

Іван Миронюк¹, Ігор Микитин¹, Ганна Васильєва²

Структурно-морфологічні та адсорбційні властивості діоксиду титану, допованого Фтором

¹Кафедра хімії, Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника, м. Івано-Франківськ, Україна, myrif555@gmail.com

²Відділ радіаційної безпеки, Ужгородський національний університет, м. Ужгород, Україна, h.v.vasylyeva@hotmail.com

Дана робота присвячена синтезу та дослідженню структурно-морфологічних та адсорбційних властивостей діоксиду титану допованого Фтором. Методом золь-гель синтезу були синтезовані зразки TiO_2 із 2, 4 та 8 масовими відсотками Фтору, які позначені 2F- TiO_2 , 4F- TiO_2 та 8F- TiO_2 . Для одержання цих зразків у водний розчин титанового аквакомплексу $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$ із $\text{pH} \sim 0.5 \div 1.5$ вводили відповідну кількість NaF. Було проведено X-променеву дифрактометрію, ІЧ-спектроскопію, вимірювання питомої площі поверхні та точки нульового заряду синтезованих адсорбентів. Також дано опис структуроутворюючого процесу. Досліджено адсорбційну здатність зразків 2F- TiO_2 , 4F- TiO_2 та 8F- TiO_2 щодо катіонів стронцію. Проведено вимірювання кінетики адсорбції, рівноважної адсорбції а також впливу на даний процес кислотності розчину. Виявлено, що найбільшою адсорбційною здатністю щодо катіонів стронцію володіє адсорбент 8F- TiO_2 . У роботі зроблено висновок, що в міру зростання масової долі атомів Фтору в TiO_2 чисельність кислотних адсорбційних центрів $\equiv \text{TiOH}^{\delta+}$ збільшується. В порівнянні з базовим зразком а- TiO_2 чисельність адсорбційних центрів у зразку 8F- TiO_2 зростає в 3.5 рази.

Ключові слова: адсорбція, золь-гель синтез, діоксид титану, питома поверхня, $\text{pH}_{\text{тнз}}$, стронцій.

Плано до редакції 16.01.2025; прийнято до друку 16.05.2025.

Вступ

Світовою науковою спільнотою широко досліджуються нові способи, методи та речовини, які можуть бути використані для адсорбційного вилучення йонів важких металів і радіонуклідів із водних розчинів. Актуальність досліджень адсорбції і створення нових адсорбентів диктується не тільки проблемами збереження чистоти довкілля, а також необхідністю розвитку відновлювальних технологій. Наприклад, стронцій (Sr^{2+}) відіграє життєво-важливу роль у ракетному паливі, та сучасних засобах зв'язку 5G [1]. Sr^{2+} отримують в основному з твердих стронцієвих руд, але ціна на продукцію Sr^{2+} продовжує зростати при їх виснаженні. Варто зазначити, що в солоних озерних розсолах і нафтопромисловій воді є велика кількість ресурсів, що містять стронцій у розчиненій формі, тобто у

формі катіону Sr^{2+} [2]. Нафтопромислова вода, як побічний продукт видобутку нафти і газу, характеризується низькою мінералізацією (близько $5 \sim 300 \text{ г} \cdot \text{L}^{-1}$) і концентрацією Sr^{2+} близько $> 100 \text{ г} \cdot \text{L}^{-1}$. Як ресурс стронцію нового типу, нафтопромислова вода поки що не експлуатується через неоднорідний склад матриці та відсутність економічно ефективних технологій видобутку Sr^{2+} [2]. Тому пошук ефективних адсорбентів щодо катіонів стронцію триває. Як зазначають автори [7, 8, 9] вилучення стронцію, із водних розчинів є надзвичайно актуальним з точки зору екології, промисловості та економіки, а також з точки зору фундаментальних досліджень.

Ефективними при вирішенні цього наукового завдання є адсорбенти, на основі неограничених речовин та їх композитів [10]. Адсорбенти такі як пірогенний кремнезем [11], синтетичні цеоліти [12],

МОФи, титанати та адсорбенти на основі окисненого графену широко досліджуються науковою спільнотою [13-15]. Високу спорідненість до катіонів важких металів виявляють також фосфати цирконію (IV) і титану (IV) [1, 16, 17].

За такими ознаками, як адсорбційна ємність, стійкість до дії агресивних середовищ, здатність відновлювати свою активність, собівартість, діоксид титану визнаний найбільш перспективним адсорбентом [19-24].

Ефективні адсорбенти для зв'язування катіонів Sr^{2+} або інших катіонів важких металів створили автори [19-21]. Підвищити адсорбційну спроможність мезопористого TiO_2 , синтезованого золь-гель методом вдалося шляхом хімічного прищеплення до поверхні оксидного матеріалу оксиген-вмісних аніонів PO_4^{3-} , CO_3^{2-} або AsO_4^{3-} . Значно вища електровід'ємність Р (2.1), С (2.5) і Аs (2.0) в порівнянні з Тi (1.5) сприяє тому, що в околі вкорінених у структуру поверхневого шару групвань $=\text{Ti}(\text{O}_2\text{POOH})$, $=\text{Ti}(\text{O}_2\text{CO})$ або $=\text{Ti}(\text{O}_2\text{AsOOH})$, внаслідок індуктивного впливу на розподіл електронної густини в містках $=\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}=$, збільшується кількість активних центрів. Так при вкоріненні 4 арсенатних групвань $=\text{Ti}(\text{O}_2\text{AsOOH})$ на ділянці площею 10 nm^2 чисельність кислотних центрів $\text{TiOH}^{\delta+}$ зростає з 36 до 90 одиниць. Модифікований у такий спосіб мезопористий TiO_2 адсорбує $262.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ катіонів Sr^{2+} [20]. В останній час для одержання адсорбентів на основі анатазної модифікації TiO_2 використовують, як прекурсор, розчин титановмісного аквакомплексу $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$ [25]. Його переваги, в порівнянні з TiCl_4 , TiCl_3 , алкоксидами титану або іншими прекурсорами, полягають у тому, що він дозволяє отримувати TiO_2 з високою питомою поверхнею і відтворюваними фізико-хімічними властивостями.

У даній роботі ми ставили мету дослідити структурно-морфологічні властивості частинок TiO_2 та їх адсорбційну спроможність щодо катіонів Sr^{2+} одержаних золь-гель методом при використанні як прекурсора титанового аквакомплексу $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$ і модифікуючого компонента NaF . Вкорінення аніонів F^- у структуру поверхневого шару частинок TiO_2 , внаслідок великої електровід'ємності F (4.0), повинно підвищити адсорбційну активність оксидного матеріалу.

I. Методики експериментальних досліджень

1.1. Одержання дослідних зразків

Для з'ясування впливу допуючих аніонів Фтору на структурно-морфологічні та адсорбційні властивості діоксиду титану синтезували дослідні зразки TiO_2 , що містили 2; 4 і 8 мас.%. Фтору. Для одержання цих зразків у розчин титанового аквакомплексу $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$ із рН $\sim 0.5 \div 1.5$ вводили відповідну кількість NaF .

