www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 66, 2, (2014), 141-145

Proszki TiO_2 z grupami aminowymi: synteza, charakterystyka oraz badanie porowatości

Agnieszka Iwan*, Agnieszka Hreniak, Marek Malinowski, Katarzyna Gryzło

Instytut Elektrotechniki Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego we Wrocławiu, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55/61, 50-369 Wrocław
*e-mail: a.iwan@iel.wroc.pl

Streszczenie

W celu otrzymania proszków TiO_2 modyfikowanych grupami aminowymi przeprowadzono syntezy, wprowadzając na etapie hydrolizy w różnej ilości prekursor TEAIP: $Ti(C_2H_4O)_3N(OCH(CH_3)_2)$. Otrzymano dwa proszki różniące się zawartością grup aminowych (TiO_2-13 i TiO_2-14). Dla otrzymanych proszków wykonano badania absorpcyjne w zakresie UV-Vis, badania porowatości oraz powierzchni właściwej. Dodatkowo dla proszków TiO_2 określono wielkość ziaren i wykonano pomiar potencjału elektrokinetycznego.

Słowa kluczowe: zol-żel, TiO_2, grupa aminowa, porowatość, UV-Vis, potencjał elektrokinetyczny

TiO_2 WITH AMINE GROUPS: SYNTHESIS, CHARACTERISTIC AND POROSITY

In this paper two TiO_2 powders with amine groups were prepared by the sol-gel technique, applying titanium(IV)(triethanolaminato)-isopropoxide (TEAIP) as a precursor. Two TiO_2 powders differing in the content of amine groups has been prepared (TiO_2-13 and TiO_2-14). Particle sizes of the TiO_2 powders were investigated by zeta potential. Influence of the amount of TEAIP on absorption in the UV-Vis range and porosity of TiO_2 powders was studied.

Keywords: Sol-gel, TiO_2, Amine group, Porosity, UV-Vis, Zeta potential

1. Wprowadzenie

Wśród materiałów tlenkowych bardzo duże zainteresowanie ze względu na swe właściwości wzbudza dwutlenek tytanu [1-5]. Wśród zalet TiO_2 można wyróżnić całkowity brak toksyczności, dobrą odporność na działanie środowiska biologicznego i chemicznego, wysoką fotostabilność oraz niską cenę [1-7]. W celu zmiany właściwości, prowadzone są również prace nad funkcjonalizacją powierzchniową TiO_2 grupami organicznymi [8-11]. Jako związek organiczny stosowano dietanoloaminę, trietyloaminę i mocznik [8], dodecyloaminę [9], N,N'-dialkylo-4,4'-bipirydinę [10], czy glikol polietylenowy [11].

Funkcjonalizacja powierzchniowa materiałów tlenkowych za pomocą związków organicznych umożliwia zmianę właściwości powierzchniowych materiałów tlenkowych poprzez zmianę ich hydrofilowości/hydrofobowości, co pozwala uzyskać powłoki ochronne i użytkowe mogące znaleźć zastosowanie, jako materiały antykorozyjne, samoczyszczące powłoki wyrobów drewnianych, metalowych czy polimerowych.

Trietanoloamino-izopropanolan tytanu(IV) (TEAIP) był zastosowany do modyfikacji właściwości HNb_3O_8 i $HTiNbO_5$, w celu otrzymania nowych nanokompozytów organiczno-nieorganicznych [12].

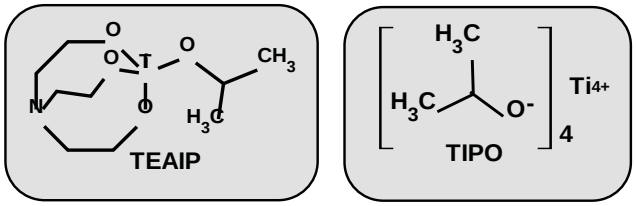
Przedmiotem niniejszych badań było określenie wpływu ilości użytego prekursora TEAIP na właściwości absorpcyjne, porowatość i potencjał elektrokinetyczny proszków TiO_2 z grupami aminowymi.

