

СОРБЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА С ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ НА ОКСИДЕ ТИТАНА (IV)

Н.С. Гейнц¹, Д.В. Воробьев¹, Е.А. Корина¹, Р.С. Морозов¹, В.В. Авдин¹,
А.А. Белозерова^{2,3}, О.И. Большаков^{1,4}

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

² Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина г. Екатеринбург, Россия

³ Институт металлургии УРО РАН, г. Екатеринбург, Россия

⁴ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, РАН, г. Москва, Россия

Нанокристаллический диоксид титана, по причине его эффективности, невысокой стоимости, нетоксичности, фото- и термической стабильности, является наиболее изученным полупроводниковым оксидным материалом, нашедшим применение в солнечных элементах Гретцеля, в качестве компонента керамических, композиционных, каталитических и сорбционных материалов. Эффективность нанокристаллического диоксида титана определяется множеством факторов, многие из которых контролируются методами нанотехнологии: размер частиц, кристалличность, фазовый состав, морфология и состав поверхности. Задача исследователей отследить, изучить, понять и в пределе превратить в манипулируемый инструмент контроля каждый из озвученных параметров. В этой работе мы рассматриваем сорбцию трёх различных органических комплексов на родственной фазе – оксиде титана в виде наночастиц. Сорбция комплексов рассматривается как контролируемый прирост фазы оксида и может быть в перспективе использована в качестве метода модификации поверхности. Описывается метод получения двух комплексов титана с органическими кислотами, один из которых – комплекс с фенилгликолевой кислотой – получен впервые. Сравнение физико-химических параметров сорбции органических комплексов титана показал, что абсолютные значения энергии Гиббса сорбции комплексов являются довольно низкими. Показано также, что самым высоким сродством обладает комплекс с лимонной кислотой, а наличие ароматической компоненты в органической кислоте почти вдвое увеличивает предельную концентрацию комплекса на поверхности сорбента.

Ключевые слова: оксид титана, пероксокомплекс титана, органические кислоты, адсорбция, свободная энергия Гиббса.

Введение

Согласно каноническому обзору по поверхностным свойствам кристаллического оксида титана даже самые химически чистые и высококристаллические оксидные материалы характеризуются разнообразными молекулярными поверхностными дефектами: нуль-размерными, линейными ступенями, изгибами и линейными дислокациями [1]. Часто подобные дефекты формируются целенаправленно, что приводит к усилению функциональности оксидных материалов.

Стабильные водорастворимые мономолекулярные комплексы титана и органических кислот с устойчивым стехиометрическим и элементным составом давно известны и изучены, в том числе рентгеноструктурным анализом. Они широко используются в гидротермальном синтезе нанокристаллического оксида титана. Данные комплексы термически устойчивы в широком диапазоне рН и разлагаются только при сильном нагреве [2–5].

В настоящей статье мы исходим из гипотезы о хемосорбировании вышеупомянутых водорастворимых комплексов титана на поверхности нанокристаллической оксидной фазы с формированием прочной связи Ti-O-Ti. По сути, хемосорбция комплексов на поверхности – это заторможенный (контролируемый) рост оксидной фазы, остановленный на стадии, предвещающей полную потерю хелатной и анионной оболочки водорастворимого комплекса титана (схема 1).

Формируемые таким образом оксититановые новообразования на поверхности формируют новый тип дефектности условно сферических (эллиптических) наночастиц, которые станут новыми центрами сорбции или катализа.

Контролируемое осаждение частиц – предшественников оксидных фрагментов – требует стабильного во времени и условиях эксперимента субстрата молекулярного типа. Конвенциональные прекурсоры оксида титана – галогениды, алкоксиды, ацетилацетонат – не подходят для данной задачи ввиду их низкой стабильности и быстрого гидролиза в присутствии воды. Поэтому требуется получение стабильных во времени и в водных условиях координационных соединений титана на основе бидентантных органических кислот.

Хемосорбирование координационных соединений титана может обеспечить прочное сцепление с сорбентом – оксидом титана. Для рассмотрения возможности сорбции этих комплексов требуется изучение физико-химии процесса с построением изотерм. Для этой цели были получены два комплекса титана с органическими кислотами, а еще один, коммерчески доступный, был закуплен.

