

08.1

Полупроводниковые соединения ванадия как темплат для формирования микропористых частиц различной морфологии

© Д.А. Еуров, Е.Ю. Стовпяга, Д.А. Кириленко, А.Н. Смирнов, Д.А. Курдюков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: edan@mail.ru

Поступило в Редакцию 23 июня 2023 г.

В окончательной редакции 3 ноября 2023 г.

Принято к публикации 7 ноября 2023 г.

Соединения ванадия — V_2O_5 и NH_4VO_3 — использованы в качестве темплата для получения пористого кремнезема. В едином технологическом цикле получены как субмикронные сферические микропористые частицы SiO_2 , так и гибридные частицы типа ядро—микропористая оболочка. В результате селективного травления материала ядра ($\alpha-V_2O_5$) получены частицы SiO_2 с полым ядром.

Ключевые слова: V_2O_5 , NH_4VO_3 , кремнезем, микропоры, темплат, ядро—оболочка, полое ядро.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.03.57038.19661

Получение и исследование высокочемких, негорючих и экологически безопасных микропористых диэлектрических материалов являются актуальной технологической задачей [1]. Такие материалы находят применение, например, в качестве изоляторов с низкой диэлектрической проницаемостью [2], теплоизоляторов [3], устройств разделения и хранения газов [4], а также в катализе [5]. Среди микропористых материалов широкое применение находят кристаллические цеолиты и $AlPO_4$, содержащие систему взаимосвязанных пор размером менее 2 nm, с удельной поверхностью (SSA) до $600 \text{ m}^2/\text{g}$ и объемом пор (V_p) до $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ [6].

Альтернативой для создания микропористых материалов представляется аморфный кремнезем ($\alpha-SiO_2$), обладающий такими достоинствами, как простота и быстрота синтеза, высокая химическая и термическая стойкость, низкая токсичность [7]. Для ряда областей применения (адресная доставка лекарств [8], хроматография [9], катализ [10]) используются сферические частицы. Основным методом синтеза сферических частиц $\alpha-SiO_2$ является метод Штобера [11], однако такие частицы получаются непористыми. Как правило, для формирования пористой структуры внутри частиц в реакционную смесь добавляют жидкие кристаллы, молекулы которых выступают в качестве мягкого темплата [12]. Такой подход позволяет достичь больших значений пористости ($SSA \sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_p \sim 1 \text{ cm}^3/\text{g}$), но обуславливает формирование мезо-, а не микропор.

Для формирования микропор в частицах $\alpha-SiO_2$ существует два подхода: постсинтетическая обработка непористых частиц и модификация метода Штобера [13,14]. Трудности синтеза микропористых частиц кремнезема с высокими значениями SSA и V_p связаны с тем, что в получаемых частицах микропоры зачастую изолированы друг от друга и такие закрытые поры не входят в полезный объем частиц. В настоящей работе предложен простой и технологичный метод синтеза частиц крем-

незема с взаимосвязанными микропорами, частиц типа ядро—микропористая оболочка и микропористых частиц с полым ядром. В качестве темплатов для формирования пор в кремнеземе использованы полупроводниковые соединения ванадия: пентоксид ванадия ($\alpha-V_2O_5$) и метаванадат аммония (NH_4VO_3).

Для получения насыщенного раствора и синтеза частиц ванадата аммония, служащих впоследствии темплатом, порошкообразный пентоксид ванадия (осч 8-2) растворяли под действием ультразвука (ультразвуковая ванна „Сапфир ТТЦ“) в смеси $C_2H_5OH-NH_3-H_2O$ при 60°C . Вследствие реакции V_2O_5 и NH_3 образовывался насыщенный водно-спиртовой раствор NH_4VO_3 . Известно, что NH_4VO_3 слабо растворим в спирте и лучше растворяется в водном аммиаке, причем растворимость растет с увеличением температуры [15]. При остывании раствор ванадата становился пересыщенным, и в смеси формировались коллоидные частицы. После осаждения грубодисперсных фракций в течение 24 h концентрация частиц в суспензии, определенная гравиметрически, составила 4 g/L . Данная суспензия использовалась для получения частиц типа ядро—оболочка. Для синтеза микропористых сферических частиц кремнезема ($mSiO_2$) применялся насыщенный раствор NH_4VO_3 , полученный очисткой суспензии от коллоидных частиц посредством центрифугирования.