2. Materiały i metodyka badań

W celu otrzymania proszków TiO_2 modyfikowanych grupami aminowymi (TiO_2-13 i TiO_2-14) przeprowadzono syntezy wprowadzając na etapie hydrolizy dwa prekursory trietanoloamino-izopropanolan tytanu(IV) (*ang.* titanium(IV)(triethanolaminato)-isopropoxide, TEAIP) i izopropanolan tytanu(IV) (*ang.* titanium(IV)isopropoxide, TIPO, 2 ml). W przypadku proszku TiO_2-13 ilość wprowadzonego prekursora TEAIP była mniejsza (4 ml) w porównaniu z proszkiem TiO_2-14 (6 ml). Syntezę przeprowadzono w temperaturze pokojowej, mieszając składniki w roztworze alkoholu etylowego (21 ml) z wodą destylowaną (3,5 ml) na mieszadle magnetycznym przez 6 godzin. Następnie otrzymany materiał suszono w temperaturze pokojowej. Budowę zastosowanych prekursorów (Aldrich) przedstawiono na Rys. 1.

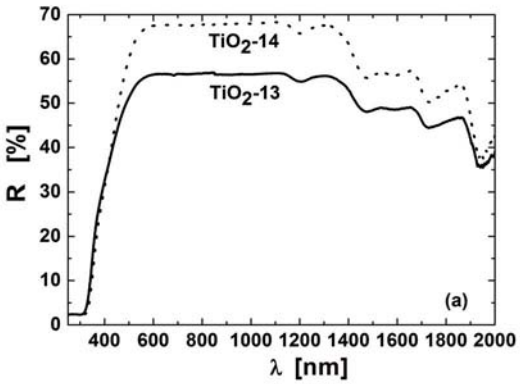
Zazwyczaj w procesie otrzymywania TiO_2 metodą zol-żel można wyróżnić cztery etapy procesu: hydrolizę prekursora np. TIPO (otrzymanie zolu), żelowanie, suszenie i densyfikację. W celu otrzymania proszków TiO_2 modyfikowanych grupami aminowymi w pracy, jako prekursor, użyto mieszaninę TIPO i TEAIP. Prekursor TEAIP, jak przedstawiono na

Rys. 1, zawierał w swej budowie chemicznej grupę aminową trzeciorzędową.

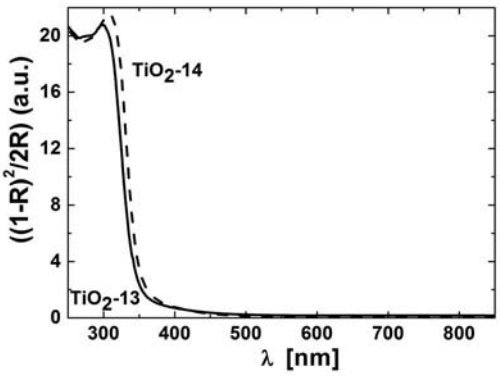


Rys. 1. Budowa prekursorów TEAIP i TIPO.
Fig. 1. Structure of TEAIP and TIPO precursors.

Pomiar porowatości i powierzchni właściwej wykonano za pomocą aparatu Micromeritics ASAP 2020. Widma absorpcyjne UV-Vis wykonano za pomocą spektrofotometru JASCO V 670 z przystawką odbiciową. Badania spektroskopowe w zakresie IR wykonano na spektrofotometrze FTIR Bruker IFS-88. Badania potencjału elektrokinetycznego oraz wielkości cząsteczek badanych próbek wykonano na analizatorze Zetasizer Nano ZS firmy Malvern Instruments.



a)

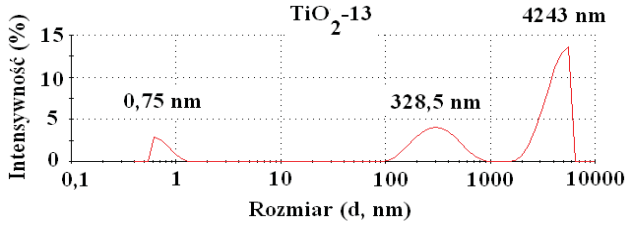


b)

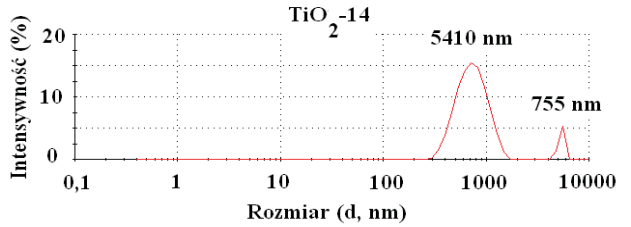
Rys. 2. Odbicie względne (a) oraz zależność funkcji Kubelka–Munka (b) od długości fali dla proszków TiO_2-13 i TiO_2-14.
Fig. 2. Relative reflection (a) and Kubelka-Munk function (b) vs. wave length for TiO_2-13 and TiO_2-14 powders.