Суміші нагрівали за температури 60°C впродовж 60 хвилин. За цих умов в об'ємі реакційного середовища утворювалися дрібні частинки TiO_2 , що вміщують у своїй структурі атоми F. Дисперсію

розкислювали до рН $\sim 6,0 \div 6,8$ розчином NaOH . Після цього синтезовані частинки вилучали вакуум-фільтром, їх відмивали від йонів Na^+ і Cl^- дистильованою водою і висушували за температури 150°C . Дослідні зразки із вмістом 2, 4 і 8 wt.% Фтору в тексті позначаються відповідно 2F-TiO_2 ; 4F-TiO_2 і 8F-TiO_2 , а базовий зразок без допанта – a-TiO_2 .

1.2. Дослідження характеристик зразків діоксиду титану

1.2.1. X-променева дифрактометрія (XRD)

Фазовий склад базового a-TiO_2 та зразків допованих фтором досліджували з використанням дифрактометра STOE STADIP у випромінюванні мідного аноду. Фокусування променів здійснювалось за схемою Брега-Брентано. Рітвелдівський аналіз записаних дифрактограм виконувався з використанням програмного забезпечення SHELXL-97 [26, 27].

1.2.2. Дослідження морфологічного стану зразків

Дослідження площі поверхні зразків і їх розміру пор здійснювали за ізотермами низькотемпературної адсорбції-десорбції молекул N_2 . Для цієї мети використовували сорбометр Quantachrome Autosorb (Nova 2200e) Surface Area and Pore Size Analyzer. Перед вимірюванням дослідні зразки прожарювали в вакуумі за температури 180°C впродовж 24 годин. Площу поверхні зразків розраховували за теорією БЕТ (Брунауера-Еммета-Теллера). Розмір пор оцінювали за допомогою теорії функціоналу густини (DFT).

1.2.3. Інфрачервона спектроскопія

Для якісного і кількісного аналізу зразків використовували ІЧ-спектроскопію, за допомогою якої можна оцінити будову та фазовий склад досліджуваних зразків. ІЧ-спектри дослідних зразків були одержані на приладі spectrophotometer SPECORD M80. Для запису спектру наважку зразка (4 мг) змішували з KBr у співвідношенні 1:100, подрібнювали в вібраційному млині 10 хвилин. Із одержаної суміші пресуванням формували прозору пластинку розміром $20 \times 5 \text{ mm}^2$.

1.2.4. Визначення точки нульового заряду поверхні фторованих зразків (рН pzc)

Визначення рН точки нульового заряду поверхні a-TiO_2 та зразків TiO_2 допованих атомами Фтору проводили методом дрейфу водневого показника середовища, як описано у роботах [19-21].

1.3. Дослідження адсорбційної здатності зразків TiO_2 , допованих Фтором

Адсорбційні дослідження проводили в статичних умовах, методом окремих наважок. Досліджували кінетику адсорбції, рівноважну адсорбцію і залежність величини адсорбції від рН. Співвідношення розчин стронцій хлориду: адсорбент (L:S) було 100. При дослідженні залежності величини адсорбції від кислотності розчину співвідношення L:S було рівне 200. Початкову і рівноважну концентрацію катіонів стронцію визначали прямим

комплексометричним титруванням з індикатором Еріохром Чорний Т [28]. Величину адсорбції розраховували за формулою (1):

$$q_e = \frac{[(C_0 - C_e)V]}{m} \quad (1)$$

Де q_e – величина адсорбції, мг/г; C_0 та C_e – початкова та рівноважна концентрація мг/літр; V – об'єм розчину, літри; m – маса адсорбенту, г.

До одержаних експериментальних результатів нерівноважної адсорбції були застосовані чотири найбільш поширені кінетичні моделі: Еловича, дифузійна модель; а також моделі кінетики адсорбції, що базуються на рівняннях псевдо-першого та псевдо-другого порядку [29]. Рівноважна адсорбція катіонів важких металів була проаналізована за допомогою теорій Ленгмюра (рівняння (2)) та Френдліха (3), відповідні рівняння наведені нижче:

$$q_e = \frac{q_{max} K C_e}{1 + K C_e} \quad (2),$$

тут q_e – кількість адсорбату, вилучена в стані рівноваги мг·г⁻¹; q_{max} – величина максимальної адсорбції (параметр рівняння Ленгмюра), що відповідає величині адсорбції при заповненні моношару, мг·г⁻¹; K_L – константа Ленгмюра, (L·мг⁻¹) величина, обернена до рівноважної концентрації адсорбату при адсорбції, рівній $\frac{1}{2} q_{max}$; C_e – рівноважна концентрація адсорбату в розчині, мг·L⁻¹.

$$q_e = K_f C_e^n \quad (3),$$

де, K_f – константа Френдліха, ($\frac{mg/g}{(\frac{mg}{L})^n}$); n – параметр адсорбції, який характеризує інтенсивність даного процесу.

II. Результати та їх обговорення

2.1. Фазовий склад зразків

X – променеві дифрактограми дослідних зразків 2F-TiO₂, 4F-TiO₂ і 8F-TiO₂, а також а-TiO₂ показані на Рис. 1. Фазовий склад цих зразків та їх структурні характеристики приведені в таблиці 1. Базовий зразок а-TiO₂ однофазний. Кристалічна структура цієї фази – анатаз (просторова група I4₁/amd). Присутність у структурі оксидного матеріалу 2% і 4% F сприяє тому, що крім анатазу в дослідних зразках утворюється відповідно (5-7)% і (4-6)% брукіту (просторова група

становить 100%. Характерно, що при зростанні вмісту F в TiO₂ не простежується пропорційне зростання або зменшення параметрів комірки анатазу. Це вказує на те, що групування TiF є локалізовані в основному на поверхні частинок оксидного матеріалу.

Розміри доменів когерентного розсіювання (ДКР) (в першому наближенні відповідають розмірам зерен кристалітів), визначені по рефлексу (101) тетрагональної ґратки анатазу, в зразку а-TiO₂ становлять 4-5 нм і є меншими в порівнянні з розмірами доменів (5-6 нм) у допованих зразках.

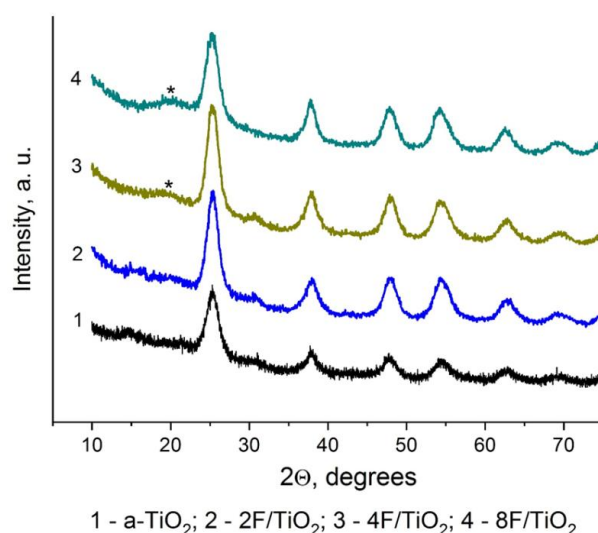


Рис. 1. X – променеві дифрактограми дослідних зразків (1) а-TiO₂ (2) 2F-TiO₂; (3) 4F-TiO₂ і (4) 8F-TiO₂.