Разработанная методика синтеза частиц $mSiO_2$ с использованием NH_4VO_3 в качестве темплата основана на методе Штобера [11]. Тетраэтоксисилан (ТЭОС) массой 2 g добавляли к концентрированному раствору (0.5 L) NH_4VO_3 в смеси $C_2H_5OH-NH_3-H_2O$ (с концентрациями NH_3 и этанола 4.5 и 11.0 M соответственно) при перемешивании при обычных условиях. Через 5 h полученные частицы центрифугировали, промывали деионизованной водой, сушили при 100°C в течение 1 h и отжигали 5 h при 550°C для удаления воды и органики.

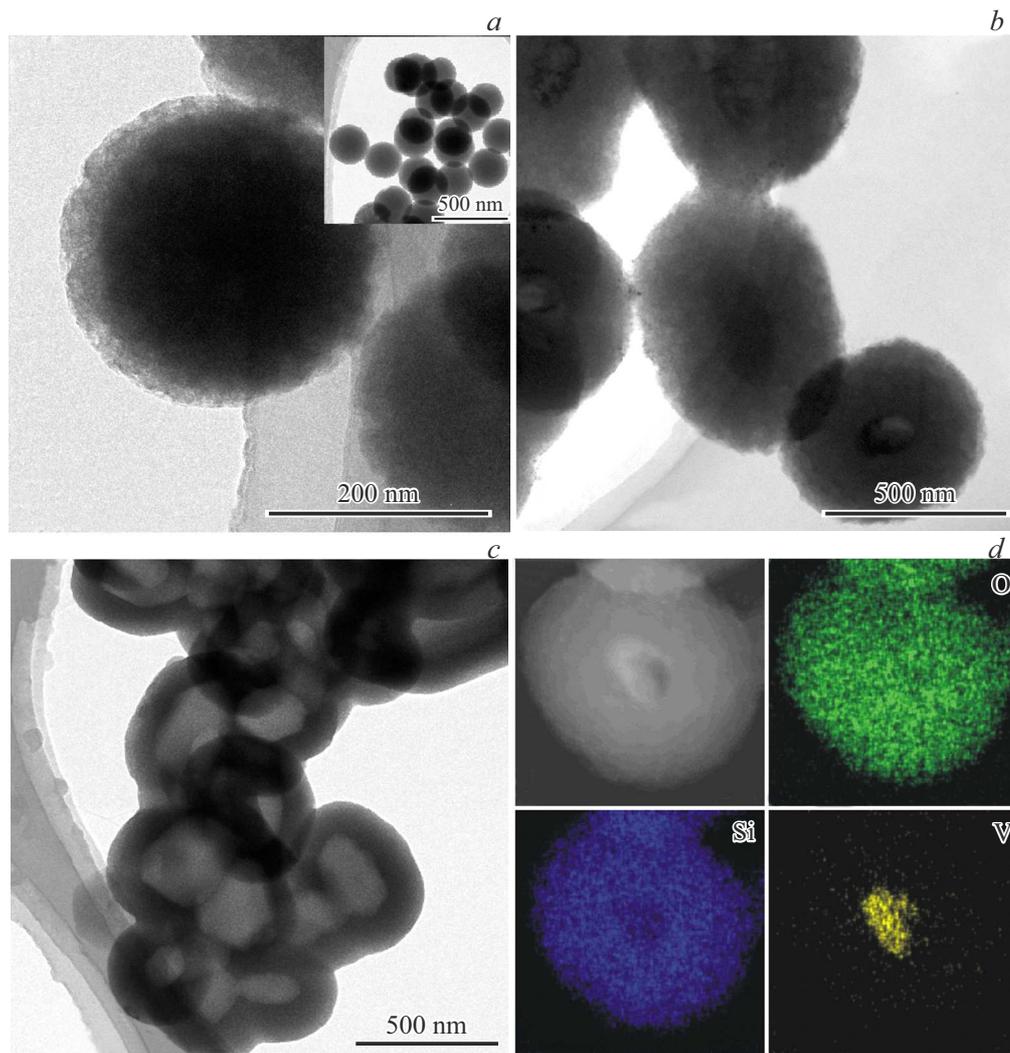


Рис. 1. *a–c* — ПЭМ-изображения полученных частиц: сферические микропористые частицы $mSiO_2$ (на вставке — изображение группы частиц) (*a*); частицы типа ядро–оболочка $V_2O_5-mSiO_2$ (*b*); частицы с полым ядром $HC-mSiO_2$ (*c*). *d* — увеличенное ПЭМ-изображение и поэлементные EDX-карты O, Si, V для частиц типа ядро–оболочка $V_2O_5-mSiO_2$ (размер изображений на панели *d* — $0.55 \times 0.55 \mu m$).

Для получения частиц типа ядро–оболочка ($V_2O_5-mSiO_2$) к суспензии частиц NH_4VO_3 (4 g/L) по каплям добавляли ТЭОС. Методика покрытия частиц оболочкой $mSiO_2$ аналогична описанной выше процедуре синтеза микропористых частиц кремнезема. Далее частицы отжигались на воздухе при $550^\circ C$ в течение 5 h для формирования кристаллического V_2O_5 .