3. Wyniki badań

Dla otrzymanych proszków TiO_2 z grupami aminowymi (TiO_2-13 i TiO_2-14) wykonano w celu potwierdzenia obecności grupy aminowej badania absorpcyjne w zakresie IR. Przeprowadzone badania IR wykazały (w odróżnieniu od proszku TiO_2 niemodyfikowanego) obecność silnego pasma przy częstotliwości 1083 cm^{-1}, odpowiadającego obecności grup aminowych.



a)



b)

Rys. 3. Rozkład wielkości cząsteczek w próbkach proszków: a) TiO_2-13 i b) TiO_2-14.
Fig. 3. Particle size distributions of studied powders: a) TiO_2-13 and b) TiO_2-14.

3.1. Badania UV-vis

Dla proszków TiO_2 wykonano widmo odbicia względnego w funkcji długości fali w zakresie od 250 nm do 2000 nm, jak przedstawiono na Rys. 2a.

Badane proszki TiO_2-13 i TiO_2-14 wykazują właściwości absorpcyjne poniżej 400 nm (zakres UV-Vis) i 1400 nm (NIR – bliska podczerwień). Różnica pomiędzy intensywnością poszczególnych próbek związana jest najprawdopodobniej z rozmiarami ziaren badanych proszków TiO_2-13 i TiO_2-14.

Dla otrzymanych proszków na Rys. 2b przedstawiono dodatkowo zależność od długości fali funkcji Kubelka-Munka:

$$\frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} = \frac{Ac}{s} \qquad (1)$$

gdzie:
R – odbicie,
k – współczynnik absorpcji,
s – współczynnik rozrzutu,
A – absorpcja [13-15].

W przypadku proszków TiO_2-13 i TiO_2-14, oszacowane wartości maksimum pasma absorpcji (λ_{max}) i optycznej przerwy energetycznej (Eg^{opt}), uzyskane z widma otrzymanego z funkcji Kubelka-Munka, wynosiły dla TiO_2-13 λ_{max} =

298 nm (Eg^{opt} = 3,56 eV), zaś dla TiO_2-14 λ_{max} = 308 nm (Eg^{opt} = 3,48 eV).

3.2. Pomiar wielkości ziaren i potencjału elektrokinetycznego

W celu pomiaru wielkości ziaren, proszki TiO_2 z grupami aminowymi zdyspergowano w wodzie destylowanej o temperaturze 25°C. Otrzymane wyniki badań przedstawiono na Rys. 3.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że mniejszą wielkość ziaren wykazuje proszek TiO_2-14, dla którego początkowa zawartość prekursora TEAIP była większa niż w przypadku TiO_2-13.

Dodatkowo w przypadku proszków TiO_2 z grupami organicznymi wykonano badania potencjału elektrokinetycznego (dzeta) w funkcji pH (dla pH = 4, 6, 8 i 10 w temperaturze 25°C). Wraz ze wzrostem pH obserwowano wzrost wartości potencjału dzta, np.: dla proszku TiO_2-13 od -23,7 mV do -34,1 mV, zaś dla próbki TiO_2-14 od -12,5 mV do -29,4 mV. Obserwowano wpływ ilości zastosowanego prekursora na wartość potencjału dzeta. Przy danym pH proszki TiO_2 z mniejszą zawartością TEAIP wykazywały wyższe bezwzględne wartości potencjału dzeta. Otrzymane wyniki badań przedstawiono w Tabeli 1.