2.2. Морфологічний стан зразків

Ізотерми адсорбції (десорбції) молекул N₂ базовим та фторвмісними зразками діоксиду титану показані на рис.2. Розраховані за цими ізотермами параметри їх пористої структури приведені в таблиці 2, а залежності розподілу об'єму пор за їх розміром наведені на рис.3. Бачимо, що присутність атомів F в структурі оксидного матеріалу суттєво впливає на його морфологічний стан. В допованих зразках у порівнянні з базовим зразком а-TiO₂ менш розвинена питома поверхня S. Для зразка 8F-TiO₂, вона становить 125 м²·г⁻¹, і в 1.9 рази поступається за величиною питомій поверхні а-TiO₂. Характерно, що в фторвмісних зразках відсутні мікропори, а об'єм мезопор V_{meso} в зразках 2F-TiO₂ і 4F-TiO₂ становить відповідно 0.136 см³·г⁻¹ і 0.148 см³·г⁻¹, що є величинами меншими за об'єм мезопор базового зразка.

Таблиця 1.

Фазовий склад та структурні характеристики одержаних зразків

Зразок	Анатаз					Брукіт			
	Content, %	a, Å	c, Å	Ti-O (axial), Å	Ti-O (plane), Å	Content, %	a, Å	b, Å	c, Å
a-TiO ₂	100	3.7955	9.4982	1.9766	1.9390				
2F-TiO ₂	93±2	3.7946	9.4802	1.9728	1.9384	5-7	9.124	5.417	5.238
4F-TiO ₂	95±2	3.7971	9.4954	1.9760	1.9398	4-6	9.0771	5.3657	5.238
8F-TiO ₂	100	3.7920	9.4849	1.9738	1.9372				

Pbca). При 8% F в TiO₂ вміст анатазної фази в зразку

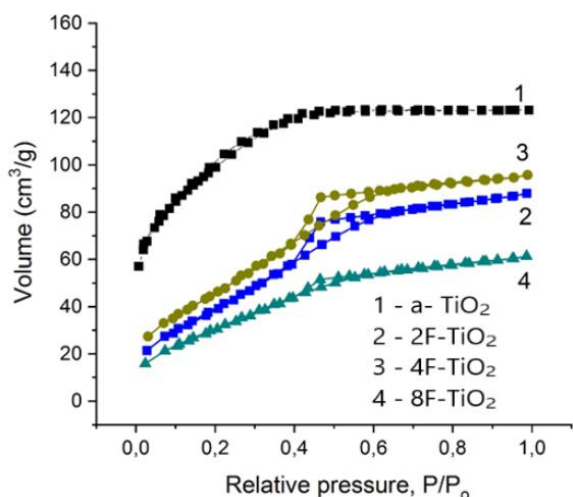


Рис. 2. Ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції молекул нітрогену дослідженими зразками TiO_2 .

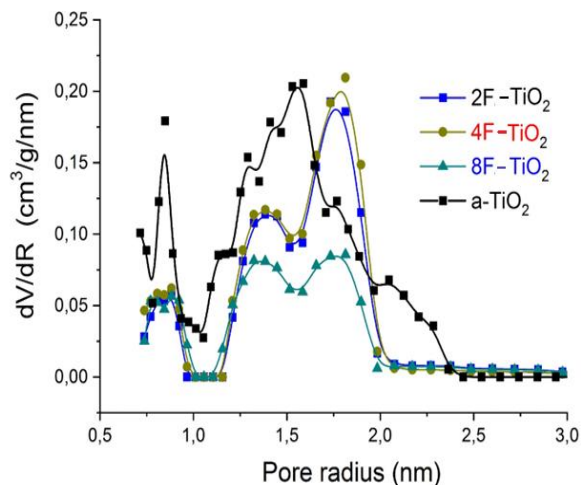


Рис. 3. Розподіл пор за розміром початкового a-TiO_2 і зразків TiO_2 допованих Фтором.

Таблиця 2.

Морфологічні характеристики не допованих і допованих F зразків TiO_2

Зразок	$S, \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{micro}}, \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{meso}}, \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V, \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}}, \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{meso}}, \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
a- TiO_2	239	100	139	0,152	0,054	0,098
2F- TiO_2	163	-	163	0,136	-	0,136
4F- TiO_2	186	-	186	0,148	-	0,148
8F- TiO_2	125	-	125	0,095	-	0,095

2.3. ІЧ – спектри зразків

ІЧ – спектри фторвмісних зразків діоксиду титану і базового зразка a-TiO_2 приведені на рис. 4. У спектрі базового зразка анатазна фаза проявляється смугами поглинання вироджених коливань Eu октаєдрів TiO_6 при 475 cm^{-1} і 604 cm^{-1} . Симетричним коливанням атомів моти Au в містках Ti-O-Ti анатазу належать смуги $320\text{-}360 \text{ cm}^{-1}$ і 745 cm^{-1} [30]. Смуги при 490 cm^{-1} і 562 cm^{-1} в спектрах зразків 2F- TiO_2 і 4F- TiO_2 ми приписуємо виродженим коливанням октаєдрів брукітної фази. Хоча за даними X-променевої дифрактометрії дослідний зразок 8F- TiO_2 є однофазним і має анатазну структуру, однак в його ІЧ-спектрі, крім смуги вироджених коливань октаєдрів анатазу 475 cm^{-1} , чітко реєструється смуга 427 cm^{-1} , яка належить виродженим коливанням октаєдрів рутильної фази [20].

Вірогідно, що фаза рутилу в даному зразку є кристалічно не досконалою, оскільки містить лише структурні мотиви цієї фази, які не можуть проявлятися на дифрактограмах.

Смуга при 890 cm^{-1} в спектрах зразків із вмістом 2% і 4% атомів F належить адсорбованим аніонам CO_3^{2-} [19-21].

У спектрі зразка з 8% F в TiO_2 смуги при 1070 cm^{-1} , 1391 cm^{-1} зумовлені утворенням груп $\equiv\text{TiOSO}_3\text{H}$ [31] на поверхні кристалічно не впорядкованої фази рутилу. Скоріше всього ці групування виникають на стадії формування зародків твердої фази і спричинюють утворення структурних мотивів рутилу.

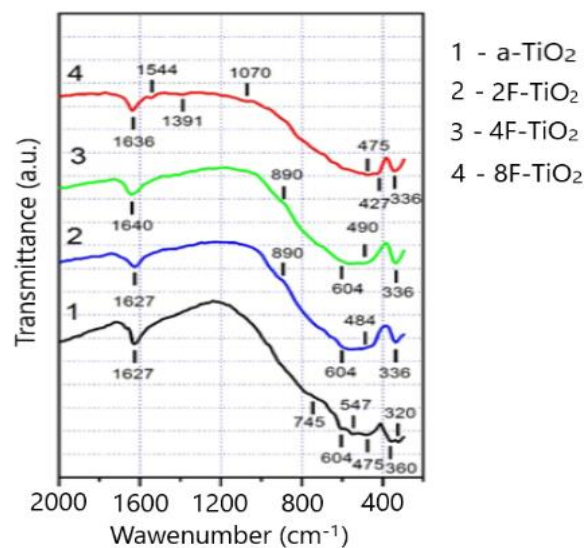


Рис. 4. ІЧ – спектри фторвмісних зразків діоксиду титану і базового зразка a-TiO_2 .