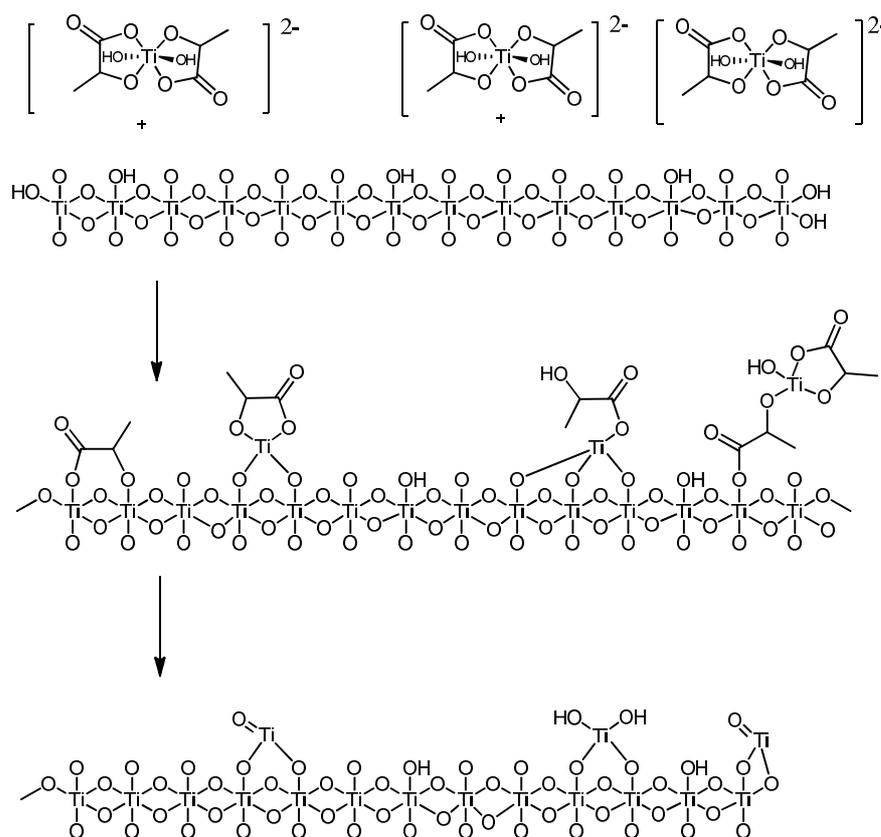


Схема 1. Гипотетическая схема гомодопирования поверхности наночастиц оксида титана

Экспериментальная часть

Изопропоксид титана (IV) (> 98 %, Acros), изопропанол (99,7 %, Химреактив), водный раствор бис(аммоний-лактато)дигидроксид титана (IV) (TiBALDH) (50 вес. %, Sigma-Aldrich) (**1a**), миндальная кислота (100 %, Vingospa), лимонная кислота (ЧДА, «ЛенРеактив»), NH₄OH (25 %, «НеваРеактив»), H₂O₂ (40 %, «Биохим-Реагент») были использованы без предварительной очистки.

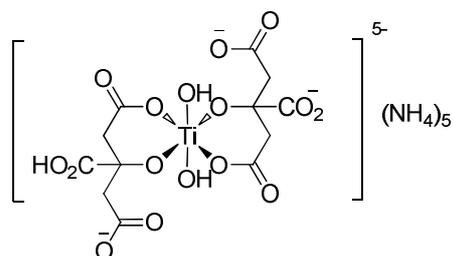
Регистрация ИК-спектров пропускания производилась на приборе Shimadzu IRAffinity S1 в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ путем усреднения 100 сканов. Образец прессовали в таблетки с KBr (квалификации ОСЧ), спектр которого перед измерениями регистрировался как спектр фона, а затем вычитали из спектра образца. Элементный анализ проводился на автоматическом CHNS анализаторе Perkin Elmer PE 2400, серия II; термический анализ (ТГ–ДСК) проведен на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449 F1 Jupiter. Кривые записывали при линейном нагреве со скоростью 5 К/мин в атмосфере воздуха (40 мл/мин) в корундовых микротиглях (5 мкл) с крышкой, имеющей отверстие для обеспечения газообмена. Масса навески образцов составляла около 5 мг (зависимости строили для относительного изменения массы, %). Навески реагентов брали на весах Sartorius серии CPA, знак точ-

ности 0,01 мг. Перед измерением образцы выдерживали не менее трех суток в вакуумном сушильном шкафу Binder GmbH при давлении 8 мБар. Спектры ядерного магнитного резонанса регистрировались на спектрометре Bruker Advance-500 с рабочей частотой 500 МГц. Растворитель – D₂O с 0,75 % 3-(триметилсилил)пропансульфоната натрия (DSS) в качестве внутреннего стандарта с сигналами ¹H (δ, м.д.): 2,91 (м); 1,75 (м); и 0,63 (м) и референсным сигналом 0. ¹³C (δ, м.д.): 57,03; 21,76; 17,64; 0,00.

Комплексы титана с органическими кислотами получали по следующей методике. В плоскодонную колбу на 100 мл помещали 0,41 г (0,0085 моль) порошкообразного титана, 40 мл 30%-ного раствора H₂O₂ и 5 мл раствора NH₄OH. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения титана (от 1...1,5 ч), поддерживая температуру смеси в диапазоне 5...10 °С. После растворения светло-желтый раствор пероксокомплекса титана фильтровали и приливали к нему раствор кислоты (17 ммоль) в 2...3 мл воды, не допуская нагрева смеси выше 25 °С. После добавления кислоты температуру в реакционной смеси продолжали поддерживать в диапазоне 15...20 °С в течение еще 2...3 часов. Выделение комплексов титана с гидроксокислотами из водных растворов проводили выпариванием в сушильном шкафу при температуре 40...50 °С. Выход реакции – 100 %.

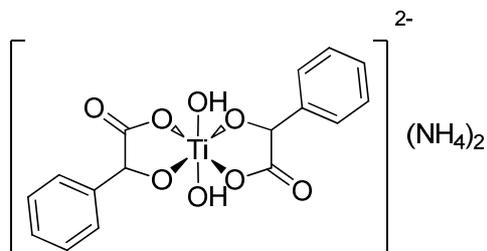
Нанокристаллический диоксид титана для сорбции, получали золь-гель методом. В колбе Эрленмейера на 500 мл, в 360 мл изопропанола растворяли 40 мл тетраизопропоксида титана, раствор перемешивали в течение 10 минут, далее добавляли 20 мл воды по каплям, при этом происходило немедленное образование непрозрачной взвеси. После этого раствор перемешивали без нагревания в течение 15 минут, затем кипятили полученную смесь с обратным холодильником в течение 72 часов. Полученный осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой 8 раз; далее прокаливали при 500 °С в течение часа.