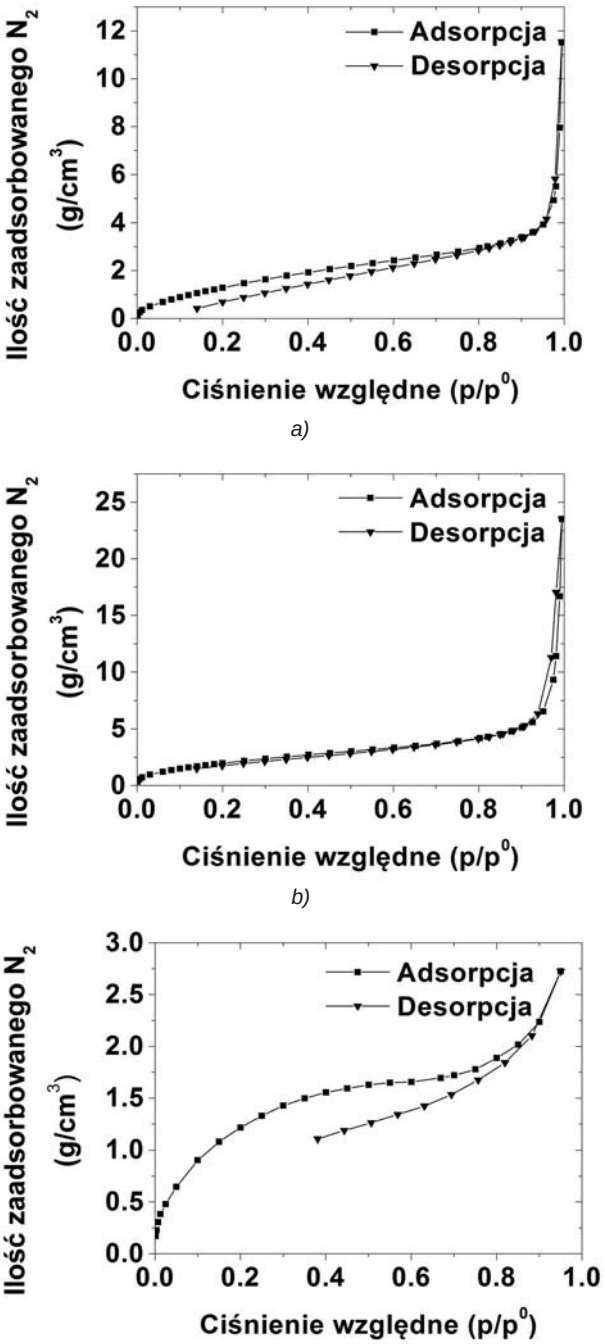
Tabela 1. Potencjał elektrokinetyczny dla proszków TiO_2-13 i TiO_2-14 przy różnym pH.
Table 1. Electrokinetic potential of TiO_2-13 and TiO_2-14 powers as a function of pH.

Próbka	Potencjał elektrokinetyczny [mV]			
	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10
TiO_2-13	-23,7	-21,7	-35,3	-34,1
TiO_2-14	-12,5	-20,4	-29,7	-29,4

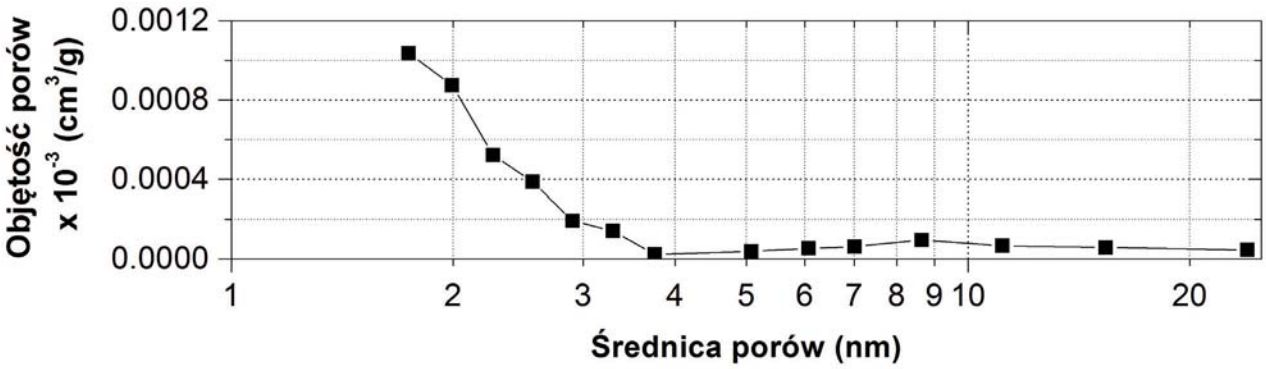
Wiadomym jest, iż pomiary potencjału elektrokinetycznego szeroko stosuje się do charakteryzowania elektrostatycznego oddziaływania w układach dyspersyjnych. Jeżeli cząstki w zawiesinie mają duży ujemny albo duży dodatni potencjał dzeta będą odpychać się i nie będą miały skłonności do flokulacji. Jeżeli natomiast cząstki mają niski potencjał dzeta, wówczas będą się do siebie przyciągać (zbliżać) i flokulować. Ogólna linia podziału pomiędzy stabilnymi i niestabilnymi zawiesinami przebiega dla potencjału +30 mV albo –30 mV. Cząstki o bezwzględnej wartości potencjału dzeta większej niż 30 mV uznawane są za stabilne. W naszym przypadku najbardziej stabilne wydają się być cząstki przy pH = 8 i 10. Najważniejszym czynnikiem wpływającym na potencjał dzeta jest pH. Wartość potencjału dzeta bez podania pH jest liczbą pozbawioną znaczenia.