2.4. Структуроутворюючий процес

Аква-комплексний титановий прекурсор $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$ має значні переваги в порівнянні з іншими титановмісними прекурсорами, перш за все через те, що дозволяє впливати під час синтезу TiO_2 , на перебіг структуроутворюючих процесів, швидкість зростання частинок, хімічний стан їх поверхні і в такий спосіб отримувати продукт із наперед заданими і відтворюваними властивостями [25].

Особливими є хімічні реакції за участю даного прекурсора, які забезпечують утворення частинок TiO_2 з великою ступінню дисперсності. Так при нагріванні розчину прекурсору за температури 60°C

титановий катіон Ti (III) окислюється:



що спричинює відновлення молекул H_2O в аквакомплексі одержання гідроксил-аніонів $\text{OH}(\text{I})$:



У свою чергу аніони $\text{OH}(\text{I})$ приєднуються до катіонів Ti (IV) та утворюють молекули $\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Внаслідок конденсаційного процесу за участю цих молекул формуються частинки $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Цей процес охоплює тільки четверту частину катіонів Ti (IV). Гідроліз рутил катіонів Ti (IV) здійснюється шляхом окиснення реакційного середовища NaOH .

Уведення в розчин прекурсуру необхідної кількості NaF спричинює приєднання аніонів F(I) до катіонів Ti(III) та одержання фторвмісних аквакомплексів $[\text{TiF}(\text{OH})_5]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$. Окиснення катіонів Ti(II) і їх подальший гідроліз приводить до утворення молекул $\text{TiF}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. За участю цих молекул, внаслідок конденсаційного процесу, виникає фторвмісний діоксид титану F-TiO₂.

Йонний радіус аніонів F(I) становить 1,36 Å і він є близьким до йонного радіуса аніону Оксигену (1,40 Å) [10]. Із-за цього аніони F(I) легко займають позиції Оксигену в структурі TiO₂. Велика електровід'ємність атомів O(3,5) спричинює індуктивний вплив на перерозподіл електронної густини в містках Ti-O-Ti до яких приєднаний атом F.

Зміщення електронної густини від атома Ti(I) до F приводить до видовження зв'язку Ti-O в октаедрі Ti(I)O₆ і зменшення величини цього зв'язку в октаедрі Ti(II)O₆. Розбалансування міжатомних відстаней Ti-O в октаедрах TiO₆ сприяє утворенню брукітної фази, оскільки в цій кристалічній модифікації відстані від атома Титану до атомів Оксигену в октаедрах мають різну величину. Зокрема на поверхні частинок фторованого оксидного матеріалу атоми Ti, що несуть гідроксильні групи, можуть перетворюватися в кислотні $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$ або основні $\equiv\text{TiOH}^{\delta-}$ центри адсорбції. Активність цих центрів і їх кількість залежить від концентрації атомів F в поверхневому шарі частинок TiO₂ і відстані від атомів F до атомів Ti, що несуть гідроксильну групу. Отож допущення діоксиду титану атомами Фтору повинно приводити до підвищення адсорбційної спроможності щодо катіонів металів і аніонів різної природи.

2.5. Точка нульового заряду поверхні дослідних зразків

Значення водневого показника pH електроліту при якому поверхня адсорбента набуває нульового електричного потенціалу позначають pH_{pzc} . Величина pH_{pzc} є важливою характеристикою адсорбента, оскільки вказує області значень pH електроліту в яких адсорбент поводить себе як катіоніт чи аніоніт.

Визначена методом дрейфу pH електроліту величина pH_{pzc} базового зразка a-TiO₂ рівна 5.35, а для фторвмісних зразків 2F-TiO₂; 4F-TiO₂ і 8F-TiO₂ цей показник становить відповідно 1.93; 3.02 і 3.54. Отож входження в структуру TiO₂ атомів F зміщує точку

нульового заряду поверхні в кислу область. Зміна в такий спосіб хімічного стану поверхні TiO₂ розширює функціональні можливості адсорбенту – дозволяє зв'язувати катіони металів у кислих середовищах.

На рисунку 5 показано графо-аналітичний спосіб визначення на шкалі pH точки нульового заряду для досліджуваних зразків.

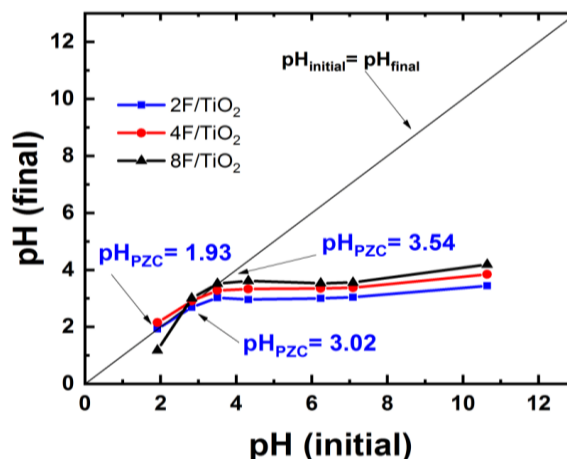


Рис. 5. pH точки нульового заряду зразків TiO₂ допованих Фтором.

2.6. Результати адсорбції йонів стронцію дослідними зразками TiO₂

Результати адсорбційних досліджень йонів стронцію зразками 2F-TiO₂, 4F-TiO₂, 8F-TiO₂, наведено на рисунках 6 (а-е), 7 (а-д), та 8. Рисунки 6-8 вказують на високу спорідненість досліджуваних адсорбентів до катіонів стронцію. При цьому, найбільшою адсорбційною спроможністю володіє зразок 8F-TiO₂. Залежність величини адсорбції досліджуваних катіонів від тривалості взаємодії, тобто кінетична залежність, свідчить про те, що рівновага у системі водний розчин адсорбату – поверхня TiO₂ встановлюється через 100 хвилин після початку взаємодії. Кінетика адсорбції описує часову еволюцію величин адсорбції в невідновжених умовах. Існує думка [29], що кінетику адсорбції математично описати важче, ніж рівноважну адсорбцію, однак за допомогою кінетичних моделей адсорбції можна встановити певні закономірності перебігу адсорбційного процесу. До експериментальних результатів кінетичної залежності адсорбції йонів стронцію фторованими TiO₂ були застосовані найбільш поширені кінетичні моделі: дифузійна, модель Еловича, а також кінетичні моделі, що базуються на рівняннях псевдо-першого і псевдо-другого порядку. Результати наведені на рис. 6 (а-е) та у Таблиці 3.

Застосування моделі внутрішньочастинкової дифузії (рівняння 4) вказує на те, що із збільшенням кількості вкоріненого на поверхню TiO₂ Фтору збільшується константа C (мг/г) у рівнянні адсорбції. Дана константа пов'язана із впливом приграничного поверхневого шару адсорбенту на процес адсорбції, який збільшується при зростанні значення даної константи. Як видно із таблиці 3, константа C зростає у ряду 2F-TiO₂, 4F-TiO₂ 8F-TiO₂ і відповідно її значення рівне 22.647; 30.09; 39.25 мг/г.

