

Т. Н. Кропачева, А. С. Ложкин

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА ТИТАНА ФОСФОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ*Ключевые слова: анатаз, фосфоновые комплексоны, химическое модифицирование, сорбция, толуидиновый синий.*

В работе представлены результаты исследования синтеза и свойств высокодисперсного диоксида титана TiO_2 и получения химически модифицированных носителей на его основе. Полученный путем щелочного гидролиза TiCl_4 с последующей термообработкой диоксид титана охарактеризован методами РФА, БЭТ и термогравиметрии. Установлено, что синтезированный TiO_2 имеет кристаллографические параметры, соответствующие структуре анатаза со средним размером кристаллитов 10 нм, высокую удельную поверхность ($119 \text{ м}^2/\text{г}$) и высокое содержание поверхностных ОН-групп ($12,6 \text{ ОН-групп}/\text{нм}^2$). Разработан простой одностадийный метод химического модифицирования поверхности анатаза фосфоновыми комплексоны - нитрилтри(метилфосфоновой) кислотой (НТФ) и имино-N,N-диуксусной-N-метилфосфоновой кислотой (ИДУМФ). Образование фосфонового покрытия происходит за счет взаимодействия одной фосфоновой группы комплексона с поверхностью, а оставшиеся свободные функциональные группы комплексонов придают поверхности новые свойства. Присутствие закрепленных комплексонов на поверхности анатаза подтверждено данными ИК-спектроскопии, кислотно-основного титрования, сорбционных измерений. Установлено увеличение степени сорбции катионного красителя – толуидинового синего из водных растворов при pH 1–5 модифицированным анатазом по сравнению с исходным. Рост сорбционной способности обусловлен наличием на поверхности сильнокислотных фосфоновых $-\text{PO}(\text{OH})_2$ и карбоксильных групп $-\text{COOH}$, несущих отрицательный заряд, в то время как как поверхность исходного анатаза заряжена положительно $\equiv\text{Ti}-\text{OH}_2^+$. Полученный новый носитель может быть использован как в разнообразных каталитических и электро/фото каталитических процессах, так и для концентрирования/сорбционного извлечения различных катионов (ионы металлов, красители).

Т. N. Kropacheva, A. S. Lozhkin

FUNTIONALIZATION OF TITANIUM DIOXIDE SURFACE WITH PHOSPHONIC ACIDS*Keywords: anatase, phosphonic complexones, chemical modification, sorption, toluidine blue.*

The article presents the results of the study of synthesis and properties of highly dispersed titanium dioxide TiO_2 and preparation of chemically modified carriers based on it. Titanium dioxide obtained by alkaline hydrolysis of TiCl_4 with subsequent heat treatment has been characterized by XRD, BET and thermogravimetry methods. It was found that the synthesized TiO_2 has crystallographic parameters corresponding to the anatase structure with an average crystallite size of 10 nm, a high specific surface area ($119 \text{ м}^2/\text{г}$) and a high content of surface OH groups ($12,6 \text{ OH groups}/\text{nm}^2$). A simple one-step method has been developed for the chemical modification of the anatase surface with phosphonic complexones - nitrilotri(methylphosphonic) acid (NTMP) and N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid (PMIDA). The formation of a phosphonic coating occurs due to the attachment of one of the phosphonic groups of the complexon to the surface, and the remaining free functional groups of complexons give the surface new properties. The presence of fixed complexons on the surface of anatase is confirmed by IR spectroscopy, acid-base titration, and sorption measurements. An increase in the degree of sorption of the cationic dye toluidine blue from aqueous solutions at pH 1-5 by modified anatase compared with the initial anatase was found. The increase in sorption capacity was caused by the presence on the surface of strongly acidic phosphonic $-\text{PO}(\text{OH})_2$ and carboxyl groups $-\text{COOH}$, carrying a negative charge, while the surface of the initial anatase is positively charged with $\text{Ti}-\text{OH}_2^+$. The resulting new carrier can be used in a variety of catalytic and electro/photo catalytic processes, as well as for concentration/sorption extraction of various cations (metal ion, dyes).