Комплекс титана с лимонной кислотой (далее – **1б**) имеет следующий вид:



Характеристики комплекса **1б**: кристаллы желтого цвета, т. пл. 210...215 °С. Найдено (% ат.): С 25,40; Н 5,60; N 12,53. Брутто-формула: C₁₂H₃₁N₅O₁₇Ti. Вычислено (%): С 25,50; Н 5,53; N 12,39. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, D₂O) δ 2,84 (t, J = 16,4 Hz, 1H), 2,69 (t, J = 13,1 Hz, 2H), 2,60 (t, J = 15,5 Hz, 3H), 2,47 (d, J = 16,8 Hz, 1H). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, D₂O) δ 189,47 (CO₂H), 183,66 (CO₂H), 180,88 (CO₂H), 87,39 (C-OH), 77,51 (C-OH), 47,91 (CH₂), 47,15 (CH₂). ИК-спектр (KBr), ν/cm⁻¹: 1560, 1398 (O=C-O⁻) 3196, 3050, 2836, 1237, 1076, 953, 913, 856, 801, 683, 544. Термоанализ, TiO₂, %: найдено – 12,51; вычислено – 14,17.

Комплекс титана с миндальной кислотой (далее – **1в**) имеет следующий вид:



Комплекс **1в**, кристаллы бежевого цвета, т. пл. 175–180 °С. Найдено (%): С 46,20; Н 4,86; N 6,77. Вычислено для C₁₆H₂₂N₂O₈Ti: (%): С, 45,95; Н, 5,30; N, 6,70. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, D₂O) δ 7,97–7,26 (фенил), 6,00–4,78 (HCO). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, D₂O) δ 189,25–189,13 (CO₂H), 143,01–129,78 (фенил), 92,28–91,53 (HCO). ИК-спектр (KBr), ν/cm⁻¹: 1635, 1326 (O=C-O⁻) 3421,

3181, 3060, 3030, 2926, 2855, 1452, 1327, 1057, 948, 802, 752, 667, 557. Термоанализ, TiO₂, %: найдено – 19,72; вычислено – 19,16.

Рентгенофазовый анализ провели на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV с излучением CuK α (1,5405929 Å) в диапазоне 2 θ 5...90° с дискретностью 0,02°, скорость сканирования – 2 град/мин. Кристаллическая фаза была определена по библиотеке рентгеновских спектров в программе Portable Crystal Impact Match. Размер кристаллов был определен для наиболее интенсивного рефлекса на 25 град 2 θ , соответствующего грани (101) по формуле Шеррера.

Определение удельной поверхности и пористости проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP Micromeritics 2020. Навеска образца составляла 100 мг. Стадии измерения предшествовала стадия дегазации, проводимая при температуре 200 °С в течение 2 ч. Удельную поверхность определяли методом БЭТ.

Адсорбцию комплексов титана с органическими кислотами на нанокристаллическом оксиде титана исследовали по следующей методике. Три серии исходных растворов комплексов титана с органическими кислотами готовили растворением сухих комплексов титана – лактата, цитрата, фенилгликолята – в дистиллированной воде. Концентрации комплексов в сериях: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0 и 10 мМ. К 20 мг нанокристаллического оксида титана добавляли по 5 мл раствора комплекса титана каждой концентрации. Полученные суспензии встряхивали 24 ч при комнатной температуре. Полученные взвеси отстаивали 30 мин и фильтровали через шприцевые фильтры с размером пор 0,22 мкм (регенерированная целлюлоза, пр-ва ООО «Влад-фильтр»). Полученный фильтрат использовали для определения концентрации комплекса в растворе после сорбции.

Содержание титана в растворах определяли на атомно-эмиссионном спектрометре Perkin Elmer «Optima 2100 DV» с использованием операционных параметров, рекомендованных производителем. Для получения спектров из ряда наиболее чувствительных линий титана была отобрана эмиссионная линия Ti II 336, 121 нм, так как по результатам экспериментального опробования она показала наименьший разброс нескольких последовательных измерений эмиссии.

Обсуждение результатов

Характеризация полученного диоксида титана

ИК-Фурье спектр нанокристаллического TiO₂ представлен на рис. 1а. Наиболее интенсивная и широкая полоса при 400 ÷ 900 см⁻¹ относится к колебаниям кристаллической решетки диоксида титана [6–9]. Полоса при 3000 ÷ 3700 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям поверхностных гидроксильных групп, а малая полоса при 1650 см⁻¹ соответствует режиму деформаций внутренних О-Н связей [10–13].

Изотерма адсорбции азота представлена на рис. 1б. Низкотемпературная адсорбция азота показывает изотерму между 1-м и 4-м типом согласно классификации IUPAC [14]. Удельная поверхность рассчитывалась на основе метода БЭТ и равна 94,4 м²/г.