С целью получения частиц с полым ядром ($HC-mSiO_2$, HC — hollow core) для травления материала ядра (оксида ванадия) навеску частиц $V_2O_5-mSiO_2$ помещали в 5% раствор $NH_3 \cdot H_2O$ на 24 h. После растворения V_2O_5 частицы $HC-mSiO_2$ отделяли центрифугированием, дважды промывали деионизованной водой и сушили при $100^\circ C$ в течение 1 h.

Морфология частиц исследовалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Jeol JEM-2100F, оборудованного рентгеновским

энергодисперсионным (EDX) спектрометром Bruker XFlash 6 T-30. На рис. 1, *a–d* приведены результаты ПЭМ-исследований для всех типов синтезированных частиц. Видно, что частицы $mSiO_2$ имеют сферическую форму и малый разброс по размерам (вставка на рис. 1, *a*). По данным динамического светорассеяния (ДСР), полученным с помощью анализатора Malvern Zetasizer Nano ZS, гидродинамический диаметр частиц составляет 270 ± 20 nm. На увеличенном изображении частиц (рис. 1, *a*) проявляется рыхлая структура, что свидетельствует о наличии пор, равномерно распределенных по всему объему частиц. В данном случае в качестве темплата выступает растворенный в реакционной смеси NH_4VO_3 . Вероятно, в процессе формирования кремнеземом может взаимодействовать с группами $\equiv V-O^-$ и $\equiv V-OH$ (горизонтальные черточки символизируют оставшиеся четыре связи

