГБОУ школы №412

Руководители: Голованова Ольга Васильевна,

педагог дополнительного образования ГБОУ лицея

№389 «Центра Экологического Образования»,

Лебедева Наталия Витальевна,

учитель химии ГБОУ школы №412

Научный руководитель:

Дроздов Евгений Олегович, к. х. н.

ст. преподаватель кафедры ХНиМЭТ

СПбГТИ (ТУ),

Санкт-Петербург

2020

Введение

Метод молекулярного наслаивания (МН, ALD — Atomic Layer Deposition) является перспективным методом современной нанотехнологии в силу широкого круга синтезируемых материалов, а также возможности направленно регулировать их состава, структуры и свойств. Его используют для получения катализаторов, электролюминесцентных экранов, элементов солнечных батарей, коррозионностойких покрытий, в микроэлектронике и др.

Среди всего диапазона возможных продуктов молекулярного наслаивания следует выделить титаноксидные покрытия, нанесенные на поверхность твердофазных матриц с высокой удельной поверхностью. Они представляют интерес в качестве селективных катализаторов для ряда химических реакций [1, 2]. Особую важность приобретает возможность их использования для фотокаталитической нейтрализации газовых выбросов и улучшения экологической ситуации. При этом наилучшие свойства наблюдаются для элементоксидных покрытий монослойного характера [1, 2].

Их синтез методом МН может быть реализован, например, в газофазных системах с использованием в качестве реагентов паров TiCl_4 и H_2O . При этом в процессе синтеза протекает комплекс различных локальных химических превращений. Их сравнительная вероятность зависит от температурных и концентрационных условий. В результате оказывается затруднительным выбор условий проведения процесса, обеспечивающего создание материалов с заданными составом и структурой, и, соответственно, свойствами. Более того, спектральный контроль таких процессов также затруднен в силу низкой размерности поверхностных центров. Поэтому представляется актуальным использование квантовохимических подходов, позволяющих получать расчетные прогнозы состава, строения и физико-химических свойств формируемых материалов в зависимости от условий их получения, в сочетании с экспериментальными методами.

Цель и задачи работы

Целью работы является экспериментальное исследование и квантово-химическое обоснование взаимосвязи структуры и строения титаноксидных групп, сформированных на поверхности кремнезема методом молекулярного наслаивания, с их спектральными характеристиками.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

1. Осуществить построение и анализ квантовохимических моделей титаноксидных структур на поверхности кремнезема.
2. Построить расчетный прогноз влияния температуры и концентрации TiCl_4 на состав титансодержащего покрытия.
3. Провести экспериментальный синтез титаноксидных структур на поверхности кремнезема.
4. Осуществить химический анализ и спектральные исследования полученных образцов, сопоставить полученные результаты с квантовохимическими прогнозами.

Выводы по работе 1. Построены квантовохимические модели титаноксидных наноструктур, формирующихся при обработке поверхности кремнезема парами TiCl_4 . На основании расчетных колебательных спектров предложен способ идентификации монофункциональных и полифункциональных титансодержащих центров на основании максимумов поглощения в областях 1012 см^{-1} и 970 см^{-1} соответственно.

2. На основании расчетного прогноза влияния температуры и концентрации TiCl_4 на состав титансодержащего покрытия на поверхности кремнезема определены температурные границы преимущественного формирования титансодержащих групп различного строения.

3. Осуществлен синтез титаноксидных наноструктур на поверхности силикагеля марки ШСКГ с использованием в качестве реагентов TiCl_4 и H_2O .

4. На основании результатов химического анализа, спектральных данных и расчетных прогнозов идентифицировано наличие полифункциональных структур в составе полученных образцов. Продемонстрированное согласие эксперимента и расчетов указывает на возможность применения прогнозов, полученных с применением квантовой химии, для выбора условий синтеза и идентификации продуктов молекулярного наслаивания.

Список использованных источников

1. 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, N 7. P. 1346. DOI: 10.1039/C2CY00541G
2. Carrero C., Kauer M., Dinse A., Wolfram T., Hamilton N., Trunschke A., Schlögl R., Schomäcker R. // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. P. 786. DOI: 10.1039/c3cy00625e
3. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. - М. : ФИЗМАТЛИТ, 2003. - 592 с.
4. Ш Айлер, Р. Химия кремнезема: Пер. с англ. / Р. Айлер. – М.: Мир, 1982. - Ч.2. - 712 с.
5. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model / L. T. Zhuravlev // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2000. – V. 173. – P. 1-38.
6. Киселев, А.В. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ / А. В. Киселев, В.И. Лыгин. - М. : Наука, 1972. – 459 с.
7. Малыгин, А.А. От химических реакций на поверхности твердых тел к нанотехнологиям молекулярного наслаивания / А.А. Малыгин // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).* - 2007. - № 1 (27). - С. 14.
8. Алесковский, В.Б. Химия надмолекулярных соединений / В.Б. Алесковский. - СПб: Изд.-во С. - Петербургского ун-та. - 1996. – 256 с.
9. Кольцов, С.И. Химическое конструирование твёрдых тел / С.И. Кольцов. - Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета. - 1990. - 150 с.
10. Малыгин, А.А. Синтез многокомпонентных оксидных низкоразмерных систем на поверхности пористого диоксида кремния методом молекулярного наслаивания / А.А. Малыгин // *Журнал общей химии.* - 2002. - Т.72. - Вып. 4. - С. 617
11. Кольцов, С.И. Силикагель, его строение и химические свойства / С.И. Кольцов, В.Б. Алесковский. - Л. : Госхимиздат. - 1963. – 96 с.
12. Civalleri, B. Quantum Mechanical ab Initio Characterization of a Simple Periodic Model of the Silica Surface / B. Civalleri, S. Casassa, E. Garrone, C. Pisani, and P. Ugliengo // *J. Phys. Chem.* – 1999. – 103. – С. 2165-2171.
13. Дункен, Х. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел / Х. Дункен, В.М. Лыгин. – М.: Мир, 1980. – 288 с.
14. Дубровенский, С.Д. Возможность квантово-химической оценки вероятности различных химических превращений при синтезе фосфор-, титан-, кремний- и

ванадийсодержащих структур на поверхности кремнезема / С.Д. Дубровенский, Н.В. Кулаков, А.А. Малыгин // ЖПХ. - 2006. - Т. 79, № 2. - С. 177-183.

15. Малыгин, А.А. Квантовохимические подходы к идентификации наноструктур, синтезируемых методом молекулярного наслаивания / А.А. Малыгин, С.Д. Дубровенский // Российский химический журнал. — 2009. — Т. LIII. — № 2. — С. 98-110.

16. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. / Г. Шарло. - М.: Химия, 1969. -1206 с

17. Фрумина, Н. С. Хлор. / Н.С. Фрумина, И.Ф. Лисенко, М.А. Чернова. - М.:Наука, 1983.-199 с.

18. Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.