На рис. 1в показана рентгенограмма прокаленного образца TiO₂ наночастиц. Значения характеристик 2 θ и плоскостей $[hkl]$ составляют 25,36° [101], 38,01° [004], 48,10° [200], 54,11° [105], 54,98° [211], 62,76° [204], 68,96° [116], 70,30° [220], 75,25° [215] и 82,77° [303]. Это соответствует тому, что полученные частицы имеют кристаллическую структуру анатаза [15–18]. Наиболее интенсивные пики рутила и брукита при 27° и 30° соответственно не были обнаружены, т. е. кристаллическая фаза полученного диоксида титана представляет собой 100%-ный анатаз. Средний размер кристалла, рассчитанный по уравнению Шеррера с использованием FWHM наиболее интенсивного пика анатаза при 25,36° соответствует 11,6 нм.

Структуры комплексов титана

Структуры использованных для сорбции на нанокристаллическом оксиде титана водорастворимых молекулярных комплексов титана с органическими кислотами представлены на рис. 2: коммерчески доступный TiBALDH (**1a**), цитратный (**1б**) и фенилгликолятный (**1в**). Комплекс титана с лимонной кислотой описан только в форме его тетраядерного производного [19]. Комплекс с миндальной кислотой ранее получен и охарактеризован не был. Как видно из структур, каждый атом титана в комплексе окружен двумя лигандами – органическими оксикислотами.

Для соединений **1a** и **1в** бидентантные лиганды формируют суммарный заряд аниона, равный -2 . В случае с тетрадентантным лигандом – лимонной кислотой – суммарный заряд может быть иным.

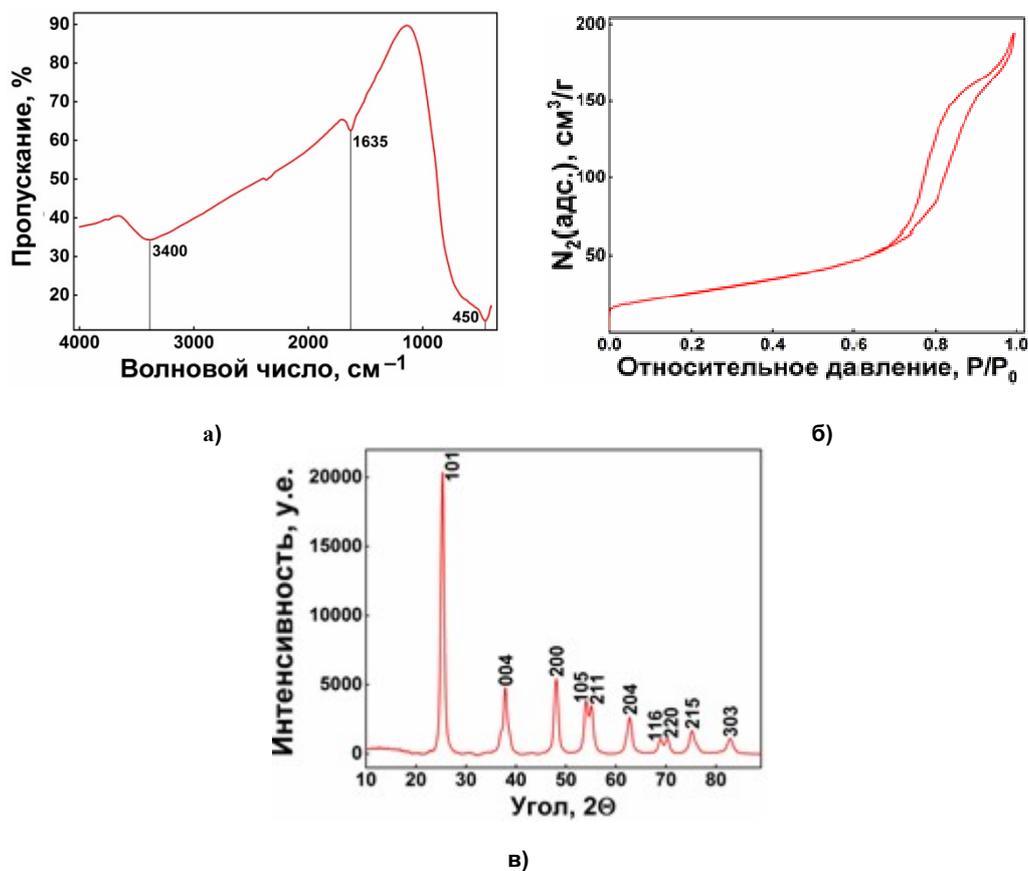


Рис. 1. Характеристика наночастиц TiO_2 : ИК-спектр наночастиц TiO_2 (а), рентгенограмма (б) и изотерма адсорбции десорбции азота (в)

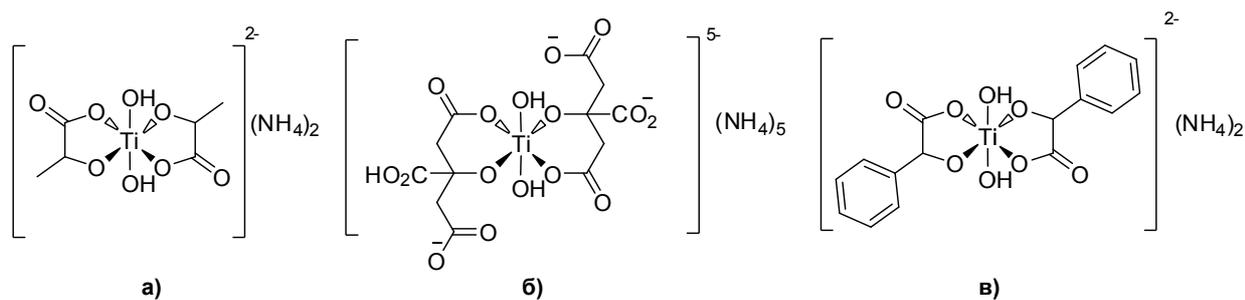


Рис. 2. Структуры молекулярных комплексов титана с органическими кислотами: а) **1a**, б) **1б**, в) **1в**