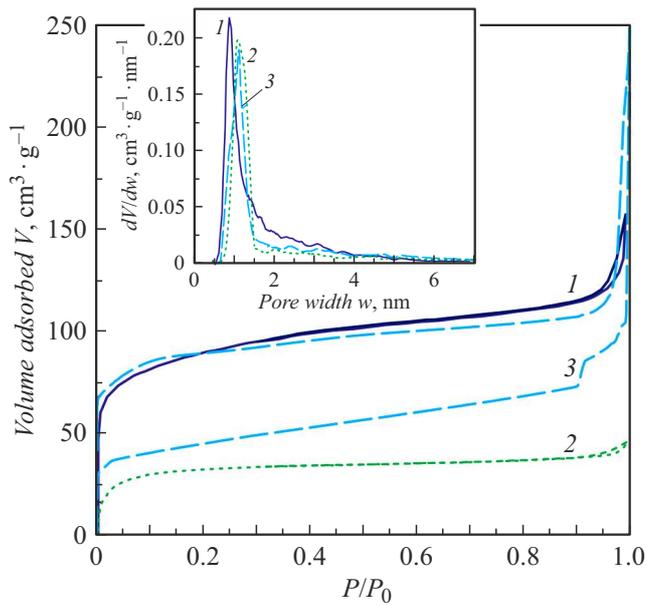


Рис. 2. Изотермы адсорбции и десорбции азота при 77 К и распределение пор по размерам, рассчитанное методом НТФП (на вставке). 1 — сферические микропористые частицы $m\text{SiO}_2$, 2 — частицы типа ядро–оболочка $\text{V}_2\text{O}_5\text{--}m\text{SiO}_2$, 3 — частицы с полым ядром $\text{NC-}m\text{SiO}_2$.

пятивалентного ванадия) с образованием связей V-O-Si . Подобное взаимодействие наблюдалось при получении катализаторов V_2O_5 на поверхности кремнеземных носителей [16]. Кроме того, частично сформированный SiO_2 может адсорбировать из раствора ионы VO_3^- и NH_4^+ . После синтеза частицы промывались водой, в результате чего, по-видимому, происходило растворение материала темплата, на месте которого образовывались поры.

Результаты азотной адсорбционной порометрии, выполненные с использованием анализатора Micromeritics 3FLEX при температуре 77 К, подтверждают наличие в частицах микропор. На рис. 2 (кривая 1) представлены изотермы адсорбции и десорбции азота для частиц $m\text{SiO}_2$. Изотермы относятся к типу I [17] и имеют вид, характерный для микропористых материалов. Рассчитанное методом Брунауэра–Эммета–Теллера в интервале относительных давлений $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.20$ (P_0 — давление насыщенного пара над плоской поверхностью) значение SSA составило $320 \text{ m}^2/\text{g}$, а объем пор (при $P/P_0 = 0.994$) был равным $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$. На вставке к рис. 2 (кривая 1) представлено распределение пор по размерам, рассчитанное с применением нелокальной теории функционала плотности (НТФП) для полученных частиц $m\text{SiO}_2$. Средний размер микропор составил $1.0 \pm 0.2 \text{ nm}$. Наблюдается также незначительное количество пор большего размера, образовавшихся, вероятно, на месте адсорбированных ассоциатов ионов VO_3^- и NH_4^+ , что практически не влияет на объем пор частиц.

При получении гибридных частиц со структурой ядро–оболочка присутствующие в реакционной смеси частицы NH_4VO_3 выступают в качестве центров зародышеобразования при формировании SiO_2 . В результате происходит покрытие частиц темплата оболочкой микропористого $\alpha\text{-SiO}_2$, механизм образования связей V-O-Si , вероятно, аналогичен таковому при синтезе частиц $m\text{SiO}_2$. На ПЭМ-изображениях (рис. 1, b) видно, что ядра, имеющие миндалевидную форму, покрыты оболочкой, обладающей, как и в случае $m\text{SiO}_2$, рыхлой структурой. Миндалевидная форма ядра обусловлена тем, что оно состоит из достаточно крупных кристаллитов NH_4VO_3 [18]. Действительно, рассчитанный размер области когерентного рассеяния рентгеновского излучения составил $\sim 55 \text{ nm}$ [18], что составляет в среднем $\sim 20\%$ от размера ядра частиц. Поэтому количество кристаллитов, формирующих ядро, относительно невелико: от нескольких десятков до сотен. Орторомбические кристаллы NH_4VO_3 , как правило, имеют вытянутую форму. Очевидно, что форма частиц, собранных из крупных несферических кристаллов, также будет отличаться от сферической. Методика покрытия частиц NH_4VO_3 оболочкой $m\text{SiO}_2$ была оптимизирована по сравнению с [18] с целью увеличения ее толщины, что в результате позволило приблизить форму частиц к сферической.