Введение

Многочисленные области практического применения диоксида титана TiO_2 непосредственно связаны с химией его поверхности. Достоинствами TiO_2 являются хорошие адгезионные свойства по отношению к различным субстратам, высокая гидрофильность, биосовместимость, нетоксичность и химическая инертность. Так, композитные электроды на основе TiO_2 и электропроводящих материалов используются в электрохимических сенсорах и биосенсорах [1]. В гетерогенном катализе TiO_2 применяется в качестве носителя для закрепления каталитически активных ионов металлов (Au, Pd, Pt, Cu, Ni) [2]. В солнечных фотоэлементах, sensibilizированных красителями (ячейки Гретцеля), и перовскитовых фотоэлементах TiO_2 используется в качестве фотоанода [3]. Дальнейшее

улучшение прочности и селективности связывания различных субстратов с поверхностью TiO_2 может быть достигнуто путем ее целенаправленного химического модифицирования. Однако, по сравнению с другими хорошо изученными в этом направлении оксидами кремния, алюминия, железа, модифицирование поверхности TiO_2 является малоисследованным процессом [4-6]. Можно ожидать, что замена поверхностных гидроксо-групп TiO_2 на более кислые функциональные группы приведет к улучшению связывания катионов металлов, органических оснований, белковых молекул и пр. Одним из новых способов химического модифицирования поверхности оксидов различных металлов является использование фосфоновых кислот, включая фосфоновые комплексоны [6,7], однако, в отношении TiO_2 , этот метод еще недостаточно

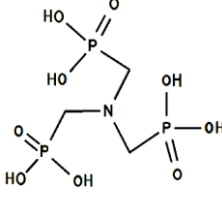
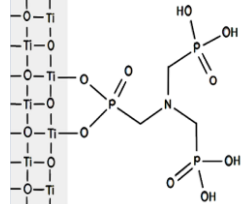
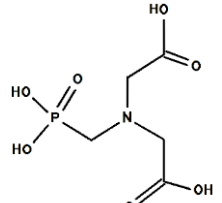
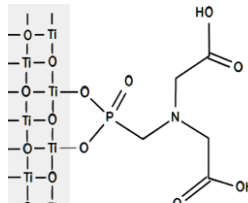
разработан. По этой причине, целью настоящего исследования являлось изучение возможности химического модифицирования поверхности TiO_2 производными фосфоновых кислот, которые помимо одной якорной фосфоновой группы, содержат и другие кислотные группы ($-\text{COOH}$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$) (табл.1). Наличие таких групп на поверхности TiO_2 позволит получить функциональные материалы с улучшенными свойствами для использования в разнообразных каталитических и электро/фото каталитических процессах.

Экспериментальная часть

В работе использовали продажные препараты фосфоновых кислот: имино-N,N-диуксусной-N-метилфосфоновой кислоты – ИДУМФ (х.ч., продукт 477826, Sigma-Aldrich) и нитрилтри(метилфосфоновой) кислоты – НТФ (х.ч., продукт AP 1 Серия Cublen® A) (Таблица 1).

Таблица 1 – Название и строение изучаемых фосфоновых кислот и модифицированного анатаза

Table 1 – Name and structure of the studied phosphonic acids and modified anatase

Название и формула соединения	Строение поверхностного слоя
Нитрилтри(метилфосфоновая) кислота (НТФ, NTMP) 	НТФ- TiO_2 
Имино-N,N-диуксусная-N-метилфосфоновая кислота (ИДУМФ, PMIDA) 	ИДУМФ- TiO_2 

Для синтеза TiO_2 (анатаз) к жидкому четыреххлористому титану добавляли водный раствор 25% аммиака до $\text{pH}=6$ при постоянном перемешивании. Полученный белый аморфный осадок выдерживали при комнатной температуре, отмывали дистиллированной водой методом декантации от ионов Cl^- и NH_4^+ , отфильтровывали через бумажный фильтр «синяя лента». Осадок переносили в фарфоровую чашку и высушили при температуре 300°C в течение 3 часов в сушильном шкафу.

