

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Факультет природничих наук

Кафедра хімії

ДИПЛОМНА РОБОТА

на здобуття другого (магістерського) рівня вищої освіти

на тему:

«Структурно-морфологічні характеристики TiO_2 допованого В»

Виконала:

студентка II курсу, групи Х–2м

спеціальності 102 – хімія

Рошко Ю.М.

Керівник к.х.н, проф. Миронюк І.Ф.

Рецензент к.т.н, доц. Микитин І.М.

Івано – Франківськ – 2023 р.

Рошко Ю.М. Структурно-морфологічні характеристики TiO_2 допованого В. – Дипломна робота з напрямку підготовки 102–хімія. – Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника. – Івано-Франківськ, 2023. – 37 с.

Дипломна робота є рукопис, що містить опис синтезу допованого бором діоксиду титану (B-TiO_2) за допомогою золь-гель методу із застосуванням борної кислоти, як джерела атомів бору. Зроблено огляд про вплив добування бором на структуру, морфологію та адсорбційну здатність діоксиду титану. Комплексно проаналізовано структурні характеристики отриманого матеріалу. Досліджено процес адсорбції, застосовуючи кінетику та ізотермію адсорбції. Роль допованого бору досліджувати, застосовуючи інфрачервону спектроскопію *in situ*. 37 с, Рис. 10, Табл. 5, Літ. 49

Ключові слова: діоксид титану (TiO_2), Бор, структура, морфологія, адсорбція, золь-гель метод.

Roshko Yu.M. Structural and morphological characteristics of doped TiO_2 B. – Diploma thesis from the field of preparation 102–chemistry. - Prykarp. national University named after V. Stefanyka. – Ivano-Frankivsk, 2023. – 64 p.

The thesis is a manuscript containing a description of the synthesis of boron-doped titanium dioxide (B-TiO_2) using the sol-gel method using boric acid as a source of boron atoms. An overview of the influence of boron extraction on the structure, morphology and adsorption capacity of titanium dioxide was made. The structural characteristics of the obtained material were analyzed. The adsorption process was studied using the adsorption kinetics and isotherm. Investigate the role of doped boron using *in situ* infrared spectroscopy. 37 p., Fig. 10, Tabl. 5, Lit. 49

Key words: titanium dioxide (TiO_2), boron, structure, morphology, adsorption, sol-gel method.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	7
1.1. Методи синтезу діоксиду титану.....	7
1.2. Золь-гель метод.....	8
1.2.1. Синтез аквакомплексного прекурсора титану.....	8
1.2.2. Технологія золь-гель методу.....	8
1.3. Структурні, морфологічні та адсорбційні характеристики діоксиду титану.....	10
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	13
2.1. Синтез модифікованого діоксиду титану.....	13
2.2. Адсорбційні дослідження. Кінетика адсорбції іонів Sr (II).....	14
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ.....	17
3.1. Методи дослідження характеристик зразків діоксиду титану, допованого бором.....	17
3.2. Адсорбційні дослідження та розрахунок кількості центрів адсорбції зразків TiO_2	18
3.3. Характеристика фазового складу та морфології отриманих зразків діоксиду титану.....	20
3.4. Утворення молекул титанборату та їх вплив на кристалізацію діоксиду титану.....	23
3.5. Адсорбція іонів стронцію модифікованими зразками TiO_2	24
3.6. Регенерація адсорбентів.....	30
ВИСНОВКИ.....	31
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	32

ВСТУП

Вода є важливим ресурсом для життєдіяльності живих організмів. Однак через вплив хімічної промисловості, підприємств чорної та кольорової металургії, ТЕС водні ресурси постійно забруднюються. У воді накопичуються важкі метали, зокрема мідь, цинк, кадмій, стронцій, свинець, а також аніони, такі як арсенати, селенати, фториди.

З метою вирішення екологічних проблем широко застосовуються адсорбційні процеси. Зокрема, для очищення водного середовища від іонів F^- , SeO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , $Sr(II)$, $Hg(II)$, $Ba(II)$, $Cd(II)$, $Pb(II)$ синтезовано і досліджено багато адсорбентів. Найбільш поширеними серед них є йонообмінні смоли, активоване вугілля, фосфати титану, фосфати цирконію, магнітні ферити, ванадати, цеоліти та адсорбенти на основі діоксиду титану [1-5]. Адсорбенти на основі TiO_2 , на відміну від інших відомих адсорбентів, мають високу адсорбційну спроможність, стійкість до радіоактивності та дії агресивних середовищ. Перевагою в синтезі є можливість зв'язування з іншими адсорбційними матеріалами і цим самим покращувати йонообмінні властивості.

Поверхня оксиду титану містить кислотні та лужні центри, які впливають на його адсорбційні властивості. На поверхні анатазної модифікації $\alpha-TiO_2$ кислотних центрів $\equiv TiOH^{\delta+}$ в 4-5 разів менше ніж гідроксильованих атомів титану, а 70-76 % від усіх титанольних угруповань мають нейтральний характер і не беруть участі в адсорбції. Згідно публікацій [6-9] вклинювання в поверхневий шар наночастинкового анатазного діоксиду титану таких групувань як $\equiv TiO_2CO$, $\equiv TiO_2POOH$, $\equiv TiO_2AsOOH$, $\equiv TiOHNa$ збільшує кількість кислотних центрів $\equiv TiOH^{\delta+}$ у 2-2,8 разів. Завдяки чому збільшується спроможність зв'язувати катіони металів.

Згідно з публікацією [10], золь-гель синтез наночастинок TiO_2 з використанням аквакомплексного прекурсора $[Ti(OH_2)_6]^{3+} 3Cl^-$ та модифікуючого

реагенту боратної кислоти H_3BO_3 призводить до утворення борвмісного TiO_2 різного фазового складу. Зокрема, борвмісний зразок 0,5В- TiO_2 є рутиловим матеріалом із формою частинок у вигляді ворсинок. Зразки з підвищеним вмістом атомів Бору 1,0В- TiO_2 та 1,5В- TiO_2 , крім рутилу, містять відповідно 70% і 57% маси анатазу.

У цій роботі досліджено фазоутворення під час золь-гель синтезу діоксиду титану з використанням розчину аквакомплексу титану $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{3+} 3\text{Cl}^-$ як попередника та боратної кислоти H_3BO_3 як промотора утворення рутилової модифікації TiO_2 .

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, наказами, рішеннями. Тема дипломної роботи затверджена на засіданні кафедри хімії (протокол № 12 від 16 листопада 2023 р.) та на засіданні Вченої ради факультету природничих наук (протокол № 12 від 25 листопада 2023 р.).

Актуальність теми.

В даний час для вирішення екологічних проблем широко використовуються адсорбційні технології. Зокрема, синтетичні адсорбенти, такі як діоксид титану. Нанорозмірні матеріали з діоксиду титану є предметом великого інтересу, оскільки вони виявляють змінені фізико-хімічні властивості порівняно зі своєю основною масою. Простота, чудова хімічна стабільність, нетоксичність, висока фотокаталітична властивість, широка заборонена зона та високий показник заломлення TiO_2 роблять його привабливим для практичного застосування. Використання наночастинок TiO_2 користується великим попитом через його властивості і застосовується в різних областях.

Мета та завдання дослідження.

Мета роботи полягає у синтезі діоксид титанового адсорбенту, модифікованого атомами Бору, та дослідженні характеристик створеного

адсорбенту, що можуть впливати на здатність до адсорбційного зв'язування та процесів розділення йонів і радіонуклідів.

Об'єктом дослідження кристалічний мезопористий діоксид титану допований бором як адсорбент з йонообмінними властивостями.

Предметом дослідження є структура, морфологія та адсорбційні властивості зразків допованого бором діоксиду титану.

Для досягнення мети потрібно вирішити такі **завдання**:

- одержати рідкофазним золь-гель методом наночастинки діоксиду титану з використанням модифікуючого борвмісного реагента. Дослідити характеристики поверхні синтезованих адсорбентів. Провести аналіз для з'ясування площі поверхні отриманих зразків адсорбентів, розміру пор і точки нульового заряду;
- дослідити адсорбцію йонів Sr^{2+} синтезованими зразками TiO_2 , допованого атомами Бору;

Наукова новизна одержаних результатів: синтезовано мезопористий діоксид титану з аквакомплексного $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$ та H_3BO_3 як прекурсорів.

Особистий внесок здобувача полягає у дослідженні структурно-морфологічних характеристик та текстури поверхні зразків модифікованого та немодифікованого діоксиду титану та адсорбційних властивостей досліджуваного адсорбенту.

Структура і обсяг роботи. Структура роботи обумовлена метою і завданнями. Робота складається із вступу, трьох розділів, висновків та списку використаних джерел (**72 найменувань**). Повний обсяг дипломної роботи складає **64 сторінки**.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Методи синтезу діоксиду титану.

На сьогодні відомі різні методи синтезу, такі як золь-гель технологія, темплатний, сольвотермальний, гідротермальний, плазмодинамічний, мікрохвильовий метод, сонохімічний метод тощо [11]. В результаті цих методів можна отримати матеріал на основі TiO_2 зі структурою анатазу, рутилу або брукіту.