3.3. Pomiar powierzchni właściwej i porowatości

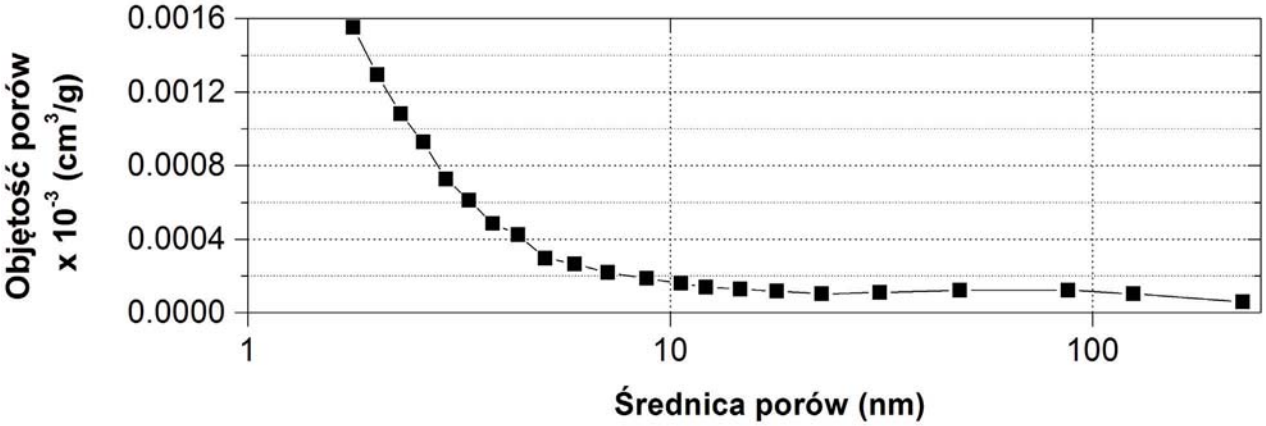
Proces przygotowania i pomiaru powierzchni właściwej i porowatości był różny dla dwóch badanych proszków TiO_2. W czasie wielogodzinnego procesu odgazowania TiO_2-14 obserwowano zmianę koloru proszku. Procedurę tę wykonano w czterech etapach czas/temperatura: 8 h/120°C, 4 h/100°C, 4 h/105°C, 8 h/150°C). Długie odgazowywanie było konieczne ze względu na znaczne „zanieczyszczenie" próbki TiO_2-14 spowodowane najprawdopodobniej rozkładem grup organicznych badanego proszku (najprawdopodobniej spowodowanego większą ilością grup aminowych w próbce), który w warunkach wysokiej próżni zachowuje się inaczej niż w warunkach standardowych lub w podwyższonej temperaturze i pod ciśnieniem atmosferycznym. Proszek TiO_2-14 adsorbuje gaz zgodnie z izotermą typu II



Rys. 4. Izoterma adsorpcji typu II dla TiO_2-14 (a), TiO_2-13 (b) oraz zmiana izotermy adsorpcji próbki TiO_2-14 w skutek wielokrotnego odgazowywania (c).
Fig. 4. Adsorption isotherm of type II for TiO_2-14 (a), TiO_2-13 (b), and TiO_2-14 after repeated degassing (c).



a)



b)

Rys. 5. Objętość porów próbki TiO_2-14 (a) i TiO_2-13 (b) w zależności od ich rozmiaru.
Fig. 5. Pore size distributions of powders: a) TiO_2-14 and b) TiO_2-13.