Спектры ЯМР полученных комплексов титана с органическими кислотами **1б** и **1в** представлены на рис. 3. В комплексе титана **1a** лимонная кислота – симметричный лиганд с двумя энантиотропными группами CH_2COOH , поэтому они могут называться прохиральными. Эквивалентные энантиотропные протоны метиленовых групп в лимонной кислоте не могут быть адекватно отнесены, так как налагаются друг на друга и показывают сильное расщепление. Согласно аналогичным исследованиям ЯМР комплексов лимонной кислоты с сурьмой координация идет через боковые карбоксильные группы [20–24]. Однако наличие в спектре ^{13}C более чем одного сигналов третичного углерода и симметричных метиленовых сигналов говорит о наличии разных типов координации вокруг титана, различающихся, вероятнее всего, координарованием титана боковой и центральной карбоксильными группами.

В комплексе титана с фенилгликолевой кислотой **16** спектр ЯМР демонстрирует сложные сигналы, относящиеся к фенильным и бензильному протонам, что также указывает на различный тип координирования органического лиганда, причем эту разность нельзя отнести исключительно к рацемической смеси исходной миндальной кислоты. Скорее всего, имеет место таутомерная изомерия лиганда [25].

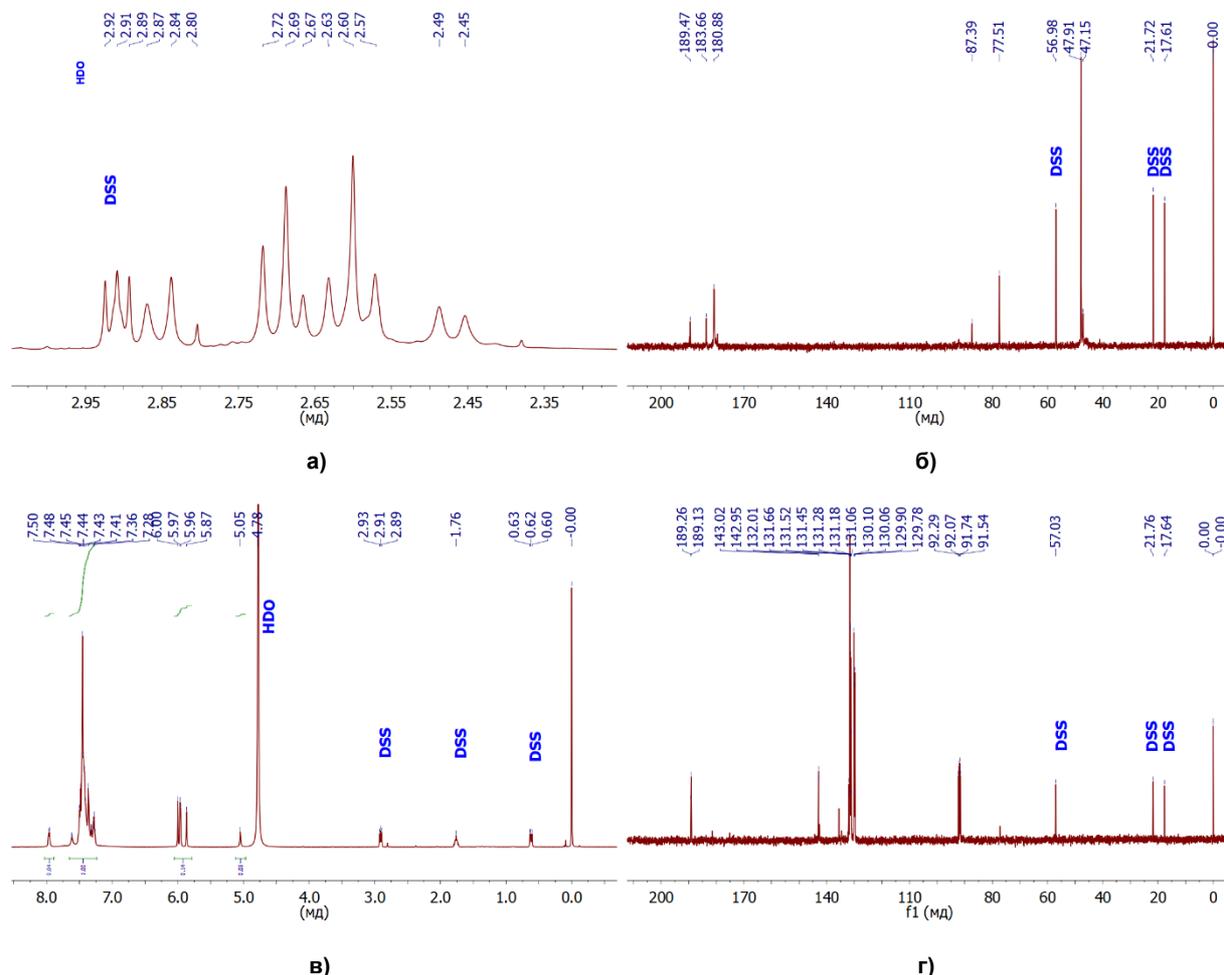


Рис. 3. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C молекулярных комплексов Ti с лимонной (а, б) и миндальными кислотами (в, г)