Функционализация поверхности анатаза фосфоновыми кислотами проводили путем его обработки раствором НТФ/ИДУМФ при 100°C в

течение 1 часа. Соотношение компонентов в растворе составляло 4 ммоль комплексона на 1 г анатаза. Полученные образцы НТФ-анатаз и ИДУМФ-анатаз (табл.1) отфильтровывали, выдерживали при 140°C в течение 1 часа, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

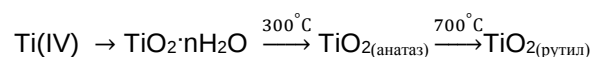
Рентгенофазовый анализ синтезированного анатаза проводили на дифрактометре ДРОН-6 (излучение $\text{Fe-K}\alpha$, $\lambda=0,19373$ нм, интервал брэгговских углов $20-130^\circ$ с шагом $0,05^\circ$, время набора импульсов в точке 5 с). ИК-Фурье спектры исходного и химически модифицированного анатаза получали на спектрометре ФСМ-2201 в диапазоне частот $400-4000\text{ см}^{-1}$ в таблетке с KBr .

Удельную площадь поверхности $S_{\text{уд}}$ полученного анатаза определяли на основании изотерм низкотемпературной сорбции азота методом БЭТ на газоадсорбционном анализаторе поверхности Sorbi-MS (МЕТА, Россия). Перед проведением измерения образец дегазировали при температуре 150°C в течение 30 минут в станции подготовки образцов SorbiPrep (МЕТА, Россия). Удельная поверхность рассчитывалась четырехточечным методом БЭТ по сорбционной ветви изотермы в области парциальных давлений $p/p_0=0,05-0,2$.

Сорбцию толудинового синего (ТС) на анатазе и модифицированном анатазе исследовали при различных значениях кислотности среды и постоянной концентрации красителя ($2,5\text{ мг/дм}^3$) при температуре $20\pm 1^\circ\text{C}$. Время установления сорбционного равновесия составляло 30 мин. После удаления сорбента центрифугированием, определяли остаточную концентрацию красителя в растворе спектрофотометрическим методом по значению оптической плотности при 625 нм.

Результаты и их обсуждение

Из трех кристаллических модификаций TiO_2 (рутил, анатаз, брусит), анатаз обладает наиболее высокой удельной поверхностью и фотоактивностью, что способствует его эффективному применению в качестве адсорбента, фотокатализатора, носителя катализатора, фотоэлектрода, сенсора и др. Щелочной гидролиз соли Ti(IV) с первоначальным образованием аморфного гидроксида титана при последующем прокаливании в зависимости от температуры приводит к образованию анатаза или рутила [8]:



В используемых нами условиях синтеза (термообработка аморфного TiO_2 при температуре 300°C) ожидаемой кристаллической модификацией TiO_2 являлся анатаз. Действительно, результаты рентгенофазового анализа полученного препарата (рис.1) показали полное совпадение рассчитанных значений межплоскостных расстояний и соотношения интенсивности пиков с эталонными

данными для анатаза [9]. Средний размер кристаллитов анатаза, рассчитанный по формуле Дебая-Шеррера, составил $10,0 \pm 1,1$ нм.