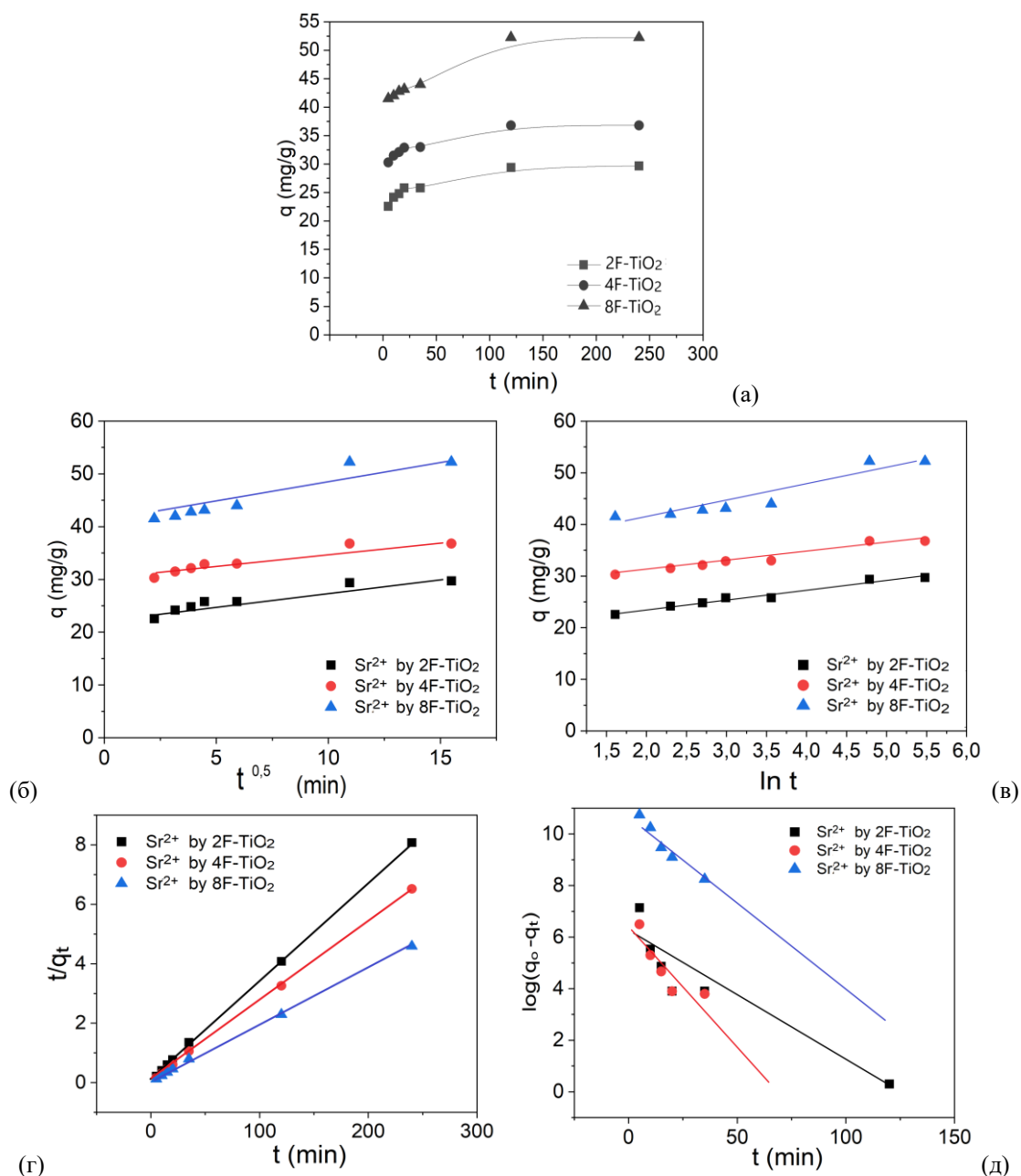


Рис. 6. Адсорбція іонів стронцію зразками фторованого TiO_2 : (а) Експериментальна кінетика адсорбції; (б-д) Застосування кінетичних моделей: дифузійної, Еловича, кінетичних моделей, що базуються на рівняннях псевдо-першого і псевдо-другого порядку.

Таблиця 3.

Аналіз кінетики адсорбції іонів Sr^{2+} зразками діоксиду титану, допованих Фтором

Кінетична модель	Адсорбційний процес	Параметри Моделі адсорбції	R^2
Дифузійна	Sr^{2+} by 8F- TiO_2	Step1 $Q=0,936 \cdot t^{0,5} + 39,25$	0,9213
	Sr^{2+} by 4F- TiO_2	Step1 $Q=0,494 \cdot t^{0,5} + 30,09$	0,9015
	Sr^{2+} by 2F- TiO_2	Step1 $Q=0,515 \cdot t^{0,5} + 22,647$	0,8948
Еловича	Sr^{2+} by 8F- TiO_2	$Q=3,26 \cdot \ln t + 34,48$	0,8989
	Sr^{2+} by 4F- TiO_2	$Q=1,803 \cdot \ln t + 27,3$	0,9616
	Sr^{2+} by 2F- TiO_2	$Q=1,895 \cdot \ln t + 19,69$	0,9714
К.М. що базується на рівнянні псевдо-першого порядку	Sr^{2+} by 8F- TiO_2	$\log(q_e - q_t) = -0,0828 \cdot t + 10,97$	0,9495
	Sr^{2+} by 4F- TiO_2	$\log(q_e - q_t) = -0,0837 \cdot t + 6,256$	0,7477
	Sr^{2+} by 2F- TiO_2	$\log(q_e - q_t) = -0,0492 \cdot t + 5,95$	0,8668
К.М. що базується на рівнянні псевдо-другого порядку	Sr^{2+} by 8F- TiO_2	$t/q_t = 0,0188 \cdot t + 0,067$	0,9995
	Sr^{2+} by 4F- TiO_2	$t/q_t = 0,0269 \cdot t + 0,0615$	0,9998
	Sr^{2+} by 2F- TiO_2	$t/q_t = 0,0334 \cdot t + 0,104$	0,9998

$$q_t = D_{ipd} t^{1/2} + C \quad (4),$$

де, D_{ipd} – коефіцієнт внутрішньочастинкового впровадження $\text{мг/г} \cdot \text{хв}^{0.5}$, C – константа, що пов'язана із впливом приграничного поверхневого шару адсорбенту на процес адсорбції (мг/г).

Коефіцієнти лінійного наближення при застосуванні дифузійної моделі також зростають при підвищенні масових відсотків фтору на поверхні, що добре узгоджується з уявленнями про перебіг адсорбційного процесу. Швидкість процесу адсорбції йонів стронцію фторованими зразками виключає можливість хемосорбції. Тому незначне зростання R^2 при застосуванні моделі Еловича, при збільшенні відсотку Фтору, вкоріненого в TiO_2 ; може свідчити лише про підвищення інтенсивності взаємодії адсорбованих катіонів з поверхнею TiO_2 .

Найвищий коефіцієнт лінійного наближення одержано для всіх без винятку зразків при застосування кінетичної моделі, що базується на рівнянні псевдо-другого порядку [28, 29, 32]. Результати наведені у Таблиці 3.

Більш повні висновки про механізм адсорбції можна одержати досліджуючи і аналізуючи рівноважну адсорбцію. Аналіз рівноважної адсорбції катіонів стронцію фторованими зразками наведено на рисунках 7(a-d) та у Таблиці 4. Аналіз було проведено із застосуванням рівнянь теорій адсорбції Ленгмюра і Френдліха. Для цього було використано програмний застосунок “Solver add in” додатку Microsoft Exel [32].