Сольвотермічний метод є оптимальним для одержання матеріалів, що мають різну морфологію. Даний метод базується на гідролізі ізопропоксиду титану (IV) ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) в присутності бензилового спирту та оцтової кислоти при 180°C . *Гідротермальний метод* відбувається у водних розчинах, а не в органічних розчинниках, на відміну від сольвотермічного методу. TiO_2 синтезують внаслідок гідролізу та термічної обробки комплексу гліколат-оксопероксо-титан (IV) [12]. Для цих двох методів необхідно використовувати автоклави при високих тисках, що ускладнює процеси синтезу.

При *мікрохвильовому методі* рутильний діоксид титану у вигляді порошку отримують з титанових шлаків за допомогою мікрохвильової активації [13].

В результаті *темплатного методу* одержують діоксид титану, що має вигляд нанострижнів або нанотрубок [14]. Вихідною речовиною для синтезу TiO_2 є ізопропоксид титану. Катіонні поверхнево-активні речовини (CTAB, SDS, DTAB) використовуються як темплати.

Плазмодинамічний метод синтезу порошку діоксиду титану можливий завдяки використанню високоенергетичних розрядних електричних струменів плазми [15]. В результаті цього методу одержують тонкодисперсний TiO_2 з контрольованим співвідношенням між модифікаціями рутилу і анатазу.

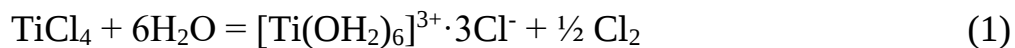
Сонохімічний метод синтезу мікросфер діоксиду титану є простим, економічним і нешкідливим, відбувається завдяки обробці ультразвуком. Для синтезу наночастинок рутилового TiO_2 ізопропоксид титану (IV) розчиняють в етиленгліколі і піддають ультразвуковому опромінюванню в 50 кГц і 100 Вт/см² [16].

Порівняно з іншими методами, які є складними в користуванні, потребують обробки при високих температурах і потребують багато часу для отримання кінцевого продукту, *золь-гель метод* є одним з ефективних методів. Перевагою золь-гель технології є низька вартість установки, легкість синтезу, можливість використання різних прекурсорів, контроль властивостей, можливість обробки при низьких температурах і тиску. Процес виробництва мікрочастинок TiO_2 супроводжується переходом від рідкої фази золю до твердої фази гелю. Саме цей метод був використаний в даній роботі для синтезу модифікованих і немодифікованих зразків діоксиду титану.

1.2. Золь-гель метод

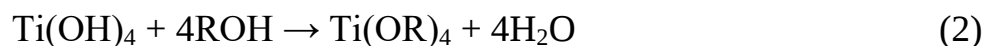
1.2.1. Синтез аквакомплексного прекурсора титану.

Аквакомплекс титану $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$ синтезували з тетрахлорид титану TiCl_4 та концентрованої HCl (1,190 г/см³) за реакцією (1). Для цього у хлорид титану вводили каплями охолоджену до -5⁰С хлоридну кислоту, безперервно перемішуючи. Співвідношення тетрахлориду титану і хлоридної кислоти за масою становило відповідно 1,4 до 1,0.



1.2.2. Технологія золь-гель методу

Золь-гель метод є рідкофазним хімічним процесом, при якому відбувається гідроліз (2) і конденсація (3) гомогенного розчину прекурсора з утворенням золю (або колоїдної суспензії). Переважно для приготування золю використовують алкоксиди металів $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ та $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$.



На етапі отримання золю можливо контролювати отримуваний розмір частинок, налаштувавши умови гідролізу, надавати бажаних властивостей отриманому продукту, додавши добавки.

Потім золь вступає в реакцію поліконденсації, в результаті чого утворюється гель [17]. Процес завершується самополімеризацією, в результаті старіння, а видалення розчинника сприяє перетворенню рідкого золю на твердий гель.

Золь має низьку в'язкість, але з часом дрібні частинки, що є в рідкому середовищі золю, з'єднуються між собою, в'язкість починає сильно зростати і утворюється гель.

З гелю можна формувати волокна, тонкі плівки, сфери тощо та спікати у відповідні матеріали [18].

Золь-гель процес проходить такі етапи (рис.1)

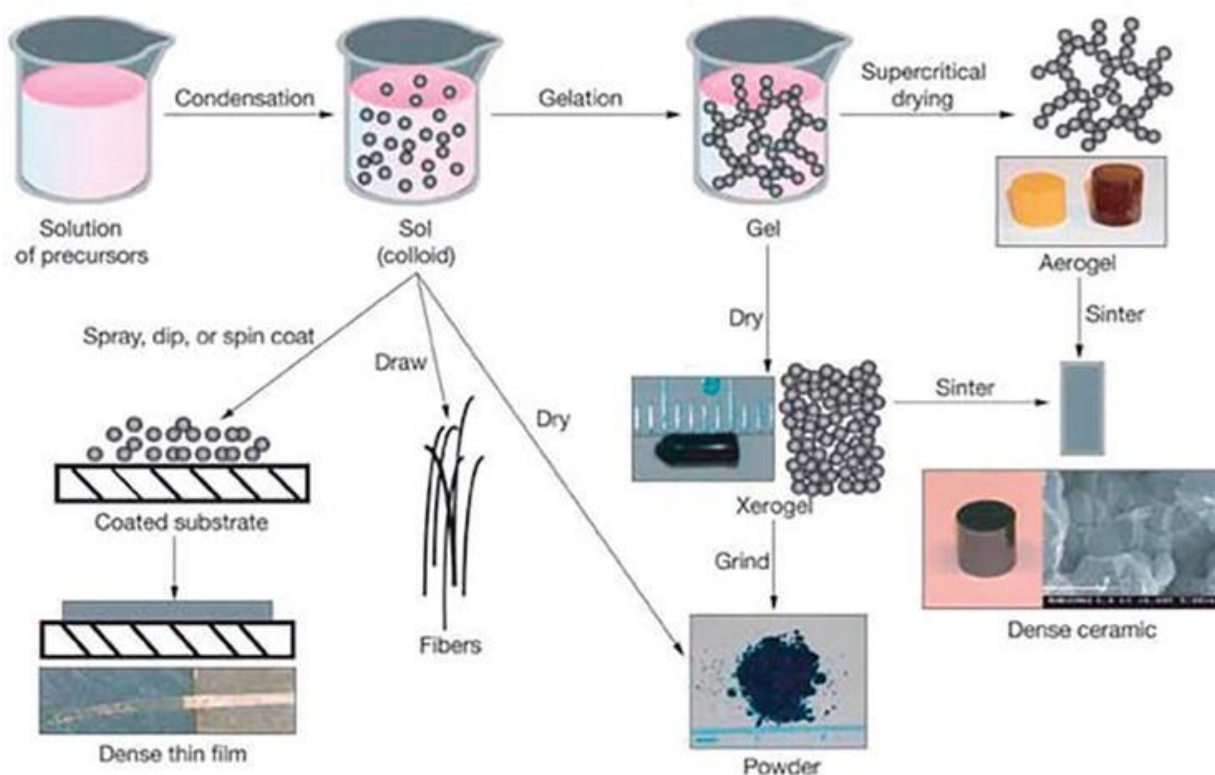


Рис.1. Етапи золь-гель процесу [19].

Серед переваг золь-гель методу можна виділити:

- синтез матеріалів з високою однорідністю при низьких температурах;
- можливе виробництво порошків, що мають велику площу поверхні;
- для синтезу використовується просте недороге обладнання;
- модифікувати матеріали можна при змішуванні розчинів відповідних прекурсорів,
- можна отримувати наноструктурні матеріали з різною морфологією.

Отже, завдяки золь-гель методу можна впливати на структурно-морфологічні характеристики наночастинок діоксиду титану та зменшити енергетичні затрати.

1.3. Структурні, морфологічні та адсорбційні характеристики діоксиду титану

Існують такі кристалічні поліморфні форми діоксиду титану як рутил (тетрагональний), анатаз (тетрагональний) та брукіт (ромбоедричний) [20]. У всіх кристалічних структурах іони титану оточені іонами оксиду, що формують неправильний октаедр, але кількість ребер, що спільні для октаедра є різною (у рутилу -2, у брукіті - 3, в анатазу - 4). Структури усіх кристалічних форм діоксиду титану показано на рис. 2.