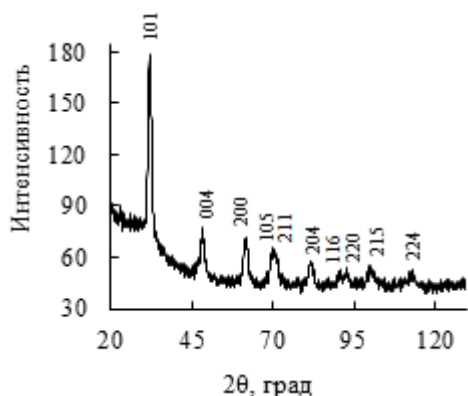
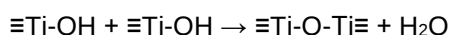


Рис. 1 – Дифрактограмма синтезированного анатаза

Fig. 1 – Diffractogram of synthesized anatase

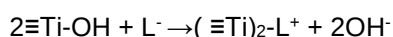
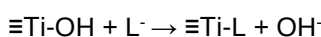
Удельная поверхность синтезированного анатаза по данным БЭТ составляет $S_{уд} = 118,8 \pm 1,0$ м²/г, что значительно выше, чем типичные значения, известные для рутила (5–50 м²/г). В сочетании с высокой концентрацией поверхностных ОН-групп (см. ниже), это делает анатаз значительно более перспективным, чем рутил, материалом для применения в тех процессах, где важна поверхностная активность.

На поверхности TiO₂ присутствуют два типа ОН-групп – кислотные мостиковые ($pK_a = 2,9$) и основные терминальные ($pK_a = 12,7$). Концентрация поверхностных ОН-групп полученного анатаза была определена как это описано в [9, 10] по данным термогравиметрии на основании потери массы при нагревании до 120°C (удаление физически связанной воды) и дальнейшем нагревании до 500°C, в ходе которого происходит реакция:



Полученное значение составляет 2,5 ммоль ОН/г. или 12,6 ОН-групп/нм². Полученное значение выше, чем для коммерческого препарата Degussa P25 (смесь анатаз/рутил в соотношении от 9/1 до 7/3), для которого при $S_{уд} = 50$ м²/г концентрация поверхностных гидроксо-групп составляет 4,6–5,4 групп/нм² [9]. Высокое содержание гидроксо-групп на поверхности анатаза (10–12 ОН-групп/нм²) было также установлено авторами [10] после обработки анатаза щелочью и перекисью водорода.

В основе химического модифицирования поверхности образца TiO₂ лежит реакция замещения поверхностных гидроксо-групп ($\equiv Ti-OH$) на фосфоновую группу НТФ/ИДУМФ, протекающая по схеме:



Для проведения модифицирования поверхности TiO₂ фосфоновыми кислотами (ФК) по литературным данным требуются жесткие условия. В большинстве исследований реакцию проводят с растворами ФК в органических растворителях – ацетон [11], толуол [12], смесь метанол-вода [13, 14]. Реакция идет при кипячении в течении длительного времени (1–48 ч). В настоящей работе для проведения модифицирования были использованы водные растворы фосфоновых кислот, имеющих значение pH около 2, что благоприятно сказывается на реакции замещения. Реакция проводилась при кипячении с последующим нагреванием отфильтрованного осадка при 140°C, что способствует образованию ковалентной Ti-O-P связи.

Наличие на поверхности анатаза привитых фосфоновых соединений комплексонов подтверждается ИК-спектрами полученных носителей. В ИК-спектрах функционализированного TiO₂, по сравнению с исходным анатазом, в области 900–1300 см⁻¹ наблюдается появление полосы поглощения фосфоновых групп $-PO(OH)_2$ (рис.2). В спектре ИДУМФ-анатаз дополнительно появляются полосы поглощения ассиметричных валентных колебаний и симметричных валентных колебаний $-COO^-$ группы при 1631 см⁻¹ и 1398 см⁻¹, соответственно. Расщепление полосы 1737 см⁻¹ $-COOH$ -группы свидетельствует о слабом взаимодействии карбоксильной группы ИДУМФ с поверхностью анатаза.

Фосфоновая группа модификаторов при связывании с поверхностью TiO₂ ведет себя как бидентатный лиганд за счет образования с поверхностью двух ковалентных Ti-O связей (Таблица 1) [6, 14]. С учетом площади, занимаемой одной фосфоновой группой (0,23 нм²/группа) и удельной поверхности анатаза максимально возможная концентрация привитого комплекса составляет 0,86 ммоль/г.