Адсорбция водорастворимых комплексов титана на нанокристаллическом TiO₂

Адсорбцию водорастворимых комплексов титана рис. 1(а–в) на нанокристаллическом диоксиде титана проводили при температуре 20 °С (293 К). По полученным экспериментальным данным были построены графики зависимости величины адсорбции от равновесной концентрации соответствующего комплекса титана в растворе после адсорбции (изотермы адсорбции). Адсорбцию водорастворимых комплексов титана (А, ммоль/г) на поверхности твердого сорбента (наночастицы TiO₂) рассчитывали по уравнению

$$A = \frac{V(C_0 - C_e)}{m}, \tag{1}$$

где А – равновесная адсорбция, ммоль/г; C₀ и C_e – концентрации соответствующего комплекса титана в растворе до адсорбции и после адсорбции, ммоль/л; V – объем раствора, взятый для адсорбции, л; m – навеска адсорбента, г.

Количественные исследования адсорбции водорастворимых комплексов титана на TiO₂ показывают поведение, подобное ленгмюровскому, с начальным поглощением, линейно пропорциональным концентрации, а затем при более высоких концентрациях адсорбтива адсорбция дости-

гает предела (рис. 4). Поэтому для обработки наших экспериментальных данных мы использовали модель Ленгмюра:

$$A = \frac{A_m K C_e}{1 + K C_e}, \quad (2)$$

где A_m – предельная сорбция или емкость монослоя, т. е. количество адсорбированного вещества, покрывающее поверхность адсорбента плотным монослоем, ммоль/г; K – константа адсорбционного равновесия; C_e – равновесная концентрация водорастворимого комплекса титана в растворе после сорбции, ммоль/л.

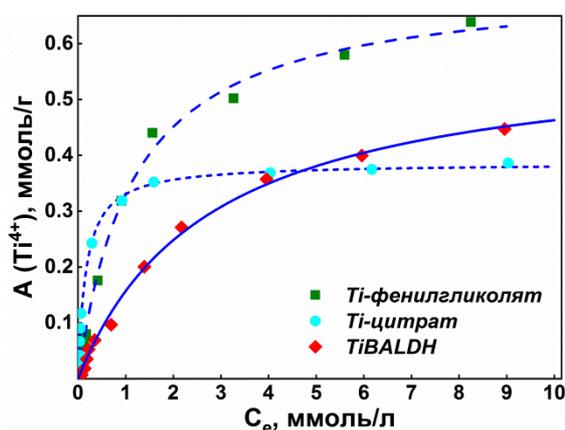


Рис. 4. Изотермы адсорбции водорастворимых комплексов титана: TiBALDH (1а); Ti-цитрат (1б); Ti-фенилгликолят (1в)

Для определения константы адсорбции мы использовали линейную форму уравнения Ленгмюра:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_m} + \frac{1}{A_m K C_e}. \quad (3)$$

При экстраполяции зависимости $1/C_e$ / $1/A$ по угловому коэффициенту $tg\alpha = A_m K$ прямой и отрезку, отсекаемому на оси ординат при $C_e = 0$, равному $1/A_m$, были вычислены константы адсорбции (K) и предельные адсорбционные емкости насыщенного адсорбента (A_m , мг/г).

Подстановкой вычисленных величин K в уравнение Вант-Гоффа (3) были рассчитаны свободные энергии Гиббса (ΔG^0 , кДж/моль):

$$\Delta G^0 = -RT \ln K,$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; T – температура, при которой проходил процесс адсорбции, К.

Параметры адсорбции (A_m , K и ΔG^0) водорастворимых комплексов титана на нанокристаллическом TiO_2 , рассчитанные по модели Ленгмюра, представлены в таблице.

Термодинамические параметры сорбции молекулярных комплексов титана на нанокристаллическом оксиде титана

Молекулярный комплекс титана	A_m , ммоль/г	K	ΔG^0 , кДж/моль
TiBALDH (1а)	0,43	0,5	1,7
Ti-цитрат (1б)	0,39	6,0	-4,4
Ti-фенилгликолят (1в)	0,72	0,9	0,4

Заключение

Сорбция комплексов титана с органическими кислотами на нанокристаллическом оксиде титана изучена в воде при комнатной температуре. Построение изотерм сорбции комплексов титана позволило вычислить константу сорбции, производную энергии Гиббса и предельную сорбцию.

Сравнение физико-химических параметров сорбции органических комплексов титана показало, что абсолютные значения энергии Гиббса сорбции комплексов являются довольно низкими. Положительное значение свободной энергии Гиббса сорбции лактата титана **1a** говорит о том что модель однослойной сорбции не подходит для описания процесса и имеет место полислойная сорбция. Показано также, что самым высоким сродством к TiO_2 и высоким коэффициентом распределения в области малых концентраций обладает комплекс с лимонной кислотой (рис. 2в). Наличие ароматической компоненты в органической кислоте увеличивает предельную концентрацию комплекса на поверхности сорбента почти в два раза.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Грант № 20-03-00904 А.