По-видимому, формирующаяся в процессе синтеза оболочка SiO_2 адсорбирует находящиеся в растворе ионы, которые затем на этапе отмывки растворяются с образованием на их месте микропор. Наличие микропористой оболочки позволяет эффективно удалять газообразные продукты разложения ванадата аммония в процессе термообработки и сохранять форму и размер ядра частиц при превращении NH_4VO_3 в V_2O_5 [18]. Средний размер полученных композитных частиц по данным ДСР составил $700 \pm 200 \text{ nm}$. Изотермы адсорбции-десорбции азота для частиц $\text{V}_2\text{O}_5\text{--}m\text{SiO}_2$ (кривая 2 на рис. 2) также относятся к типу I [17]. Значения SSA и V_p для полученных частиц составили $170 \text{ m}^2/\text{g}$ и $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ соответственно. На распределении пор по размерам (кривая 2 на вставке к рис. 2) видно, что в частицах имеются микропоры со средним размером $1.2 \pm 0.2 \text{ nm}$. Количество пор большего диаметра в частицах $\text{V}_2\text{O}_5\text{--}m\text{SiO}_2$ меньше по сравнению с частицами $m\text{SiO}_2$. Это может быть обусловлено меньшим содержанием VO_3^- и NH_4^+ в реакционной смеси, в результате чего формируемая оболочка, вероятно, адсорбирует в основном одиночные ионы.

На рис. 1, d представлены карты распределения основных элементов в частице $\text{V}_2\text{O}_5\text{--}m\text{SiO}_2$, которые подтверждают образование гибридных частиц со структурой ядро–оболочка. При этом видно, что внутри оболочки содержится ванадий, ионы которого на этапе отмывки частиц в воде, очевидно, удаляются не полностью. Как было указано ранее, микропористая оболочка обеспечивает эффективное удаление газообразных продуктов разложения метаванадата на этапе отжига частиц и позволяет осуществить превращение материала ядра в

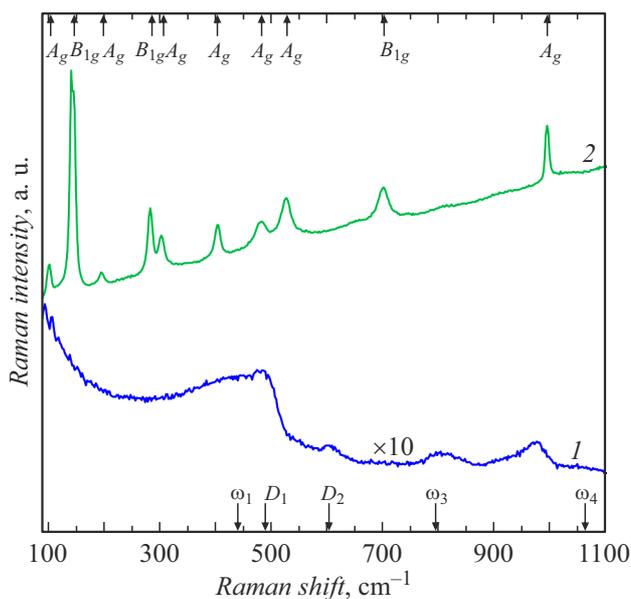


Рис. 3. Рамановские спектры. 1 — сферические микропористые частицы $m\text{SiO}_2$, 2 — частицы типа ядро–оболочка $\text{V}_2\text{O}_5\text{--}m\text{SiO}_2$. Стрелками обозначены раман-активные фоновые моды в $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ [19] и $\alpha\text{-SiO}_2$ [20].