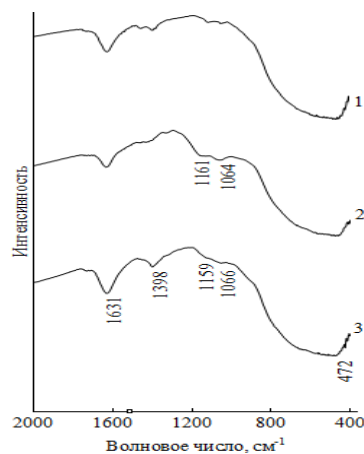


Рис. 2 – ИК-спектры: анатаз (1), НТФ-анатаз (2), ИДУМФ-анатаз (3)

Fig. 2 – IR spectra: anatase (1), NTMP-anatase (2), PMIDA-anatase (3)

Появление новых функциональных групп на поверхности анатаза проявляется в кривых потенциометрического титрования (рис.3). Кривые титрования модифицированного анатаза расположены при значительно более низких значениях pH по сравнению с исходным анатазом. Это связано с наличием на поверхности НТФ и ИДУМФ-анатаза более сильных кислотных групп (фосфоновых и карбоксильных), вступающих в ходе титрования в реакцию со щелочью.

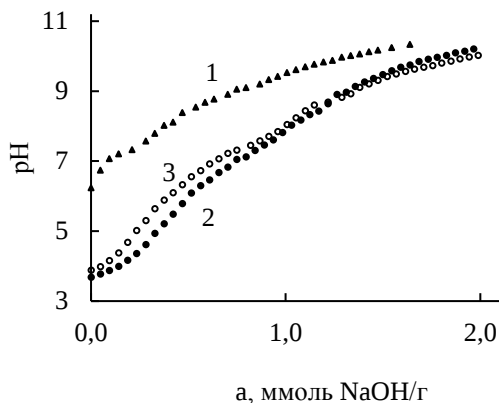
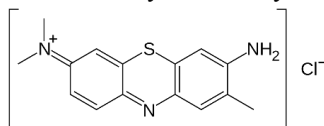


Рис. 3 – Кривые потенциометрического титрования носителей раствором щелочи: анатаз (1), НТФ-анатаз (2), ИДУМФ-анатаз (3), $C_{\text{сорбент}} = 1 \text{ г/дм}^3$

Fig. 3 – Curves of potentiometric titration of carriers with an alkali solution: anatase (1), NTMP-anatase (2), PMIDA-anatase (3), $C_{\text{сорбент}} = 1 \text{ г/дм}^3$

Сорбционные свойства исходного и модифицированного TiO_2 (рис.4) были сопоставлены по отношению к тестовому органическому катионному красителю – толуидиновому синему (ТС).



Механизм связывания органического катиона ТС с поверхностью носит электростатический характер. Низкая степень сорбции ТС на анатазе в кислой среде (pH 1-5) связана с тем, что при pH ниже изоэлектрической точки анатаза ($\text{pH}_{\text{изт}} = 5,8-6,4$ [15, 16]) поверхность анатаза заряжена положительно ($\equiv\text{Ti}-\text{OH}_2^+$). Резкий рост сорбции при $\text{pH} > 5$ можно связать с появлением на поверхности анатаза отрицательного заряда ($\equiv\text{Ti}-\text{O}^-$) (рис.4). В случае функционализированного фосфоновыми кислотами анатаза, поверхность которого, благодаря наличию сильнокислотных $-\text{PO}(\text{OH})_2$ и $-\text{COOH}$ -групп, заряжена отрицательно, высокая степень сорбции толуидинового синего наблюдается при всех значениях pH среды (рис.4). При этом в сильнокислой среде (pH 1-2) сорбция ТС на ИДУМФ-анатазе немного ниже, чем на НТФ-анатазе, что связано с меньшей кислотностью $-\text{COOH}$ по сравнению с $-\text{PO}(\text{OH})_2$.