Литература/References

1. Diebold U. The Surface Science of Titanium Dioxide. *Surf. Sci. Rep.*, 2003, vol. 5–8 (48), pp. 53–229. DOI: 10.1016/S0167-5729(02)00100-0
2. Truong Q.D., Dien L.X., Vo D.-V.N., Le T.S. Controlled Synthesis of Titania Using Water-Soluble Titanium Complexes. *J. Solid State Chem.*, 2017, vol. 251, pp. 143–163. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.04.017
3. Kharkar D.P., Patel C.C. Peroxy Titanium Oxalate. *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1956, vol. 44, pp. 287–306. DOI: 10.1007/BF03046055
4. Collins J.M., Uppal R., Incarvito C.D., Valentine A.M. Titanium(IV) Citrate Speciation and Structure under Environmentally and Biologically Relevant Conditions. *Inorg. Chem.*, 2005, vol. 44, pp. 3431–3440. DOI: 10.1021/ic048158y
5. Rhine W.E., Hallock R.B., Davis W.M., Wong-Ng W. Synthesis and Crystal Structure of Barium Titanyl Oxalate, $\text{BaTi}(\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: a Molecular Precursor for Barium Titanate (BaTiO_3). *Chem. Mater.*, 1992, vol. 4, pp. 1208–1216. DOI: 10.1021/cm00024a019
6. Nolan N.T., Seery M.K., Pillai S.C. Spectroscopic Investigation of the Anatase-to-Rutile Transformation of Sol-Gel-Synthesized TiO_2 Photocatalysts. *J. Phys. Chem. C.*, 2009, vol. 36 (113), pp. 16151–16157. DOI: 10.1063/1.5082479
7. Pambudi A.B., Kurniawati R., Iryani A. Effect of Calcination Temperature in the Synthesis of Carbon Doped TiO_2 Without External Carbon Source. *AIP Conf. Proc.*, 2018, vol. 2049, pp. 1–5. DOI: 10.1063/1.5082479
8. Kinsinger N.M., Wong A., Li D., Villalobos F., Kisailus D. Nucleation and Crystal Growth of Nanocrystalline Anatase and Rutile Phase TiO_2 from a Water-Soluble Precursor. *Cryst. Growth Des.*, 2010, vol. 10, pp. 5254–5261. DOI: 10.1021/cg101105t
9. Zhou H., Sun S., Ding H. Surface Organic Modification of TiO_2 Powder and Relevant Characterization. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2017, vol. 2017, pp. 1–8. DOI: 10.1155/2017/9562612
10. Primet M., Pichat P., Mathieu M.V. Infrared Study of the Surface of Titanium Dioxides. I. Hydroxyl Groups. *J. of Phys. Chem.*, 1971, vol. 9 (75), pp. 1216–1220. DOI: 10.1021/j100679a007
11. Lewis K.E., Parfitt G.D. Infra-Red Study of the Surface of Rutile. *Trans. Farad. Soc.*, 1966, vol. 62, pp. 204–214. DOI: 10.1039/TF9666200204
12. Karkare M.M. Choice of Precursor not Affecting the Size of Anatase TiO_2 Nanoparticles but Affecting Morphology Under Broader View. *Int. Nano. Lett.*, 2014, vol. 4, pp. 1–8. DOI: 10.1007/s40089-014-0111-x
13. Hafizah N., Sopyan I. Nanosized TiO_2 Photocatalyst Powder via Sol-Gel Method: Effect of Hydrolysis Degree on Powder Properties. *Int. J. Photoenergy.*, 2009, pp. 1–8. DOI: 10.1155/2009/962783
14. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 2015, vol. 87, pp. 1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117
15. Praveen P., Viruthagiri G., Mugundan S., Shanmugam N. Sol-Gel Synthesis and Characterization of Pure and Manganese Doped TiO_2 Nanoparticles – A New NLO Active Material. *Spectrochim. Acta A.*, 2014, vol. 120, pp. 548–557. DOI: 10.1016/j.saa.2013.12.006
16. Bagheri S., Shameli K., Hamid S.B.A. Synthesis and Characterization of Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles Using Egg White Solution via Sol-Gel Method. *J. Chem.*, 2012, vol. 2013, pp. 1–5. DOI: 10.1155/2013/848205