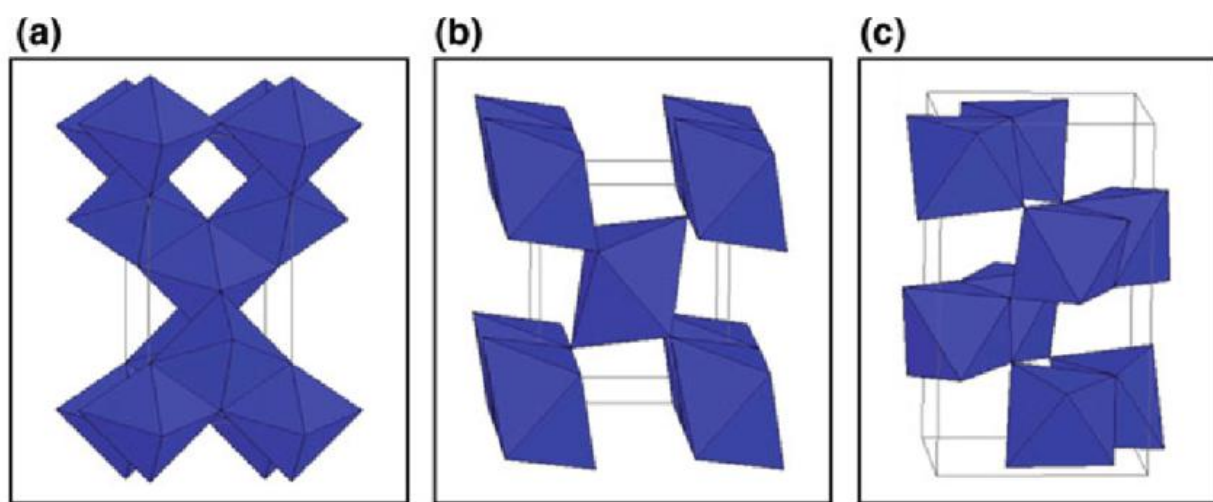


Рис. 2. Структурна будова (а) анатазу, (b) рутилу, (c) брукіту [21].

Кристалічна структура діоксиду титану, зображена на рис. 3, показує, що октаедр, утворений 6 атомами O^{2-} , оточує 1 атом Ti^{4+} , а кожен атом O^{2-} , в свою чергу, оточений 3 атомами Ti^{4+} . Для рутилу утворений октаедр є неправильної форми і дещо викривлений орторомбічною граткою. Для анатазу октаедр викривлений ромбічною граткою. Кожен октаедр у рутильній формі контактує з 10 сусідніми октаедрами, в структурі анатазу – з 8 сусідніми октаедрами. У брукіту для створення орторомбічної структури краї і кути є спільними.

Через термодинамічну нестабільність брукіту для досліджень важливими формами діоксиду титану є структури анатазу і рутилу. Структурні властивості анатазу і рутилу наведені в табл.1

Таблиця 1

Структурні властивості кристалічних форм TiO_2

Властивості	Анатаз	Рутил
Щільність (г/см^3)	3,87	4,24
Твердість (шкала Мора)	5-6	6-7
Кристалічна структура	Тетрагональна	Тетрагональна
Питома теплоємність ($\text{Кал } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ г}^{-1}$)	0,177	0,17
Діелектрична проникність (RT)	48	114

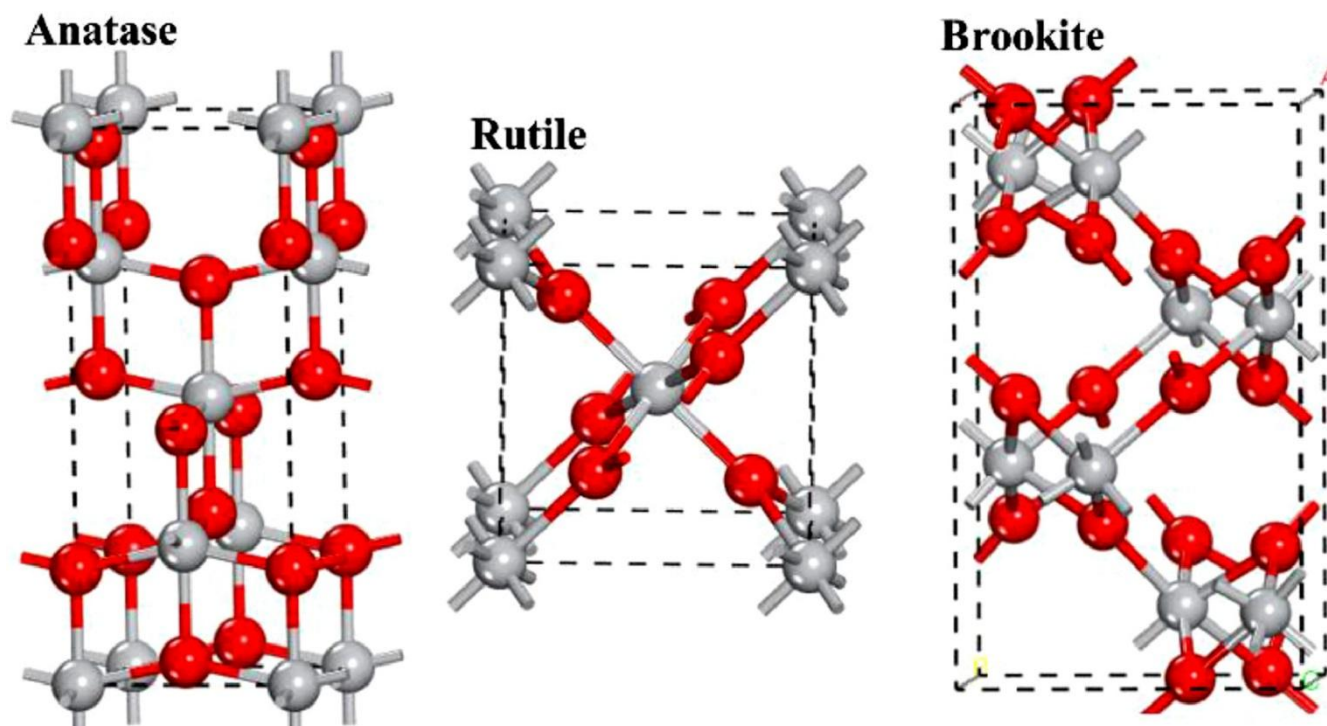


Рис. 3. Елементарна комірка кристалічних структурних форм діоксиду титану, Ti – сірий; O – червоний [22].

У діапазоні температур від 400 до 1200 °С анатаз необоротно перетворюється на рутил [23].

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Синтез модифікованого діоксиду титану

Попри те, що золь-гель метод є високоефективним, він має певні недоліки, такі як порівняно висока вартість прекурсорів, тривалий час обробки, можливість утворення агрегатів, досить швидке утворення гелю та температурні скачки. Такі фактори утруднюють здатність впливати на властивості отриманого адсорбуючого матеріалу [24].

Щоб удосконалити традиційний золь-гель метод було використано модифікований процес одержання наночастинок діоксиду титану.

Зразки В- TiO_2 отримували методом золь-гель синтезу використовуючи тетраізопропоксид титану і борну кислоту. Наявність борної кислоти під час синтезу перешкоджає утворенню рутилу, не впливаючи на текстуру [25].

Технологія приготування розчину: у склянку місткістю 50 мл поміщали 10,0 г етанолу та 0,1 г оцтової кислоти, пізніше додавали 2,0 г борної кислоти і обробляли ультразвуком. Далі розчин охолоджували до 0 °С на бані з крижаною водою. Потім в отриманий розчин повільно каплями додавали 20,0 г тетрабутилтитанату і отримували блідо-жовтий прозорий розчин [26].

Активатором кристалізації TiO_2 під час золь-гель синтезу оксидного матеріалу була борна кислота H_3BO_3 . До розчину аквакомплексу $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]_3^+ 3\text{Cl}^-$ вводили борну кислоту, яка містила 0,5, 1,0 або 1,5 мас.% бору. Суміш реагентів розбавляли деіонізованою водою до $\text{pH} = 0,5-2,0$ і нагрівали до температури 60-70°C і витримували протягом години. Під час цього нагрівання в об'ємі реакційної суміші утворилися дуже дрібні частинки оксидного матеріалу. Навколишнє середовище помутніло і набуло білого відтінку.

Після завершення процесу нагрівання NaOH вводили у дисперсію, при цьому pH середовища було збільшено до ~ 7 . Синтезовані частинки були вилучені за допомогою вакуумного фільтра, відмивалися з Na^+ і Cl^- дистильованою водою і висушувалися при температурі 120-140°C.

Синтезовані зразки діоксиду титану містять 0,5, 1,0 і 1,5% атомів Бору відповідно позначають 0,5В- TiO_2 ; 1.0В- TiO_2 , і 1,5В- TiO_2 .

Дослідний зразок, який не містить у своїй структурі Бор позначено як а- TiO_2 у тексті цієї роботи.

2.2. Адсорбційні дослідження. Кінетика адсорбції іонів Sr (II).

Кінетичні залежності адсорбції Sr(II) із 0,005М розчину SrCl_2 досліджуваними зразками TiO_2 наведені на рис. 4. З них видно, що протягом 30 хв

контакту електроліту з адсорбентом адсорбується 75 % катіонів, але рівноважний стан при цьому процесі настає лише через 2-2,5 години.