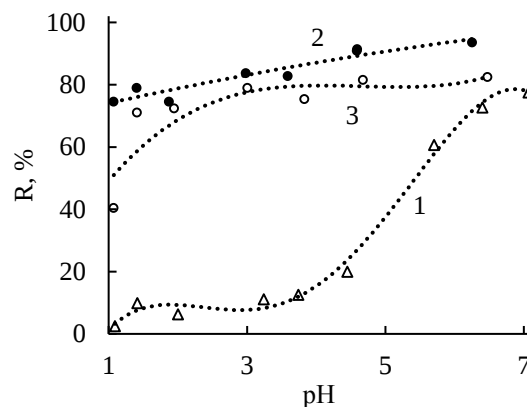


Рис. 4 – Зависимость степени сорбции толуидинового синего от кислотности среды: анатаз (1), НТФ-анатаз (2), ИДУМФ-анатаз (3). $C_{\text{ТС}} = 2,5 \text{ мг/дм}^3$, $C_{\text{сорбент}} = 1 \text{ г/дм}^3$

Fig. 4 – Dependence of the degree of sorption of toluidine blue on the acidity of the medium: anatase (1), NTMP-anatase (2), PMIDA-anatase (3). $C_{\text{ТВ}} = 2.5 \text{ мг/дм}^3$, $C_{\text{сорбент}} = 1 \text{ г/дм}^3$

Закключение

Таким образом, в результате проведенных исследований разработан простой одностадийный метод ковалентного закрепления на поверхности TiO_2 органических соединений, содержащих кислотные функциональные группы ($-\text{PO}(\text{OH})_2$, $-\text{COOH}$). Стабильность привитого слоя НТФ и ИДУМФ обеспечивается якорной фосфоновой группой в составе органического модификатора. При этом свободные кислотные функциональные группы могут принимать участие во взаимодействии с различными органическими и биорганическими молекулами, что делает их перспективными материалами для сенсоров/биосенсоров, фото- и электрокатализа. Наличие комплексобразующих свойств у привитых фосфоновых соединений обуславливает их способность связывать ионы различных металлов с целью их извлечения, концентрирования и для получения нанесенных металлокатализаторов.

Литература

1. L. Bertel, D.A. Miranda, J.M. Garcia-Martin, *Sensors*, **21**, 18, 6167- 6181 (2021).
2. S. Bagheri, N.M. Julkapli, S.B. A. Hamid, *Sci. World J*, **2014**, 1, 1-21 (2014).
3. U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.*, **48**, 5-8, 53-229 (2003).
4. Г.В. Лисичкин, А.Ю. Фадеев, А.А. Сердан, П.Н. Нестеренко, П.Г. Мингалев, Д.Б. Фурман, *Химия привитых поверхностных соединений*. Физматлит, Москва, 2003. 592 с.
5. А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин, *Журн. общ. химии* **89**, 7, 1101-1129 (2019).
6. П.Г. Мингалев, Г.В. Лисичкин, *Успехи химии*, **75**, 6, 604-624 (2006).
7. Т.Н. Кропачева, А.Р. Газизянова, В.И. Корнев, *Журн. неорган. химии*, **67**, 2, 156-167 (2022).
8. D. Hanaor, C. Sorrell, *J. Mater. Sci.*, **46**, 4, 855-874 (2011).
9. C.J. Howard, T.M. Sabine, F. Dickson, *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci.*, **47**, 4, 462-468 (1991).