17. Araghi M.E.A., Shaban N., Bahar M. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Barium Strontium Titanate Powder by a Modified Sol-Gel Processing. *Mater. Sci.*, 2016, vol. 34(1), pp. 63–68. DOI: 10.1515/msp-2016-0020
18. Devi R.S., Venkatesh R., Sivaraj R. Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles by Sol-Gel Technique. *IJRSET.*, 2014, vol. 3(8), pp. 15206–15211. DOI: 10.15680/IJRSET.2014.0308020
19. Kakihana M., Tada M., Shiro M. Structure and Stability of Water Soluble $(\text{NH}_4)_8[\text{Ti}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4(\text{O}_2)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Inorg. Chem.*, 2001, vol. 5, pp. 891–894. DOI: 10.1021/ic001098l
20. Guy A., Jones P., Hill S.J. Identification and Chromatographic Separation of Antimony Species with α -Hydroxy Acids. *Analyst.*, 1998, vol. 123, pp. 1513–1518. DOI: 10.1039/A708574E
21. Kakihana M., Tomita K., Petrykin V., Tada M., Sasaki S., Nakamura Y. Chelating of Titanium by Lactic Acid in the Water-Soluble Diammonium Tris(2-hydroxypropionato)titanate(IV). *Inorg. Chem.*, 2004, vol. 43, pp. 4546–4548. DOI: 10.1021/ic040031l
22. Tomita K., Petrykin V., Kobayashi M., Shiro M., Yoshimura M., Kakihana M. A Water-Soluble Titanium Complex for the Selective Synthesis of Nanocrystalline Brookite, Rutile, and Anatase by a Hydrothermal Method. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2006, vol. 45, pp. 2378–2381. DOI: 10.1002/anie.200503565
23. Tomita K., Kobayashi M., Petrykin V., Yin S., Sato T., Yoshimura M., Kakihana M. Hydrothermal Synthesis of TiO_2 Nanoparticles Using Novel Water-Soluble Titanium Complexes. *J. Mater. Sci.*, 2008, vol. 43, pp. 2217–2221. DOI: 10.1007/s10853-007-2113-9
24. Kobayashi M., Petrykin V., Kakihana M., Tomita K. Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of Whisker-Like Rutile-Type Titanium Dioxide. *J. Am. Ceram.*, 2009, vol. 92, pp. S21–S26. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02641.x
25. Chiang Y., Kresge A.J., Pruszyński P., Schepp N.P., Wirz J. The Enol of Mandelic Acid, Detection, Acidity in Aqueous Solution, and Estimation of the Keto-Enol Equilibrium Constant and Carbon Acidity of Mandelic Acid. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1990, vol. 29, pp. 792–794. DOI: 10.1002/anie.199007921

Гейнц Наталья Сергеевна – научный сотрудник кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. E-mail: geintsns@susu.ru

Воробьев Дмитрий Владимирович – инженер кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: vorobevdv@susu.ru

Корина Елена Александровна – кандидат химических наук (PhD), старший научный сотрудник научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: korinaea@susu.ru

Морозов Роман Сергеевич – кандидат химических наук, научный сотрудник научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: morozovrs@susu.ru

Авдин Вячеслав Викторович – доктор химических наук, доцент, декан химического факультета, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: avdinvv@susu.ru

Белозерова Анастасия Анатольевна – младший научный сотрудник, научная лаборатория перспективных функциональных неорганических материалов, Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина. 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19; Институт металлургии УРО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101. E-mail: aa_belozerova@mail.ru

Большаков Олег Игоревич – кандидат химических наук (PhD), старший научный сотрудник научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76; Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47. E-mail: bolshakovi@susu.ru

Поступила в редакцию 10 ноября 2020 г.

SORPTION OF TITANIUM COMPLEXES WITH ORGANIC ACIDS ON TITANIUM (IV) OXIDE

N.S. Heintz¹, geintsns@susu.ru

D.V. Vorobiev¹, vorobevdv@susu.ru

E.A. Korina¹, korinaea@susu.ru

R.S. Morozov¹, morozovrs@susu.ru

V.V. Avdin¹, avdinvv@susu.ru

A.A. Belozeroва^{2,3}, aa_belozeroва@mail.ru

O.I. Bol'shakov^{1,4}, bolshakovoi@susu.ru

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

² Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russian Federation

³ Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russian Federation

⁴ N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Nanocrystalline titanium dioxide, due to its efficiency, low cost, non-toxicity, photo- and thermal stability, is the most studied semiconductor oxide material that has found application in Grätzel solar cells, as a component of ceramic, composite, catalytic, and sorption materials. The effectiveness of nanocrystalline titanium dioxide is determined by many factors, many of which are controlled by the nanotechnology methods: particle size, crystallinity, phase composition, morphology, and surface composition. The problem for the researchers is to track, study, understand and, in the limit, turn each of these parameters into a manipulated control tool. In the present study we consider the sorption of three different organic complexes on a related phase, namely, titanium oxide in the form of nanoparticles. The sorption of complexes is considered as controlled growth of the oxide phase and can be used in the future as a method for surface modification. A method for the preparation of two complexes of titanium with organic acids is described, one of which is a complex with phenylglycolic acid, obtained for the first time. A comparison of physicochemical parameters of the sorption of organic titanium complexes has shown that the absolute values of Gibbs free energy of the complexes sorption are rather low. It has also been shown that the complex with citric acid has the highest affinity, while the presence of an aromatic component in an organic acid almost doubles the limiting concentration of the complex on the sorbent surface.

Keywords: titanium oxide, titanium peroxo complex, organic acids, adsorption, Gibbs free energy.

Received 10 November 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Сорбция комплексов титана с органическими кислотами на оксиде титана (IV) / Н.С. Гейнц, Д.В. Воробьев, Е.А. Корина и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 2. – С. 79–88. DOI: 10.14529/chem210208

FOR CITATION

Heintz N.S., Vorobiev D.V., Korina E.A., Morozov R.S., Avdin V.V., Belozeroва A.A., Bol'shakov O.I. Sorption of Titanium Complexes with Organic Acids on Titanium (IV) Oxide. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2021, vol. 13, no. 2, pp. 79–88. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210208