Результати досліджень рівноважної адсорбції, наведені на рисунках 7 (a-d) і в Таблиці 4 вказують на те, що процес рівноважної адсорбції йонів стронцію TiO_2 з 2% фтору краще описується рівнянням Френдліха. Про це свідчить краща відповідність розрахованої за цією теорією величини адсорбції до експериментально одержаної, вищий коефіцієнт кореляції R^2 і нижче значення параметра Пірсона χ^2 . Нагадаємо, що у структурі 2F-TiO_2 крім анатазу присутня ще й невелика частка брукіту. Це очевидно зумовлює наявність декількох типів адсорбційних центрів. Для зразків із вищим відсотком фтору на поверхні (4F-TiO_2 , 8F-TiO_2) ситуація не така однозначна. Величина максимальної адсорбції, розрахована за рівнянням Ленгмюра краще співпадає із визначеною експериментально. У той час, як рівняння Френдліха дає завищений результат. Значення R^2 також є вищими при застосування теорії Ленгмюра, порівняно із застосуванням теорії Френдліха. Разом з тим, вищим є і параметр Пірсона. Але детальний аналіз даного параметру (який визначає розбіжність між експериментальними результатами і теоретично порахованими) вказує на те, що значні значення параметра Пірсона спостерігаються тільки в ділянці низьких концентрацій адсорбату. Рівняння Ленгмюра у цій ділянці концентрацій дає занижені результати порівняно з експериментом, внаслідок високої адсорбційної активності поверхні фторованих зразків.

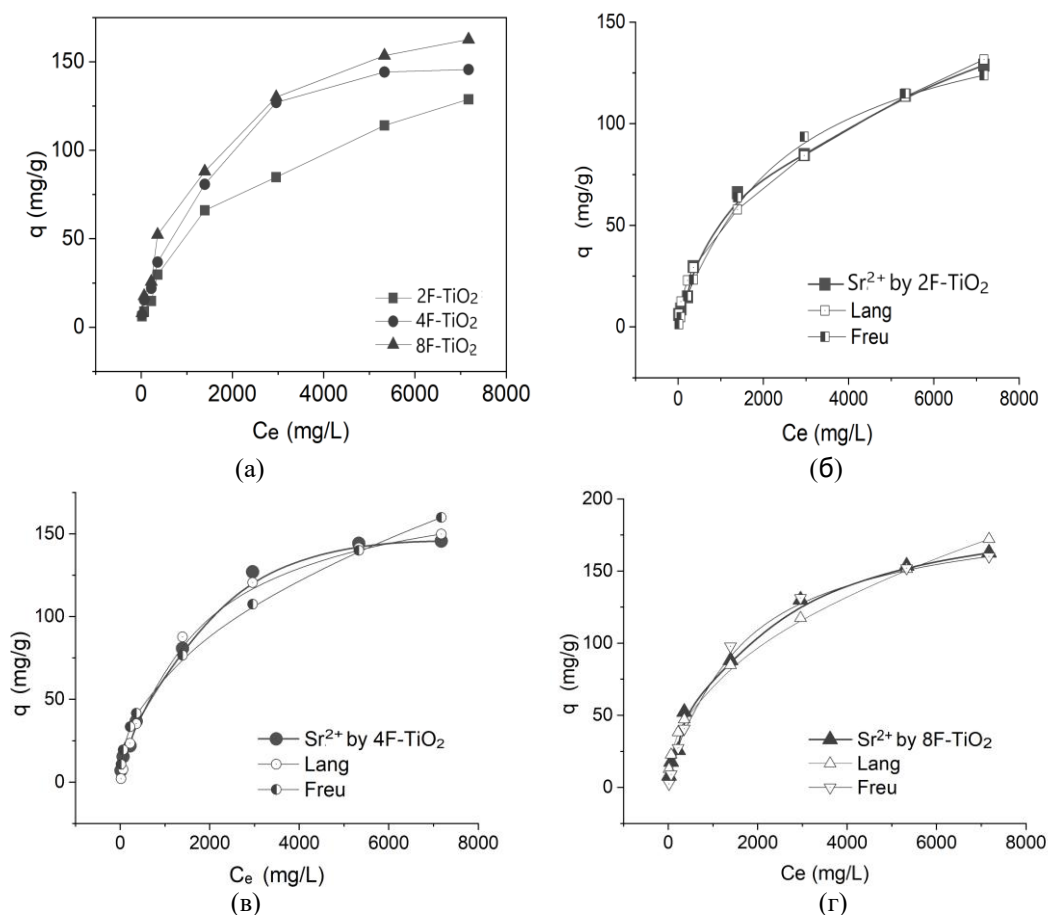


Рис. 7. (а) Експериментальні ізотерми адсорбції йонів стронцію зразками фторованого TiO_2 . Аналіз рівноважної адсорбції йонів Sr^{2+} із водних розчинів: (б) 2F-TiO_2 ; (в) 4F-TiO_2 ; (г) 8F-TiO_2 .

Таблиця 4.

Застосування теорій рівноважної адсорбції до експериментальних даних адсорбції катіонів важких металів зразками TiO_2 допованих фтором.

Катіон	Адсорбент	q_{exp} , mg/g	Теорія адсорбції	q_{calc} , mg/g	Параметри теорії	R^2	χ^2
Sr^{2+}	2F- TiO_2	128.8	Ленгмюр	123.84	$K_L=0.00048$ $Q_{\text{max}}=160$	0.9887	6.04
			Френдліх	131.57	$K_f=1.592$ $n=0.5$	0.9906	5.219
	4F- TiO_2	145.6	Ленгмюр	149.85	$K_L=0.00068$ $Q_{\text{max}}=180.6$	0.9918	20.11
			Френдліх	159.9	$K_f=2.97$ $n=0.4489$	0.9675	9.68
	8F- TiO_2	162.6	Ленгмюр	160.06	$K_L=0.00077$ $Q_{\text{max}}=189$	0.9876	23.66
			Френдліх	172.19	$K_f=3.7$ $n=0.432$	0.9819	9.7

Дослідження впливу кислотності розчину на процес адсорбції йонів стронцію фторованими зразками проілюстровано рисунком 8.

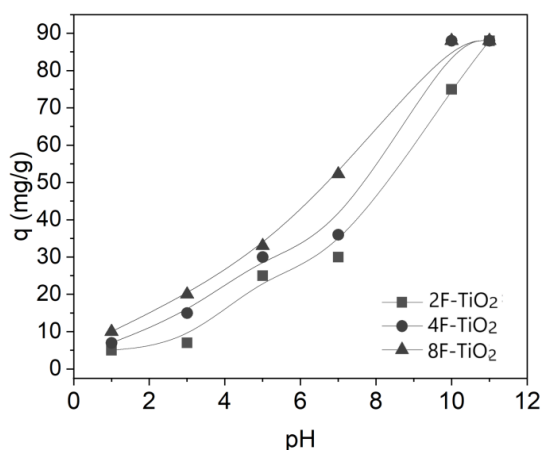


Рис. 8. Залежність величини адсорбції від pH.

Величини адсорбції йонів Sr^{2+} зростають при переході pH у лужну ділянку, що співпадає із результатами вимірювань точки нульового заряду даних адсорбентів, а також із результатами подібних досліджень для інших адсорбентів на основі діоксиду титану [21-24]. Можна сказати, що така форма залежності є типовою для більшості неорганічних адсорбентів. Одержані результати дозволяють рекомендувати проводити регенерацію фторованих TiO_2 розчинами кислот. Нами були проведені попередні дослідження і виявлено, що зразки TiO_2 доповані фтором витримують мінімум п'ять циклів адсорбції-десорбції йонів стронцію без втрати початкової адсорбційної здатності.