Описуючи кінетику адсорбції катіонів Sr(II) використали відомі математичні рівняння дифузійної моделі Вебера-Моріса, моделі Еловича та моделі Лагергрена псевдопершого та псевдодругого порядку [27-30] (табл. 2)

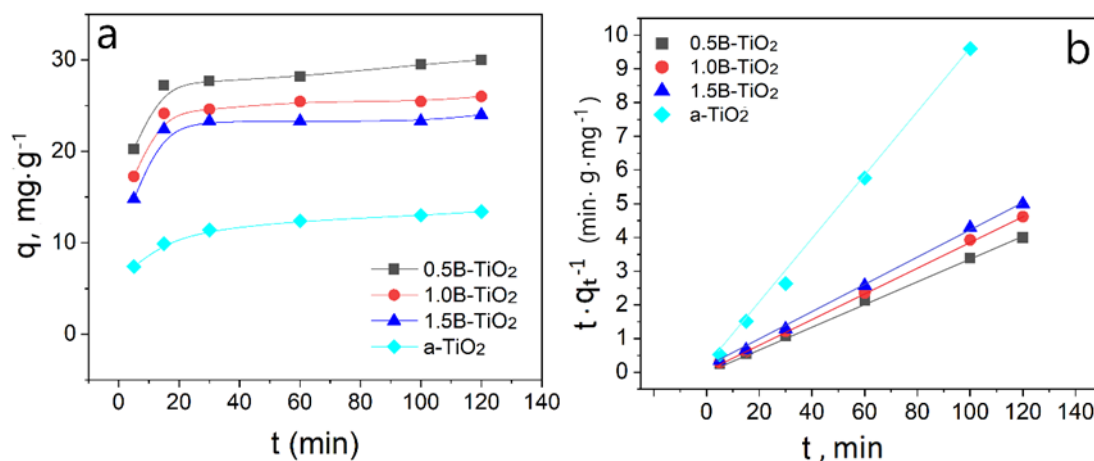


Рис. 4. (а) Залежність величини адсорбції іонів стронцію від тривалості взаємодії ; (б) застосування моделі Лагергрена на основі рівняння псевдодругого порядку.

Таблиця 2.

Аналітичні рівняння кінетичних моделей

Кінетична модель	Лінійне рівняння
Дифузії	$q_t = K_1 t^{1/2} + K_0$
Еловича	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln t + \frac{1}{\beta} \ln (\alpha \cdot \beta)$
Псевдопершого порядку	$\text{Lg} (q_p - q_t) = \ln q_p - \frac{K_2}{2.303} t$
Псевдодругого порядку	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_3 q_p^2} + \frac{t}{q_p}$

У цьому рівнянні: q_p та q_t - адсорбційна ємність у стані рівноваги та в момент часу t відповідно, мг г^{-1} ; K_1 ($\text{мг/г хв}^{0,5}$), K_0 , K_1 (хв^{-1}), K_3 ($\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} / \text{хв}^{-1}$), α (мг/г хв) – швидкісні коефіцієнти псевдопершого порядку, псевдодругого. рівняння порядку, внутрішньочастинкової дифузії та в кінетичних моделях Еловича; β (мг/г)- константа десорбції в рівнянні Еловича [31].

Відповідність рівняння кінетичної моделі адсорбції експериментальним результатам оцінювали за коефіцієнтом кореляції R^2 [31]. Результати апроксимації експериментальних залежностей до теоретичних розрахунків наведено в табл. 3. Вони показують, що найбільш адекватна кінетика адсорбції катіонів легованим бором TiO_2 описується рівнянням Лагергрена псевдодругого порядку. R^2 для рівнянь високий і дорівнює 0,9997-0,9994.

Таблиця 3.

Значення параметрів і коефіцієнтів у рівняннях кінетичних моделей для опису адсорбції катіонів Sr(II)

Equation parameter		0.5B-TiO ₂	1.0B-TiO ₂	1.5B-TiO ₂	a-TiO ₂
Pseudo-first-order					
K_2		-0.0111	-0.0108	-0.0086	0.0042
R^2		0.8603	0.7006	0.4664	0.9312
Pseudo-second-order					

K_3		0.0329	0.0381	0.0414	0.0098
R^2		0.9994	0.9997	0.9994	0.9968
Elovich					
α		205.2	155.2	60.1	0.271
β		0.376	0.4217	0.414	0.104
R^2		0.8446	0.7759	0.7123	0.6442
Intra particle diffusion model					
K_1 step1		2.29	2.27	2.63	0.5588
K_0		16.21	13.24	10.02	8.01
R^2		0.8041	0.8005	0.8338	0.9725
K_1 step2		0.394	0.218	0.0937	-
K_0		25.5	23.51	22.67	-
R^2		0.9642	0.8581	0.4301	-

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Методи дослідження характеристик зразків діоксиду титану, допованого бором

Особливу увагу в даній роботі було зроблено на дослідженні характеристик поверхні зразків TiO_2 , які можуть впливати на перебіг адсорбційних процесів.

Методи ІЧ-спектроскопії, TEM та IR- аналізи були використані для аналізу структури, морфології та визначення текстурних характеристик, таких як площа поверхні та розподіл пор за розміром, а також рН точки нульових зарядів.

XRD аналізи показали присутність чистого анатазу TiO_2 з розмірами кристалітів 13 і 11 нм [32]. Зображення чистого $\alpha\text{-TiO}_2$ і допованого бором TiO_2 були отримані за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (TEM) LSM 2100F. Прискорювальна напруга під час роботи трансмісійного електронного мікроскопа становила 200 кВ і більше, що дозволяло реєструвати зображення нанометрового масштабу. Також використовувався режим відтворення світлового поля.

Фазовий склад чистого $\alpha\text{-TiO}_2$ та модифікованих зразків $0,5\text{B-TiO}_2$, $1,0\text{B-TiO}_2$, $1,5\text{B-TiO}_2$, параметри решітки та розміри первинних кристалітів досліджували на дифрактометрі STOE STADIP у випромінюванні мідного аноду. Фокусування променів здійснювалося за схемою Бреґґа-Брентано. Аналіз записаних дифрактограм за Рітвельдом проводили за програмою SHELXL-97 [33, 34].

Дослідження площі поверхні зразків та розподілу їх пор за розмірами проводили за допомогою ізотерм низькотемпературної адсорбції-десорбції N_2 . Для цього використовувалося обладнання Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Перед вимірюванням зразки прожарювали у вакуумі при 180°C протягом 24 годин. Площу поверхні зразків розраховували згідно з теорією BET (Брунауера-Еммета-Теллера). Розмір пор був оцінений за допомогою теорії функціоналу щільності (DFT). Слід зазначити, що при розрахунку площі поверхні адсорбентів теорії BET і DFT дають результати, які добре узгоджуються одна з одною. Однак, оскільки обчислення площі поверхні за допомогою теорії Брунауера-Еммета-Теллера є загальновизнаним, ми також використали цю конкретну теорію.

Для якісного та кількісного аналізу зразків використовували ІЧ-спектроскопію, за допомогою якої можна оцінити структуру комплексу, іони в

сполуках, фазовий склад, а також різні координаційні стани атомів бору в структурі анатазу та рутилу. ІЧ-спектри зразків отримували на двопробеному спектрофотометрі SPECORD M80. Для запису спектру наважку (4 мг) змішували з KBr у співвідношенні 1:100 і подрібнювали у вібраційному млині протягом 10 хвилин. З отриманої суміші шляхом пресування формувалася прозора пластина розміром $20 \times 5 \text{ мм}^2$.

Для оцінки здатності поверхні синтезованих адсорбентів приєднувати катіони або аніони визначали рН точки нульових зарядів поверхні. Як правило, pH_{pzc} – це значення від'ємного десяткового логарифма активності потенціаловизначального іона поверхні твердого тіла, що контактує з електролітичним середовищем. Визначення рН точки нульового заряду поверхні $\alpha\text{-TiO}_2$ та зразків TiO_2 , легованого атомами бору, проводили методом дрейфу водневого індикатора середовища.

3.2. Адсорбційні дослідження та розрахунок кількості центрів адсорбції зразків TiO_2

Дослідження адсорбції проводили в періодичних умовах. До 0,05 г адсорбенту додавали 5 мл досліджуваного водного розчину SrCl_2 . Співвідношення рідина:тверда фаза (L:S) становило, відповідно, 100. Спочатку досліджували залежність адсорбції іонів стронцію від тривалості взаємодії, так звану кінетику адсорбції. Таким чином визначено тривалість взаємодії, за якої в реакційній суміші встановлюється адсорбційна рівновага. Крім того, визначено можливий механізм перебігу адсорбційних процесів за допомогою чотирьох найпоширеніших кінетичних моделей адсорбції.

Ізотерми адсорбції вимірювали в певний час рівноваги. Для цього збільшували початкову концентрацію іонів стронцію в розчині. Початкову та залишкову (рівноважну) концентрацію іонів стронцію визначали прямим комплексометричним титруванням індикатором Еріохромом Чорним Т.