V_2O_5 , а также в V_2O_3 [18]. На рис. 3 (кривая 2) представлен рамановский спектр для композитных частиц $\text{V}_2\text{O}_5\text{--}m\text{SiO}_2$, измеренный при комнатной температуре на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 с использованием в качестве источника излучения второй гармоники Nd:YAG-лазера ($\lambda = 532 \text{ nm}$, $P < 3 \text{ kW/cm}^2$). В спектре присутствует набор рефлексов, характерных для $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ [19]. Также приведен спектр для частиц $m\text{SiO}_2$ (кривая 1 на рис. 3), в котором имеется набор полос, характерных для $\alpha\text{-SiO}_2$ [20], при этом не наблюдается фоновых мод, соответствующих V_2O_5 . Это косвенно подтверждает полноту удаления соединений ванадия на этапе отмывки частиц $m\text{SiO}_2$ от материала темплата. В то же время при получении частиц $\text{V}_2\text{O}_5\text{--}m\text{SiO}_2$ полное удаление ванадия из пор оболочки затруднено из-за наличия ванадийсодержащего ядра. По мере растворения соединений ванадия из микропор происходит их „подпитка“ за счет частичного растворения материала ядра, в результате чего внутри оболочки $\text{V}_2\text{O}_5\text{--}m\text{SiO}_2$ также содержится ванадий (рис. 1, d).

Наличие пор в оболочке позволяет не только модифицировать материал ядра, но и полностью удалить его. Таким образом, посредством растворения V_2O_5 получены микропористые частицы кремнезема с полым ядром. На рис. 1, c представлены ПЭМ-изображения таких частиц. Видно, что их размер после удаления ядра практически не меняется. По данным ДСР средний размер частиц $\text{HC-}m\text{SiO}_2$ составил $700 \pm 200 \text{ nm}$, что коррелирует с размерами частиц $\text{V}_2\text{O}_5\text{--}m\text{SiO}_2$. На рис. 2 (кривая 3) представлены изотермы адсорбции–десорбции азота для полученных частиц $\text{HC-}m\text{SiO}_2$. Зна-

чения удельной поверхности и объема пор составили соответственно $150 \text{ m}^2/\text{g}$ и $0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ (при $P/P_0 = 0.996$). На распределении пор по размерам (кривая 3 на вставке к рис. 2) видно, что после удаления ядра V_2O_5 средний размер микропор в оболочке остается прежним и составляет $1.2 \pm 0.2 \text{ nm}$. На изотерме адсорбции наблюдается резкий подъем в области относительных давлений $P/P_0 > 0.9$, обусловленный капиллярной конденсацией азота в полую ядро размером $\sim 480 \text{ nm}$ (расчет по уравнению Кельвина при $P/P_0 = 0.996$), что коррелирует с данными ПЭМ. При этом между изотермой адсорбции и изотермой десорбции имеется широкий гистерезис вплоть до относительных давлений $P/P_0 \sim 10^{-5}\text{--}10^{-6}$. Вероятно, это вызвано тем, что при относительных давлениях $10^{-5} < P/P_0 < 1$ микропоры размером $\sim 1 \text{ nm}$ в оболочке полностью заполнены азотом, что затрудняет его десорбцию из ядра частиц при понижении давления.

Таким образом, в работе предложен простой и технологичный метод синтеза микропористых частиц $\alpha\text{-SiO}_2$, основанный на традиционной методике Штобера с применением NH_4VO_3 в качестве темплата для формирования микропор. Метод позволяет получать сферические частицы $m\text{SiO}_2$ со среднеквадратичным отклонением размеров, не превышающим 7%. Использование субмикронных частиц NH_4VO_3 в качестве темплата позволяет синтезировать гибридные частицы, представляющие собой ядро V_2O_5 , покрытое оболочкой $m\text{SiO}_2$, содержащей систему взаимосвязанных микропор, обеспечивающих доступ жидкостей и газов к ядру. Разработан метод селективного травления материала ядра из частиц $\text{V}_2\text{O}_5\text{--}m\text{SiO}_2$. В результате получены микропористые частицы SiO_2 с полым ядром субмикронного размера. При этом каждый тип частиц имеет свои преимущества: частицы $m\text{SiO}_2$ обладают наибольшей удельной поверхностью и монодисперсностью, частицы $\text{V}_2\text{O}_5\text{--}m\text{SiO}_2$ содержат активный компонент для катализа, а частицы $\text{HC-}m\text{SiO}_2$ обладают наибольшим объемом пор, что при их использовании в качестве наноконтейнеров для транспортировки лекарственных препаратов позволит загрузить в них больше целевого вещества, а также обеспечит пролонгированное действие за счет более медленного выхода лекарства через микропористую оболочку. Отметим, что все полученные частицы обладают седиментационной и агрегативной устойчивостью и образуют стабильную водную суспензию. Микропористая структура обуславливает перспективы их применения, например, в качестве адсорбентов в катализе и медицине.