Була порахована чисельність активних адсорбційних центрів на ділянці поверхні дослідних зразків площею 10 nm^2 за формулою (5):

$$N = \frac{q_{\text{max}} \cdot N_A}{S_{\text{BET}} \cdot 10^{17}} \quad (5)$$

У формулі q_{max} – експериментально визначена максимальна величина адсорбції катіонів Sr^{2+} в нейтральному середовищі, ($\text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$); S_{BET} – питома площа поверхні адсорбенту ($\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$); N_A – число

Авогадро ($6.022 \cdot 10^{23}$).

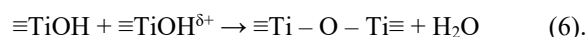
Таблиця 5.

Чисельність активних адсорбційних центрів на ділянці поверхні дослідних зразків площею 10 nm^2 для зв'язування катіонів Sr^{2+} в нейтральному середовищі

Адсорбент	a- TiO_2	2F- TiO_2	4F- TiO_2	8F- TiO_2
Чисельність адсорбційних центрів	23	46	53	80

З наведених у таблиці даних бачимо, що в міру зростання масової частки атомів Фтору в TiO_2 чисельність кислотних адсорбційних центрів $\equiv \text{TiOH}^{\delta+}$ збільшується. В порівнянні з базовим зразком a- TiO_2 чисельність адсорбційних центрів у зразку 8F- TiO_2 зростає в 3.5 рази.

Ми вказали на відсутність в допованих зразках мікропор і меншу питому поверхню цих зразків в порівнянні з базовим. Причиною цього є більш активний перебіг конденсаційних процесів під час синтезу допованих зразків, оскільки присутність на поверхні утворених проточастинок як нейтральних $\equiv \text{TiOH}$, так і кислотних $\equiv \text{TiOH}^{\delta+}$ групувань полегшує їх зрощення внаслідок меншої витрати енергії на утворення містків $\equiv \text{Ti} - \text{O} - \text{Ti} \equiv$:



Висновки

Використання в золь-гель синтезі як прекурсора розчину титанового аквакомплексу $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$ і модифікуючого компонента NaF забезпечує утворення допованого F мезопористого діоксиду титану, спроможного ефективно адсорбувати з водного середовища катіони Sr^{2+} . По мірі збільшення в TiO_2 атомів F від 2% до 8% адсорбція катіонів стронцію зростає і досягає $162.6 \text{ mg} \cdot \text{г}^{-1}$ для 8F- TiO_2 . Це пов'язано з тим, що висока електровід'ємність атомів F – (4.0) в порівнянні з електровід'ємністю атомів O (3.5), спричинює індуктивний вплив на перерозподіл

електронної густини в містках $\equiv\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti}\equiv$ і приводить до утворення на поверхні TiO_2 великої кількості кислотних центрів $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$, які й зв'язують катіони металів.

Це вказує, що за вказаної кількості атомів F в TiO_2 фактично всі гідроксильовані атоми Ti поверхні стають кислотними центрами. У недопованому TiO_2 чисельність кислотних центрів, на зазначеній площі поверхні, становить лише 19 одиниць.

Утворення в процесі синтезу проточастинки, що містять на своїй поверхні нейтральні $\equiv\text{TiOH}$ і кислотні групування $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$ активує перебіг конденсаційних

процесів і приводить до утворення діоксиду титану позбавленого мікропор і меншої питомої поверхнею в порівнянні з базовим оксидним матеріалом.

Миронюк Іван – професор, завідувач кафедри хімії, Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника;

Микитин Ігор – Доцент кафедри хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Васильєва Ганна – Доцент кафедри теоретичної фізики Ужгородського національного університету.

- [1] C. Liu, X. Li, Q. Duan, X. Yu, Ya. Guo, T. Deng, *Insight into strontium recovery from oilfield water by porous fiber-supported ammoniated titanium phosphate: Adsorption performance and mechanisms*, Chemical Engineering Journal, 503, 158586 (2025); <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.158586>.
- [2] C. Liu, X. Yu, C. Ma, Ya. Guo, T. Deng, *Selective recovery of strontium from oilfield water by ion-imprinted alginate microspheres modified with thioglycolic acid*, Chemical Engineering Journal 410, 128267 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128267>.
- [3] I.F. Mironyuk, I.M. Mykityn, O.Ye. Kaglyan, D.I. Gudkov, et al., *Energy, ^{90}Sr adsorption from the aquatic environment of Chernobyl exclusion zone by chemically enhanced TiO_2* , Nucl. Phys. At.21 (4) 347 (2020); <https://doi.org/10.15407/jnpae2020.04.347>
- [4] Zh. Cao, Ya. Hu, P. Zhang, *Predicting sulfate mineral scale solubility with machine learning*, Journal of Cleaner Production 461, 142655 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.142655>.
- [5] H. Vasylyeva, I. Mironyuk, I. Mykityn, N. Danyliuk, *Adsorption of Barium and Zinc Ions by Mesoporous TiO_2 with Chemosorbed Carbonate Groups*, Physics and Chemistry of Solid State 20 (3) 282 (2019); <http://DOI.org/10.15330/pcss.20.3.282-290>.
- [6] M. E. Mahmoud, E. A. Saad, M. A. Soliman, M. S. Abdelwahab, *Removal of radioactive cobalt/zinc and some heavy metals from water using diethylenetriamine/2 pyridine carboxaldehyde supported on NZVI*, Microchemical Journal 145, 1102 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.12.032>.
- [7] D.S.P. Franco, J. M. Cunha, G. F. Dortzbacher, G. L. Dotto, *Adsorption of Co(II) from aqueous solutions onto rice husk modified by ultrasound-assisted and supercritical technologies*, Process Safety and Environmental Protection, 109, 55 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.029>.
- [8] Y. Komatsu, Y. Fujiki, T. Sasaki, *Adsorption of Cobalt(II) Ions on Crystalline Hydrous Titanium Dioxide Fibers at 298 to 423 K*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 59 (1), 49 (1986); <https://doi.org/10.1246/bcsj.59.49>.
- [9] K.R. Kim, S.H. Lee, S.W. Paek, et al., *Adsorption of cobalt (II) ion by titanium-based oxides in high-temperature water*. Korean J. Chem. Eng., 16, 34 (1999); <https://doi.org/10.1007/BF02699002>.
- [10] K.M. Mackay, R.A. Mackay, W. Henderson, *Introduction to modern inorganic chemistry*, 5th ed. (Blackie Academic and professional, and imprint of Chapman and Hall. 2-6 Boundary Row, London, 1996, UK ISBN 0751403733).
- [11] I.F. Mironyuk, V.M. Gun'ko, H.V. Vasylyeva, O.V. Goncharuk, T.R. Tatarchuk, V.I. Mandzyuk, N.A. Bezruka, T.V. Dmytrotso, *Effects of enhanced clusterization of water at a surface of partially silylated nano silica on adsorption of cations and anions from aqueous media*, Microporous, and Mesoporous Materials, 277, 95 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.10.016>.
- [12] H.Vasylyeva, I. Mironyuk, M. Strilchuk, V. Tryshyn, O. Gaidar, A. Vasyliiev, *Adsorption of zirconium ions by X-type zeolite*, Biointerface Research in Applied Chemistry, 11 (5), 13421 (2021); <http://dx.doi.org/10.33263/BRIAC115.1342113431>.
- [13] Ph.Z. Ray, H.J. Shipley, *Inorganic nano adsorbents for removing heavy metals and arsenic: a review*. RSC Advances, 5 (38), 29885 (2015).
- [14] [14]. K. Padmavathi, V. Siva, S. Sanjana, A. Murugan, A. Shameem, M. Hussien, R. Jayakala Devi, *In-situ growth of SiO_2 decorated Co and Zn-based zeolite structured metal-organic frameworks (MOFs) and their antibacterial performance*, Journal of Molecular Structure, 141118 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.141118>.
- [15] M. Motlochova, V. Slovak, E. Plizingrova, et al., *Highly-efficient removal of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) from water by novel lithium, sodium, and potassium titanate reusable micro rods*, RSC Advances, 10, 3694 (2020); <https://doi.org/10.1039/C9RA08737K>.
- [16] Ya. Yu, L. Zhou, J. Tang, P. Wu, Li Feng, B. Ge, H. Chen, J. Hu, Sh. Song, T. Zeng, *Effective removal of Co(II) and Sr(II) from radiocative wastes using covalent triazine frameworks: Kinetics and isotherm studies*, Separation and Purification Technology, 277, 119633 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119633>.