(Rys. 4a). Jest to typowa izoterma odpowiadająca materiałom charakteryzującym się niewielką powierzchnią właściwą. Zgodnie z teorią Brunauera, Emmetta i Tellera (BET), powierzchnia właściwa proszku TiO_2-14 wynosiła 4,9 m^2/g, natomiast łączna powierzchnia właściwa porów w zakresie rozmiarów od 1,7 nm do 300 nm (zgodnie z teorią Baretta, Joynera i Halendy – BJH) - 2,23 m^2/g (ich objętość w tym samym zakresie wynosi 0,0028 m^3/g, natomiast średni rozmiar porów 5,02 nm). Dane te, w sposób pośredni, również potwierdzają zajęcie centrów aktywnych, co uniemożliwia efektywny pomiar powierzchni. Wykonując pomiary kilkukrotnie na tej samej próbce TiO_2-14, obserwowano zmianę izotermy adsorpcji (Rys. 4c), która zaczyna się upodabniać do kształtu izoterm typowych dla materiałów mikroporowatych. Jest to bezpośredni dowód na to, że długie odgazowywanie proszku TiO_2-14 prowadzi do „oczyszczenia" proszku poprzez częściowy rozkład grup organicznych obecnych w TiO_2-14. Na Rys. 5a pokazano rozkład wielkości porów w proszku TiO_2-14.

W przeciwieństwie do TiO_2-14, próbka TiO_2-13 bardzo łatwo się odgazowała. Izoterma adsorpcji typu II wskazuje (Rys. 4b), że materiał ten nie ma struktury mikroporowatej, co potwierdza również mała wartość powierzchni aktywnej (8,06 m^2/g). Świadczy to o stabilności proszku TiO_2-13, który nie ulega rozkładowi pod wpływem temperatury do 105°C w wysokiej próżni. Na Rys. 5b pokazano rozkład objętości porów w proszku TiO_2-13.

W Tabeli 2 przedstawiono sumarycznie wyniki badań adsorpcyjnych dla obu proszków. W wynikach nie uwzględniono rezultatów podawanych przez teorię t-Plot, z uwagi na to, że oba proszki nie zawierały mikroporów.

Na podstawie otrzymanych wyników opartych na teorii BJH stwierdzono, że średni rozmiar porów (*d*) w przypadku proszku TiO_2-13 jest ponad cztery razy większy niż w proszku TiO_2-14. (znaczne różnice potwierdzają również rozkłady wielkości porów – Rys. 5). Wpływ na obserwowaną zależność może mieć wspomniany fakt "oczyszczenia" próbki TiO_2-14 przez wygrzewanie, co doprowadziło do uwolnienia pewnej części centrów aktywnych, rozlokowanych w niewielkich porach.

Tabela 2. Wyniki pomiarów adsorpcyjnych proszków TiO_2-13 i TiO_2-14.
Table 2. The results of adsorption measurements for TiO_2-13 and TiO_2-14.

Próbka	BET	BJH		
	S [m^2/g]	A [m^2/g]	V [m^3/g]	d [nm]
TiO_2-14	4,9	2,23	0,0028	5,02
TiO_2-13	8,06	6,13	0,035	22,6

4. Podsumowanie

Otrzymano, poprzez zastosowanie metody zol-żel, dwa proszki TiO_2 różniące się zawartością grup aminowych. Zwiększenie ilości prekursora TEAIP podczas syntezy

proszków TiO_2 powoduje zmniejszenie optycznej przerwy energetycznej, oraz 10 nm batochromowe przesunięcie maksimum pasma absorpcji. Otrzymane proszki TiO_2 były najbardziej stabilne przy pH = 8 i 10, aczkolwiek obserwowano wpływ ilości użytego prekursora na wartość potencjału elektrokinetycznego proszków TiO_2, modyfikowanych grupami aminowymi. Bardziej stabilny był proszek TiO_2-13, zawierający mniejszą ilość TEAIP, w przypadku którego wartość potencjału dzeta przy pH 8 wynosiła około 35 mV. Ilość użytego prekursora TEAIP wpłynęła również na porowatość i wielkość powierzchni właściwej proszków TiO_2 z grupami aminowymi. Średni rozmiar porów w przypadku proszku TiO_2-13 wynosił 22,6 nm, zaś dla TiO_2-14 d = 5,02 nm. Proszek TiO_2-13 w przeciwieństwie do TiO_2-14 był stabilny i nie ulegał rozkładowi pod wpływem temperatury do 105°C w wysokiej próżni.