Благодарности

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-00018.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E. Doustkhah, Y. Ide, *New J. Chem.*, **44**, 9957 (2020). DOI: 10.1039/C9NJ06222J
- [2] M. Xie, M. Li, Q. Sun, W. Fan, S. Xia, W. Fu, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **139**, 106320 (2022). DOI: 10.1016/j.mssp.2021.106320
- [3] A. Headley, M. Hileman, A. Robbins, E. Piekos, P. Fleig, A. Martinez, C. Roberts, *Int. J. Heat Mass Transfer.*, **135**, 1278 (2019). DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.02.073
- [4] R.-B. Lin, S. Xiang, W. Zhou, B. Chen, *Chem.*, **6**, 337 (2020). DOI: 10.1016/j.chempr.2019.10.012
- [5] W. Khan, X. Jia, Z. Wu, J. Choi, A.C.K. Yip, *Catalysts*, **9**, 127 (2019). DOI: 10.3390/catal9020127
- [6] *Handbook of porous solids*, ed. by F. Schüth, K. Sing, J. Weitkamp (Wiley, Weinheim, 2002).
- [7] A.J. Schwanke, R. Balzer, S. Pergher, in *Handbook of ecomaterials* (Springer, Cham, 2019), p. 3379–3399. DOI: 10.1007/978-3-319-68255-6_43
- [8] M. Vallet-Regi, *Int. Sch. Res. Notices*, **2012**, 608548 (2012). DOI: 10.5402/2012/608548
- [9] R. Hayes, P. Myers, T. Edge, H. Zhang, *Analyst*, **139**, 5674 (2014). DOI: 10.1039/C4AN01428F
- [10] J. Li, L.-S. Li, L. Xu, *Mater. Lett.*, **193**, 67 (2017). DOI: 10.1016/j.matlet.2017.01.091
- [11] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Coll. Interface Sci.*, **26**, 62 (1968). DOI: 10.1016/0021-9797(68)90272-5
- [12] D. Zhao, Y. Wan, W. Zhou, *Ordered mesoporous materials* (Wiley, Weinheim, 2013).
- [13] P.A. Bazała, P.M. Arnal, C. Galeano, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **200**, 317 (2014). DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.07.051
- [14] R. Vacassy, R.J. Flatt, H. Hofmann, K.S. Choi, R.K. Singh, *J. Coll. Interface Sci.*, **227**, 302 (2000). DOI: 10.1006/jcis.2000.6860
- [15] M. Trypuć, K. Białowicz, *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 318 (1997). DOI: 10.1021/jc960259q
- [16] F.J. Feher, J.F. Walzer, *Inorg. Chem.*, **30**, 1689 (1991). DOI: 10.1021/ic00008a005
- [17] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*, 2nd ed. (Academic Press, London, 1982).
- [18] D.A. Eurov, D.A. Kirilenko, L.V. Sharonova, A.V. Shvidchenko, A.N. Smirnov, M.V. Tomkovich, M.A. Yagovkina, D.A. Kurdyukov, *Mater. Today Commun.*, **35**, 106047 (2023). DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.106047
- [19] R. Baddour-Hadjean, J.P. Pereira-Ramos, C. Navone, M. Smirnov, *Chem. Mater.*, **20**, 1916 (2008). DOI: 10.1021/cm702979k
- [20] D.J. Little, M. Ams, P. Dekker, G.D. Marshall, J.M. Dawes, M.J. Withford, *Opt. Express*, **16**, 20029 (2008). DOI: 10.1364/OE.16.020029