10. C. Wu, K. Tu, J. Deng, Y. Lo, C.Wu, *Materials*, **10**, 6, 566-681, (2017).
11. S. Pawsey, K. Yach, L.Reven, *Langmuir*, **18**, 13, 5205-5212 (2002).
12. R. Helmy, A.Y.Fadeev, *Langmuir*, **18**, 23, 8924-8928 (2002).
13. W. Gao, L.Dickinson, C.Grozinger, F.G.Martin, L.Reven, *Langmuir*, **12**, 26, 6429-6435 (1996).
14. G. Guerrero, P.H.Mutin, A.Vioux, *Chem.Mater*, **13**, 11, 4367-4373 (2001).
15. P.W. Schindler, H.Gamsjager, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, **250**, 7, 759-763 (1972).
16. Д. П. Ординарцев, Н. В. Печищева, А. А. Валеева, П. В. Зайцева, А. Д. Коробицына, А. А. Белозерова, А. А. Сушникова, С. А. Петрова, К. Ю. Шуныев, А. А. Ремпель, *Журн. физ. химии*, **96**, 11, 1614–1622, (2022).

References

- 1.L. Bertel, D.A.Miranda, J.M.Garcia-Martin, *Sensors*, **21**, 18, 6167- 6181 (2021).
- 2.S. Bagheri, N.M. Julkapli, S.B. A. Hamid, *Sci. World J*, **2014**, 1, 1-21 (2014).
- 3.U. Diebold, *Surf. Sci. Rep*, **48**, 5-8, 53-229 (2003).
- 4.G.V. Lisichkin, A.Yu. Fadeev, A.A. Serdan, P.N. Nesterenko, P.G. Mingalev, D.B. Furman, *Chemistry of Surface Grafted Compounds*. Fizmatlit, Moscow, 2003. 592 p.
- 5.A.Yu. Olenin, G.V. Lisichkin, *Russ. J. Gen. Chem.*, **89**, 7, 1101-1129 (2019).
- 6.P.G. Mingalev, G.V. Lisichkin, *Russ. Chem. Rev.*, **75**, 6, 604-624 (2006).
- 7.T.N. Kropacheva, A.R. Gazizyanova, V.I. Kornev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **67**, 2, 156-167 (2022).
- 8.D. Hanaor, C. Sorrell, *J. Mater. Sci.*, **46**, 4, 855-874 (2011).
- 9.C.J. Howard, T.M. Sabine, F. Dickson, *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci.*, **47**, 4, 462-468 (1991).
10. C. Wu, K. Tu, J. Deng, Y. Lo, C.Wu, *Materials*, **10**, 6, 566-681, (2017).
11. S. Pawsey, K. Yach, L.Reven, *Langmuir*, **18**, 13, 5205-5212 (2002).
12. R. Helmy, A.Y.Fadeev, *Langmuir*, **18**, 23, 8924-8928 (2002).
13. W. Gao, L.Dickinson, C.Grozinger, F.G.Martin, L.Reven, *Langmuir*, **12**, 26, 6429-6435 (1996).
14. G. Guerrero, P.H.Mutin, A.Vioux, *Chem.Mater*, **13**, 11, 4367-4373 (2001).
15. P.W. Schindler, H.Gamsjager, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, **250**, 7, 759-763 (1972).
16. D. P. Ordinartsev, N. V. Pechishcheva, A. A. Valeeva, P. V. Zaitseva, A. D. Korobitsyna, A. A. Belozeroва, A. A. Sushnikova, S. A. Petrova, K. Yu. Shunyaev, A. A. Rempel, *Russ. J. Phys. Chem.*, **96**, 11, 1614–1622, (2022).

© Т. Н. Крощаева – кандидат химических наук, доцент, кафедра Фундаментальной и прикладной химии (ФПХ), Институт естественных наук (ИЕН), Удмуртский государственный университет (УГУ), Ижевск, Россия, krop@uni.udm.ru. А. С. Ложкин – аспирант, кафедра ФПХ, ИЕН, УГУ, lexa.lojkin@yandex.ru.

© Т. Н. Крощаева – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Department of Fundamental and Applied Chemistry, Institute of Natural Sciences (INS), Udmurt State University (USU), Izhevsk, Russia, krop@uni.udm.ru. А. С. Ложкин – PhD-Student, Departments of Fundamental and Applied Chemistry, INS, USU, lexa.lojkin@yandex.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 23.12.24.

Дата принятия рукописи в печать – 05.03.25.