При дослідженні адсорбції аніонів рівноважну концентрацію адсорбату визначали за методом Мора, який використовує титрування стандартним розчином нітрату срібла з хроматом калію як індикатор. Значення адсорбції розраховували за формулою:

$$q_e = \frac{[(C_0 - C_e) \cdot V]}{m} \quad (4)$$

Для аналітичного опису рівноважної адсорбції катіонів Sr (II) зразками TiO₂ використовували рівняння Ленгмюра і Фрейндліха [28, 29]:

$$q_e = \frac{A_{\infty} K C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

Де – кількість поглинання адсорбату в стані рівноваги, мг г⁻¹; A_∞ – максимальне значення адсорбції, яке відповідає заповненню всіх центрів адсорбції, мг г⁻¹; K_L – константа рівняння Ленгмюра, (L мг⁻¹) – величина, обернена до концентрації C_e, при якій адсорбція становить ½ A_∞; C_e – рівноважна концентрація адсорбату, мг л⁻¹.

$$q_e = K_f C_e^n \quad (6)$$

Кількість центрів кислотної адсорбції N на поверхні адсорбенту площею 10 нм² розраховували за рівнянням:

$$N = \frac{q_{max} \cdot N_A}{S_{BET} \cdot 10^{17}} \quad (7)$$

Тут q_{max} – експериментально визначена максимальна адсорбція катіонів Sr (II), (моль г⁻¹); S_{BET}- питома поверхня адсорбенту, (м² · г⁻¹); N_A - стала Авогадро (6,022 · 10²³)

Дослідження впливу кислотності розчину на показники адсорбції проводили шляхом додавання до реакційної суміші 5 мл розчину HNO₃ або амонійного буферного розчину до досягнення необхідного значення рН. Відповідно

відношення L:S зросло до 200. Кислотність розчину контролювали за допомогою рН-метра з хлорсрібним електродом.

3.3. Характеристика фазового складу та морфології отриманих зразків діоксиду титану

Фазовий склад чистого (немодифікованого) діоксиду титану та модифікованих зразків, параметри ґратки та розміри первинних кристалітів наведені в Табл. 2.

Чистий α - TiO_2 містить одну фазу – анатаз. Наявність атомів бору у зразку $0,5\text{B-TiO}_2$ призводить до утворення однофазного матеріалу – рутилу [35]. Проте збільшення вмісту атомів бору призводить до утворення двофазних зразків $1,0\text{B-TiO}_2$ та $1,5\text{B-TiO}_2$. Ці боровмісні зразки складаються з анатазної та рутильної модифікацій TiO_2 у кількості 30% мас., % та 70% мас.,% (57% мас.,% та 43% мас.,%) мас відповідно.

Ізотерми чистих низькотемпературної адсорбції/десорбції молекул N_2 базового α - TiO_2 та борвмісних зразків наведені на рис. 5 та показані в табл. 3. З них видно, що за питомою поверхнею SBET та за об'ємом пор V_p зразок рутилу $0,5\text{B-TiO}_2$ поступається базовому зразку анатазу α - TiO_2 та зразкам анатазу-рутилу $1,0\text{B-TiO}_2$ та $1,5\text{B-TiO}_2$. Таким чином, SBET та об'єм пор V_p анатаз-рутилового зразка $1,0\text{B-TiO}_2$ більш ніж удвічі перевищують ці показники для $0,5\text{B-TiO}_2$ рутилу. Однак порівняння зразка рутилу $0,5\text{B-TiO}_2$ з борвмісними зразками TiO_2 , описаними в літературі [36-39], свідчить про те, що площа поверхні зразка $0,5\text{B-TiO}_2$ залишається більшою, ніж описана для борвмісного зразка.

Мікропори та мезопори в зразках є проміжками між первинними частинками та їх агрегатами. Радіуси мезопори зразка рутилу $0,5\text{B-TiO}_2$ знаходяться в діапазоні значень 1,0-2,0 нм. Вони менші за розміром порівняно з радіусами інших адсорбентів. Це пояснюється тим, що частинки цього зразка мають форму ворсинок. Основні особливості полягають у тому, що в асоціатах

ворсинки згортаються в «пучки», що зумовлює утворення особливо дрібних мезопор. Зовнішній вигляд таких частинок показано на рис.6. Розмір пор і розподіл об'єму показані на рис.7.

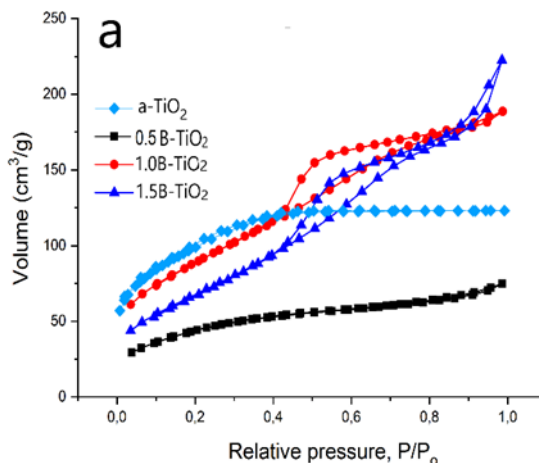


Рис.5. Ізотерми низькотемпературної адсорбції/десорбції N₂ чистого a-TiO₂ та борвмісного TiO₂ зразків.

Таблиця 2.

Текстурні характеристики досліджуваних зразків та параметри кристалічних ґраток анатазу та рутилу TiO₂

Sample	Anatase						Rutile					
	Con- tent, %	a, Å	c, Å	Ti-O (axial), Å	Ti-O (plane), Å	Particle size, nm	Con- tent, %	a, nm	c, nm	Ti-O (axial), Å	Ti-O (plane), Å	Par- ticle size, Nm
a-TiO ₂	100	3.784	9.513	1.9787	1.9337	2.9±1.4	—	—	—	—	—	—
0,5B/TiO ₂	—	—	—	—	—	—	100	4.610	2.955	1.9924	1.9466	5.1
1,0B/TiO ₂	70±4	3.796	9.496	1.9752	1.9395	3.5	30±3	4.637	2.946	2.0040	1.9480	6.1
1,5B/TiO ₂	57±2	3.787	9.499	1.9758	1.9351	3.9	43±2	4.602	2.958	1.9889	1.9463	5.7

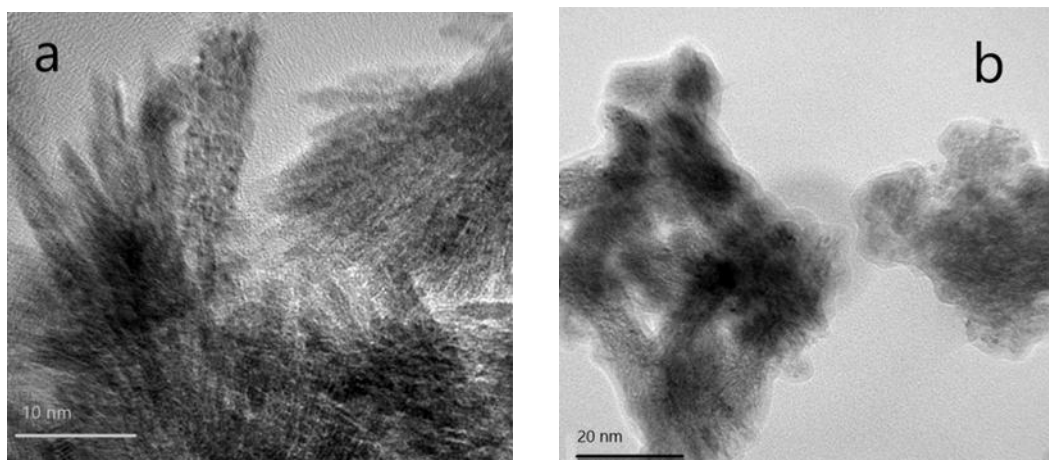


Рис.6. ПЕМ-зображення наночастинок зразка рутилу 0,5В-ТіО₂ (а); та анатаз-рутильного зразка 1,0 В-ТіО₂ (б).

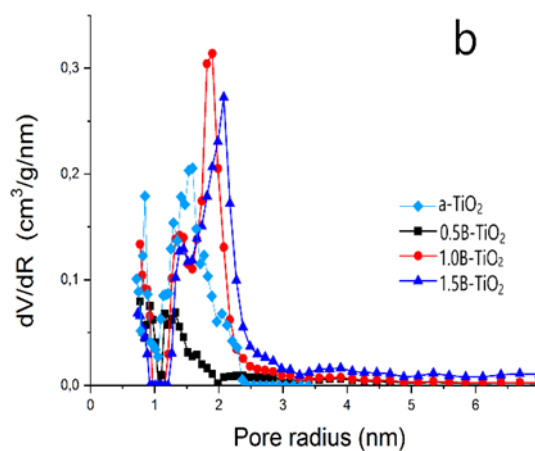


Рис. 7. Розподіл пор за розмірами в досліджуваних зразках досліджували за величиною їх ефективних радіусів.

Таблиця 3

Технічні характеристики (питома поверхня, об'єм пор)

Sample	S_{BET} (m^2g^{-1})	S_{micro} (m^2g^{-1})	S_{meso} (m^2g^{-1})		V_p (cm^3g^{-1})	V_{micro} (cm^3g^{-1})	V_{meso} (cm^3g^{-1})
a-TiO ₂	239.4	100.5	138.9		0.1519	0.054	0.098
0.5B-TiO ₂	151.6	81.73	69.87		0.1158	0.04175	0.07405
1.0B-TiO ₂	316.1	14.25	301.85		0.2918	0.00661	0.28519
1.5B-TiO ₂	254.1	-	254.1		0.3442	-	0.3442

Як видно, введення катіонів В (III) в решітку оксидного матеріалу впливає не тільки на кристалічну структуру, але й на морфологію діоксиду титану. Зокрема, питома поверхня зразка рутилу 0,5В- TiO_2 становить $152 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ і значно менша порівняно з іншими зразками. Об'єм пор в ньому також невеликий і становить $0,116 \text{ см}^3\text{г}^{-1}$.