Podziękowania

Badania sfinansowane zostały ze środków Wrocławskiego Centrum Badań EIT+ w ramach realizacji projektu „Wykorzystanie nanotechnologii w nowoczesnych materiałach" – NanoMat (POIG.01.01.02-02-002/08), finansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego (Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka, Poddziałanie 1.1.2).

Podziękowania dla p. M. Palewicza za wykonanie badań UV-vis.

Literatura

[1] Shan, A. Y., Ghazi, T. I. M., Rashid, S. A.: Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review, Applied Catalysis A: General, 389, (2010), 1-8.

[2] Radecka, M., Jasiński, M., Klich-Kafel, J., Rękas, M., Łysoń, B, Czapla, A., Lubecka, M., Sokołowski, M., Zakrzewska, K., Heel, A., Graule, T. J.: TiO_2-based nanopowders for gas sensors, *Materiały Ceramiczne*, 62, 4, (2010), 545-549.

[3] Wyrwa, J., Rękas, M.: Fotokatalityczna degradacji błękitu metylenowego przy użyciu nanokrystalicznego TiO_2, *Materiały Ceramiczne*, 63, 3, (2011), 524-527.

[4] Tomaszewski, H., Jach, K.: Wpływ warunków osadzania cienkich warstw dwutlenku tytanu metodą magnetronowego rozpylania jonowego na ich właściwości katalityczne, hydrożelne i bakteriobójcze, *Materiały Ceramiczne*, 64, 1, (2012), 11-21.

[5] Nocuń, M., Kwaśny, S.: Otrzymywanie i charakterystyka struktury nanorurek TiO_2, *Materiały Ceramiczne*, 64, 2, (2012), 209-213.

[6] Fujishima, A., Rao, T. N., Tryk, D. A.: Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev*., 1, (2000), 1-21.

[7] Bak, T., Nowotny, J., Rekas, M., Sorrell, C. C.: Photo-Electrochemical Hydrogen Generation from Water Using Solar Energy. Materials-Related Aspects, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27, (2002), 991-1022.

[8] Ananpattarachaia, J., Kajitvichyanukulb, P., Seraphin, S.: Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO_2 prepared from different nitrogen dopants, *J. Hazard. Mater*., 168, (2009), 253-261.

[9] Pan, J. H., Cai, Z., Yu, Y. Zhao, X. S.: Controllable synthesis of mesoporous F–TiO_2 spheres for effective photocatalysis, *J. Mater. Chem.,* 21, (2011), 11430-11438.

[10] Ranjit, T. K., Joselevich, E., Willner, I.: Enhanced photocatalitic degradation of π-donor organic compounds by N,N'-dialkyl-4,4'-bipyridinium-modified TiO_2 particles, *J. Photochem. Photobiology A: Chemistry*, 99, (1996), 185-189.

[11] Su, W., Wei, S. S., Hu, S. Q., Tang, J. X.: Preparation of TiO_2/Ag colloids with ultraviolet resistance and antibacterial property using short chain polyethylene glycol, *J. Hazard. Mater*., 172, (2009), 716-720.

[12] Guo, X-J., Hou, W-H., Fan, Y-N., Ding, W-P.: Intercalation behaviors of chiral titanium(IV) (triethanolaminato)-isopropoxide ($Ti(C_2H_4O)_3N(OCH(CH_3)_2)$) in protonated lamellar metal oxides and characterization of the intercalated resultants, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem*., 73, (2012), 211-218.

[13] Vijay, M., Selvarajan, V., Sreekumar, K. P., Jiaguo, Y., Shengwei, L., Ananthapadmanabhan, P. V.: Characterization and visible light photocatalytic properties of nanocrystalline TiO_2 synthesized by reactive plasma processing, *Solar Energy Mater, Solar Cells*, 93, (2009), 1540-1549.

[14] Hang, W.-C., Chen., Y.-C., Chu., H., Tseng., T.-K.: Synthesis and characterization of TiO_2 and Fe/TiO_2 nanoparticles and their performance for photocatalytic degradation of 1,2-dichloroethane, *Appl. Surf. Sci*., 255, (2008), 2205-2213.

[15] Yanqin, W., Humin, C., Yanzhong, H., Jiming, M., Weihua, L., Shengmin, C.: Preparation, characterization and photoelectrochemical behaviors of Fe(III)-doped TiO_2 nanoparticles, *J. Mat. Sci*., 34 (1999), 3721-3729.

♦

`Otrzymano 11 grudnia 2013, zaakceptowano 23 kwietnia 2014