- [17] W. Mu, Sh. Du, Q. Yu, X. Li, H. Wei, Yu. Yang, Sh. Peng, *Highly efficient removal of radioactive ^{90}Sr based on sulfonic acid-functionalized α -zirconium phosphate nanosheets*, Chemical Engineering Journal, 361, 538 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.110>.
- [18] E.A.A. El-Shazly, G.A. Dakroury, H.H. Someda, *Kinetic and isotherm studies for the sorption of ^{134}Cs and ^{60}Co radionuclides onto supported titanium oxide*, Journal Radioanal Nucl. Chem., 330, 127 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07956-w>.
- [19] I. Mironyuk, T. Tatarchuk, Mu. Naushad, H. Vasylyeva, I. Mykytyn, *Highly efficient adsorption of strontium ions by carbonated mesoporous TiO_2* , Journal of Molecular Liquids, 285, 742 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.111>.
- [20] I. Mironyuk, T. Tatarchuk, H. Vasylyeva, V.M. Gun'ko, I. Mykytyn, *Effects of chemisorbed arsenate groups on the mesoporous titania morphology and enhanced adsorption properties towards Sr (II) cations*. Journal of Molecular Liquids, 282, 587 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.026>.
- [21] I. Mironyuk, T. Tatarchuk, H. Vasylyeva, Mu. Naushad, I. Mykytyn, *Adsorption of Sr (II) cations onto phosphate mesoporous titanium dioxide: Mechanism, isotherm, and kinetics studies*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 7 (6) 103430 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103430>.
- [22] I. Mironyuk, H. Vasylyeva, I. Mykytyn, Kh. Savka, *Sodium-modified mesoporous TiO_2 : Sol-gel synthesis, characterization and adsorption activity toward heavy metal cations*, Journal of Molecular Liquids, 316, 113840 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113840>.
- [23] H. Vasylyeva, I. Mironyuk, I. Mykytyn, Kh. Savka, *Equilibrium studies of yttrium adsorption from aqueous solutions by titanium dioxide*. Appl. Radiat. Isot., 109473 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109473>.
- [24] H. Vasylyeva, I. Mironyuk, I. Mykytyn, M. Strilchuk, et al., *A new way to ensure selective zirconium ion adsorption*, Radiochimica Acta, 109 (12), 000010151520211083 (2021); <https://doi.org/10.1515/ract-2021-1083>.
- [25] І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, *Методи одержання діоксиду титану (огляд)*, Фізика і Хімія Твердого Тіла, 11, 815 (2010).
- [26] W. H. Bragg, *The nature of γ - and X-rays*, Nature, 77, 270 (1995); Bibcode: 1908Natur..77.270B (1908).
- [27] W. Braun, (Applied RHEED: reflection high-energy electron diffraction during crystal growth. Berlin: Springer. (1999) ISBN 3-540-65199-3. OCLC 40857022).
- [28] H. Vasylyeva, I. Mironyuk, et al., *Chemistry, Adsorption of Co^{2+} and radioactive ^{60}Co by mesoporous TiO_2* , Physics, and Technology of Surface, 10 (4), 446 (2019); <https://www.doi.org/10.15407/hftp10.04.446>.
- [29] W. Plazinski, W. Rudzinski, A. Plazinska, *Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review*, Advances in Colloid and Interface Science, 152 (1-2), 2 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.009>.
- [30] U. Shukla, *Fourier transform infrared spectroscopy: A power full method for creating a fingerprint of molecules of nanomaterials*, Journal of Molecular Structure, 1322 (2) 140454 (2025); <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.140454>.
- [31] A. Kumar, M. Khandelwal, S. K. Gupta, V. Kumar, R. Rani, Chapter 6 - Fourier transform infrared spectroscopy: Data interpretation and applications in structure elucidation and analysis of small molecules and nanostructures (Editor(s): Gauri Misra, Data Processing Handbook for Complex Biological Data Sources, Academic Press, (2019); <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816548-5.00006-X>.
- [32] H.N. Tran, S.-J. You, A. Hosseini-Bandegharaci, H.-P. Chao, *Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review*. Water Res. 120, 88 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>.

Ivan Mironyuk¹, Igor Mykytyn¹, Hanna Vasylyeva²

Structural, morphological, and adsorption properties of titanium dioxide doped with Fluorine

¹Department of Chemistry, Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, myrif555@gmail.com;

²Department of Radiation Safety, Uzhhorod National University, Uzhhorod, Ukraine, h.v.vasylyeva@hotmail.com

This work is devoted to synthesizing titanium dioxide doped with Fluorine and investigating its structural, morphological, and adsorption properties. By sol-gel synthesis, samples of TiO_2 from 2, 4, and 8 wt. mass of Fluorine, labeled as 2F- TiO_2 , 4F- TiO_2 , and 8F- TiO_2 , were created. To obtain these samples, NaF was injected into an aqueous solution of titanium aqua-complex $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$ with a pH of $\sim 0.5 \div 1.5$. XRD, IR spectrometry, low-temperature N_2 adsorption-desorption isotherms, and pH of point of zero charges of as-synthesized samples were performed. A description of the structure-forming process is also given. The adsorption capacity of 2F- TiO_2 , 4F- TiO_2 , and 8F- TiO_2 samples toward strontium cations was investigated. The adsorption kinetics, equilibrium adsorption, and the effect of the solution's acidity on this process were measured. It was found that 8F- TiO_2 has the most potent adsorption properties toward strontium cations. The paper concludes that as the mass fraction of Fluorine atoms in TiO_2 increases, the number of acid adsorption centers $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$ increases. Compared to the basic sample of a- TiO_2 , the number of adsorption centers in the 8F- TiO_2 sample increases by 3.5 times.

Keywords: adsorption, sol-gel synthesis, titanium dioxide, specific surface, pH_{pzc} , strontium.