Питома поверхня мікропори становить $81,7 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ і перевищує питому поверхню мезопор, яка дорівнює $69,9 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$. Відповідно до розподілу пор за розміром (рис.7), в однофазному зразку рутилу переважають пори радіусом 1,3 нм.

У двофазних зразках 1,0В- TiO_2 і 1,5В- TiO_2 основна кількість пор має радіус 1,8 нм і 2,1 нм відповідно.

Питома поверхня двофазних зразків 1,0В- TiO_2 і 1,5В- TiO_2 становить відповідно $316 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ і $254 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ і перевищує питому поверхню однофазних зразків рутилу 0,5В- TiO_2 і анатазу $\alpha\text{-TiO}_2$.

Із збільшенням фази анатазу в зразку 1,5В- TiO_2 його питома поверхня зменшується. Об'єм пор двофазних зразків утричі перевищує об'єм пор однофазного зразка рутилу.

Однофазний і двофазний мезопористий легований бором TiO_2 , синтезований золь-гель методом, може досягати іонообмінних властивостей. На це вказують їх особливі структурно-морфологічні характеристики. Відповідно до [40-44] введення атомів В в структуру TiO_2 сприяє підвищенню фотоактивності оксидного матеріалу.

3.4. Утворення молекул титанборату та їх вплив на кристалізацію діоксиду титану

Нагрівання суміші розчину прекурсора $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{3+} 3\text{Cl}$ і боратної кислоти H_3BO_3 , що відповідає стехіометрії зразка 0,5В- TiO_2 , викликає наступні реакції.

Відбувається окиснення катіонів Ti^{3+} до Ti^{4+} :



Вивільнені електрони відновлюють молекули H_2O , що в свою чергу викликає утворення OH^- -аніонів:



Гідроліз катіонів аквакомплексу відбувається OH^- -аніонами, що призводить до утворення молекул гідроксиду титану:



Частина катіонів $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{4+}$ приєднує аніони боратних кислот:



Оскільки електронегативність атомів В становить 2,04 і перевищує електронегативність атомів Ті (1,54), то утворені молекули титанборату $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{OB}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ першими беруть участь у процесі поліконденсації з молекули $\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Більш висока електронегативність атома В відносно електронегативності атома Ті викликає зміщення електронної густини в містках Ті-О-В в молекулі борату титану в бік атома Бору.

Це викликає подовження міжатомної відстані Ті-О в молекулі борату титану.

3.5. Адсорбція іонів стронцію модифікованими зразками TiO_2

На рисунку 8 (a-d) показано ізотерми адсорбції катіонів $\text{Sr}(\text{II})$ зразками TiO_2 . Вони показують, що адсорбційна здатність модифікованих адсорбентів 0,5В- TiO_2 , 1,0В- TiO_2 і 1,5В- TiO_2 вище, ніж відповідне значення для немодифікованого адсорбенту а- TiO_2 .

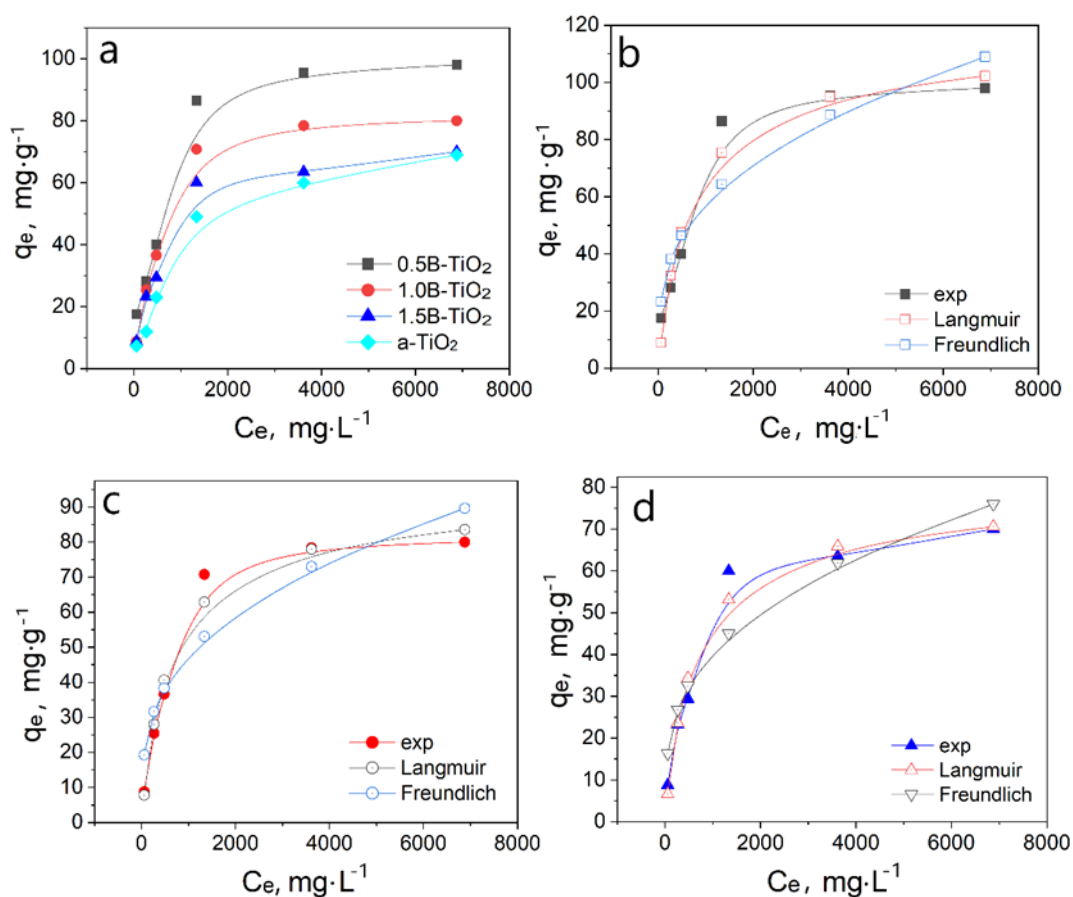


Рис.8. (а) Ізотерми адсорбції Sr(II) досліджуваними зразками TiO_2 . Нелінійна апроксимація результатів експериментальної рівноваги за теоріями адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха для (б) 0,5В- TiO_2 ; (в) 1,0В- TiO_2 ; (г) 1,5В- TiO_2

Однофазний рутиловий адсорбент 0,5В- TiO_2 демонструє найбільшу ефективність серед усіх зразків, допованих бором.

Таблиця 4.

Параметри рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха для адсорбції іонів Sr(II) TiO₂, допованим бором

Adsorption theory	Parameters of equation	Adsorbent			
		0.5B-TiO ₂	1.0B-TiO ₂	1.5B-TiO ₂	a-TiO ₂
Langmuir	K _L	0.001549	0.00169	0.00169	0.00012
	A _{max}	111.92	90.77	76.68	151.66
	Q _{max} calc	102.3	83.58	70.6	68.84
	Q _{max} exp	98	80	70	70.8
	R ²	0.9905	0.9953	0.9944	0.9428
	χ ²	12.02	1.899	2.408	42.38
Freundlich	K _f	6.42	5.34	4.52	0.358
	n	0.32	0.319	0.319	0.5946
	Q _{max} calc	108.9	89.66	75.99	67.58
	Q _{max} exp	98	80	70	70.8
	R ²	0.9730	0.9724	0.9770	0.9574
	χ ²	14.11	14.32	9.74	21.26

Рівняння ізотерм адсорбції Sr (II) найбільш достовірно описують процес адсорбції в наближенні теорії Ленгмюра. Про це свідчать високі значення коефіцієнта кореляції R² (0,9953-0,9905) і низькі значення параметра χ² (1,899-12,02). Результати добре узгоджуються з розрахунками кінетичних моделей, згідно з якими найбільші коефіцієнти лінійної апроксимації отримані для рівняння псевдодругого порядку (табл. 4).

Це значно підвищує достовірність розрахунків кількості кислотних і лужних адсорбційних центрів на поверхні TiO₂ площею 10 нм². Кількість центрів адсорбції кислот і основ на площі поверхні TiO₂ площею 10 нм² розраховували за значеннями адсорбції катіонів Sr(II) у нейтральному середовищі (з рН = 7,0).

При рН середовища, рівному $P_{H_{TH3}}$ відповідного адсорбенту, коли поверхневий заряд дорівнює нулю, кількість кислотних центрів дорівнює кількості лужних. Із зростанням рН середовища відносно $P_{H_{TH3}}$ кількість центрів основи $\equiv TiOH^{\delta-}$ різко зменшується, а кількість кислотних центрів $\equiv TiOH^{\delta+}$ залишається незмінною. І навпаки, зі зниженням рН середовища відносно $P_{H_{TH3}}$ кількість кислотних центрів $\equiv TiOH^{\delta+}$ різко зменшується, а число основних центрів $\equiv TiOH^{\delta-}$ не змінюється. Дані, наведені в табл. 5, показують, що кількість кислотних центрів $\equiv TiOH^{\delta+}$ на площі поверхні 10 nm^2 зразка рутилу 0,5В- TiO_2 становить 49,8 одиниць і є найбільшою порівняно з іншими зразками.

Кількість базисних центрів $\equiv TiOH^{\delta-}$ у цьому зразку дорівнює 46,9 од. Вона менша порівняно з кількістю $\equiv TiOH^{\delta+}$. Це пов'язано з більшим водневим індексом середовища порівняно з $P_{H_{TH3}}$ цього зразка. Кількість кислотних центрів анатаз-рутилових зразків 1.0В- TiO_2 і 1.5В- TiO_2 відповідно дорівнює 17.3 і 18.9 одиниць на площі поверхні 10 nm^2 . Зазначена кількість кислотних центрів близька до кількості цих центрів у голому зразку а- TiO_2 .

Таким чином, більш висока адсорбційна здатність зразка рутилу 0,5В- TiO_2 до катіонів $Sr(II)$, ніж чистого а- TiO_2 , зумовлена його кристалічною структурою та присутністю в цій структурі інкорпорованих атомів бору.

Таблиця 5.

Кількість кислотних і лужних центрів адсорбції на поверхні TiO_2
площею 10 nm^2

Adsorbent	The number of adsorption centers on the surface area of 10 nm^2			Percentage of $\equiv TiOH^{\delta+}$, %
	$=O_2BOH$	$\equiv TiOH^{\delta+}$	$\equiv TiOH^{\delta-}$	
a- TiO_2	-	19.8	-	15.2
0.5В- TiO_2	1.6	49.8	46.9	38.3
1.0В- TiO_2	-	17.3	4.4	13.3
1.5В- TiO_2	-	18.9	2.3	14.5

В ІЧ-спектрі зразка 0,5В- TiO_2 (рис. 9, спектр 2) флуктуації груп VO_3 слабкі за інтенсивністю в смугах 1400; 1110 і 974 cm^{-1} . Перші дві смуги належать до вироджених асиметричних коливань VO_3^- угруповань, а третю смугу ми відносимо до асиметричних деформаційних коливань В-ОН [45, 46].

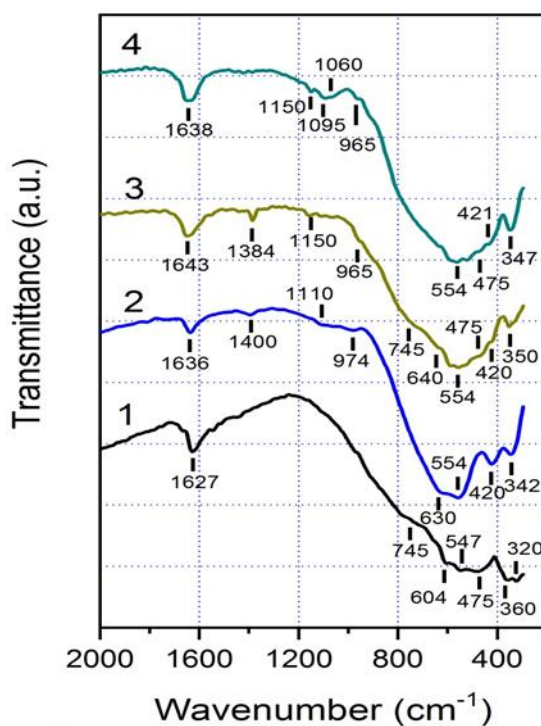


Рис. 9. ІЧ-спектри базового зразка а- TiO_2 (1) та 0,5В- TiO_2 (2), 1,0В- TiO_2 (3), 1,5В- TiO_2 (4).

Монодентатні молекули титаноборату створюють $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{OB}(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при синтезі зразка 0,5В- TiO_2 в реакційній суміші попередника аквакомплексу титану $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{3+} 3\text{Cl}^-$ та боратної кислоти. $\text{B}(\text{OH})_3$. Ці молекули в процесі поліконденсації діють як промотор для утворення рутилу, оскільки довжина зв'язку Ti-O в них співмірна із середньою довжиною Ti-O в октаедрах рутилу TiO_6 .

У процесі синтезу зразків 1.0В- TiO_2 та 1.5В- TiO_2 завдяки високому хімічному потенціалу реакційної суміші виникають молекули з бідентатною моноядерною структурою $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{O}_2\text{BOH}2\text{H}_2\text{O}$, що зумовлює утворення анатазної фази. TiO_2 . Відстань Ti-O в цій молекулі співмірна із середньою довжиною зв'язку Ti-O в октаедрах фази анатазу. Крім анатазу, ці зразки містять відповідно 30 і 43% рутилу. Атоми В знаходяться в тетраедричній координації, пов'язані з атомами Оксигену в анатазі TiO_2 . ІЧ-спектри анатазної фази аніону BO_4^{4-} належать смугам 1150 і 965 cm^{-1} (рис. 10, спектри 3 і 4) [45-48].

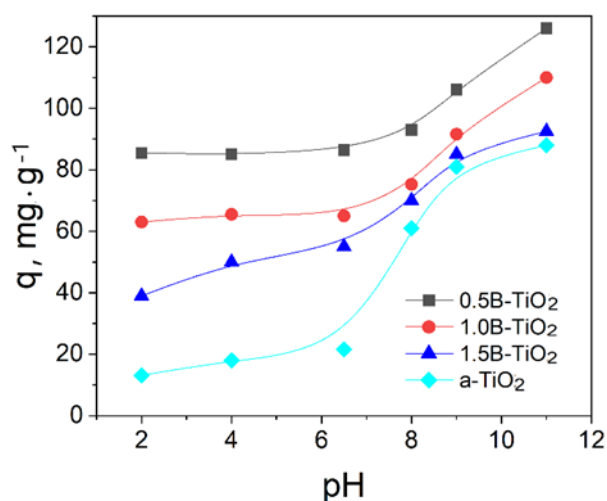


Рис. 10. Адсорбція катіонів $\text{Sr}(\text{II})$ зразками TiO_2 у середовищі з різним рН.

Аніони BO_4^{4-} переважно локалізовані в об'ємі фази анатазу. Тетраедрична координація атомів Бору по відношенню до атомів Оксигену зменшує індукційний вплив атомів Бору на перерозподіл електронної густини в B-O-Ti містках і не призводить до утворення додаткових центрів адсорбції кислоти на поверхні оксидного матеріалу.

Кількість кислотних центрів $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$ на площі поверхні 10 nm^2 у зразках 1,0В- TiO_2 та 1,5В- TiO_2 становить 17,3 та 18,9 одиниць відповідно (табл. 5). Це число кислотних центрів приблизно відповідає числу центрів немодифікованого а-

TiO₂. Ці дані свідчать про відсутність атомів Бору в структурі рутилу двофазних зразків.

Слід зазначити, що збільшення кількості кислотних центрів $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$ у зразку рутилу 0,5B-TiO₂ більш ніж у два рази за рахунок імпрегнації лише 1,6 одиниць груп $=\text{O}_2\text{VOH}$ на площі поверхні 10 нм². Збільшення кількості кислотних центрів на поверхні досліджуваного адсорбенту можна забезпечити шляхом запобігання утворенню в процесі синтезу молекул титанборату з бідентатною структурою.

3.6. Регенерація адсорбентів

Можливість регенерації адсорбенту проводили за схемою адсорбції-десорбції катіонів Sr (II) – висушування адсорбенту та повторна адсорбція. Адсорбцію катіонів проводили з 0,01М розчину хлориду стронцію при рН = 8. Видалення адсорбованих катіонів стронцію проводили з використанням 0,01М HNO₃ як елюента. Регеновані адсорбенти промивали дистильованою водою, висушували, зважували і знову використовували для адсорбції катіонів Sr(II) за тих же умов. Величина адсорбції катіонів Sr (II) залишалася незмінною протягом семи циклів адсорбції-десорбції.

Крім того, величина адсорбції після регенерації склала $39,8 \div 7,2 \text{ мг г}^{-1}$ для адсорбенту 0,5B-TiO₂ при довірчому рівні 95%. Результати випробувань свідчать про придатність легованого бором діоксиду титану в кислому середовищі та його здатність до регенерації [49].

ВИСНОВКИ

1. Описано рідкофазний золь-гель синтез наночастинок діоксиду титану з використанням розчину аквакомплексного прекурсора $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$ та модифікатора H_3BO_3 . Встановлено, що використання даних прекурсорів сприяє утворенню мезопористого адсорбента.
2. Введення в структуру діоксиду титану атомів Бору, як модифікуючого компонента, призводить до збільшення адсорбційної здатності в 1,8 разів. Допування бором покращує кислотність Льюїса, внаслідок того, що атоми бору з борної кислоти вклинюються в кристалічну решітку діоксиду титану, як міжвузлові атоми і тим самим збільшуючи число кислотних центрів Льюїса (центрів з дефіцитом електронів).
3. Максимальні значення адсорбції катіонів $\text{Sr}(\text{II})$ рутиловим адсорбентом у середовищі нейтрального електроліту досягають $102,3 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$, тоді як для немодифікованого анатазного адсорбенту $\alpha\text{-TiO}_2$ вона дорівнює $68,8 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$.
4. Кількість центрів кислотної адсорбції $\equiv \text{TiOH}^{\delta+}$ на поверхні рутилового адсорбенту $0,5\text{B-TiO}_2$ становить ~ 50 одиниць на площі поверхні 10 нм^2 .
5. Анатазно-рутилові адсорбенти $1,0\text{B-TiO}_2$ та $1,5\text{B-TiO}_2$ містять відповідно 70% та 57% фази анатазу. Вони значно поступаються за адсорбційною здатністю до катіонів $\text{Sr}(\text{II})$ порівняно з рутиловим адсорбентом $0,5\text{B-TiO}_2$. Це пояснюється тим, що атоми бору локалізовані в основному в анатазній фазі і разом з атомами кисню утворюють тетраедричні групи BO_4 . Тетраедрична координація атомів Бору відносно атомів Оксигену в структурі анатазу зменшує індукційний вплив атомів Бору на перерозподіл електронної густини в містках B-O-Ti і не призводить до утворення додаткових центрів адсорбції кислоти на поверхні анатазу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1]. Vasylyeva, H.V. et al., 2005. Radiochemical studies of lanthanum micro-amounts in water solution, *Journal of Molecular Liquids*, 1(3) 41-44.
<https://www.DOI:10.1016/j.molliq.2004.07.008>.
- [2]. Vasylyeva, H., Mironyuk, I., Strilchuk, M., et al., 2021a. Adsorption of zirconium ions by X-type zeolite. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 11 (5), 13421. <http://dx.doi.org/10.33263/BRIAC115.1342113431>
- [3]. Tatarchuk, T., Naushad, Mu., Tomaszewska, J., Kosobucki, P., et al., 2020. Adsorption of Sr (II) ions, and salicylic acid onto magnetic magnesium-zinc ferrites: isotherms and kinetic studies. *Environ Sci Pollut Res Int.* 27 (21), 26681-26693.
<https://www.doi.org.10.1007/s11356-020-09043-1>
- [4]. Verbych S., Hilal H., Sorokin G., Leaper M., 2010. Ion Exchange Extraction of Heavy Metal Ions from Wastewater. *Separation Science and Technology* 39(9):2031-2040. <http://dx.doi.org/10.1081/SS-120039317>
- [5]. Shaobin Wang, Yuelian Peng. 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 156(1):11-24.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>
- [6]. Mironyuk, I., Tatarchuk, T., Vasylyeva, H., Gun'ko, V., Mykytyn, I.: Effects of chemisorbed arsenate groups on the mesoporous titania morphology and enhanced adsorption properties towards Sr (II) cations, *J. of Molecular Liquids*, 282 , 587 (2019). <https://doi:10.1016/J.MOLLIQ.2019.03.026>.
- [7]. Mironyuk, I., Tatarchuk, T., Vasylyeva, H., Naushad, Mu., Mykytyn, I.: 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://www.doi.org/10.1016/j.jece.2019.103430>
- [8]. Mironyuk, I., Mykytyn, I., Vasylyeva, H., Savka, Kh.: Sodium-modified mesoporous TiO₂: sol-gel synthesis, characterization and adsorption activity toward

- heavy metal cations. J. of Molecular Liquids, 316 (10), 113840 (2020).
<https://www.doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113840>
- [9]. Mironyuk, I., Tatarchuk, T., Naushad, Mu., Vasylyeva, H., Mykytyn, I.: Highly Efficient Adsorption Of Strontium Ions By Carbonated Mesoporous TiO₂. J. of Molecular Liquids, 285, 742 (2019).
<https://www.doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.111>
- [10]. Mironyuk, I., Mykytyn, I., Vasylyeva, H.: Structural and morphological properties of titanium dioxide nanoparticles doped by Boron atoms, Physics and Chemistry of Solid State, 23(3), 542-549. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.3.542-549>
- [11]. I.F. Mironyuk, L.M. Soltys, T.R. Tatarchuk, Kh.O.Savka, Methods of Titanium Dioxide Synthesis (Review), Phys. Chem. Solid State, V.21, No.3(2020) pp.462-477, <https://doi.org/10.15330/pcss.21.3.462-477>
- [12]. M. Kobayashi, H. Kato, T. Miyazaki, M. Kakihana, Ceramics2(1), 56(2019), <https://doi.org/10.3390/ceramics2010005>
- [13]. J. Kang, L. Gao, M. Zhang, J. Pu, L. He, R. Ruan, M. Omran, J. Peng, G. Chen, Adv. Powder Technol. 31(3), 1140(2020), <https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.12.042>
- [14]. P. Selvaraj, A. Roy, H. Ullah, P. Sujatha Devi, A.A. Tahir, T.K. Mallick, S. Sundaram, Int. J. Energy Res. 43(1), 523(2019), <https://doi.org/10.1002/er.4288>
- [15]. A. Sivkov, Y. Vympina, A. Ivashutenko, I. Rakhmatullin, Y. Shanenkova, D. Nikitin, I. Shanenkov, Plasma dynamic synthesis of highly defective fine titanium dioxide with tunable phase composition, Ceramics International, Volume 48, Issue 8, 2022, 10862-10873, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.303>
- [16]. T.W. Chen, S. Chinnapaiyan, S.M. Chen, A. Hossam Mahmoud, M.S. Elshikh, H. Ebaid, M. Taha Yassin, Ultrason. Sonochem. 62, 104872(2020), <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104872>
- [17]. Ulrich Schubert, Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing, J. Mater. Chem., 2005,15, 3701-3715, <https://doi.org/10.1039/B504269K>

- [18]. Kakihana, M. Invited review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 6, 7–55 (1996). <https://doi.org/10.1007/BF00402588>
- [19]. G. V. Aguilar, Introductory Chapter: A Brief Semblance of the Sol-Gel Method in Research, 2018, <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.82487>
- [20]. Zhang H., Banfield J. F. Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline TiO₂. *Chem. Rev.* 2014,114 (19), 9613-9644. <https://doi.org/10.1021/cr500072j>
- [21]. S. G. Ullattil, P. Periyat, Sol-Gel Synthesis of Titanium Dioxide, In book: Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications (pp.271-283), 2017, http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-50144-4_9
- [22]. Shu-Hui Guan, Kun-Feng Zhao, Qin Tong, Qin-Xiong Rao, Lin Cheng, Wei Song, Qi-Cai Zhang, Xian-Li Wang, Wei-Guo Song, A review of photocatalytic materials application on nonylphenol degradation, *Environmental Challenges*, Volume 4, 2021, 100172, <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100172>
- [23]. Jillian F. Banfield, Brian L. Bischoff, Marc A. Anderson, TiO₂ accessory minerals: coarsening, and transformation kinetics in pure and doped synthetic nanocrystalline materials, *Chemical Geology*, Volume 110, Issues 1–3, 25 November 1993, Pages 211-231, [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90255-H](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90255-H)
- [24]. M.S. Mirghani, Vanadium doped titania nanoparticles for photocatalytic removal of heavy metals from aqueous solutions, *Journal of Experimental Nanoscience*, 2021, <https://doi.org/10.1080/17458080.2021.1886277>
- [25]. L. Cano-Casanova, A. Ansón-Casaos, Javier Hernández-Ferrer, Ana M. Benito, Surface-Enriched Boron-Doped TiO₂ Nanoparticles as Photocatalysts for Propene Oxidation, 2022, *ACS Applied Nano Materials* 5(9), <http://dx.doi.org/10.1021/acsanm.2c02217>
- [26]. Tong Wei, Zhiyong Fan, Guohua Zhao, Enhanced adsorption and degradation of nonylphenol on electron-deficient centers of photocatalytic surfaces, *Chemical*

- Engineering Journal, Volume 388, 2020, 124168,
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124168>
- [27]. Wu F.-Ch., Tseng R.-L., Juang R.-Sh.: Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. Chemical Engineering Journal, 150 (2-3), 366 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014>.
- [28]. Tran H.N., You S-J., Hosseini-Bandegharai A., Chao H-P., et al.: 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>.
- [29]. Adamson, A.W.: Physical chemistry of surfaces, 3rd edition, Wiley-Interscience, New York (1976), P.698. <https://doi.org/10.1002/pol.1977.130151014>
- [30]. Plazinski, W., Rudzinski, W., Plazinska. A.: 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>.
- [31]. Tran H.N., You S-J., Hosseini-Bandegharai A., Chao H-P., et al.: 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>.
- [32]. R.S. Dubey, Katta Venkata Krishnamurthy, Shyam Singh, Experimental studies of TiO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel and solvothermal routes for DSSCs application, Results in Physics, Volume 14, 2019, 102390, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102390>
- [33]. Rodriguez-Carvajal. FULLPROF: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis// Abstracts of the satellite meeting on powder diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France. 127 p. (1990).
- [34]. G.M. Sheldrick. SHELXL-97. Program for the refinement of crystal structures. Göttingen: Univ. Göttingen, Germany (1997).

- [35]. David Hestenes; Jeremy Holt (January 2007). "The Crystallographic Space Groups in Geometric Algebra" (PDF). *Journal of Mathematical Physics*. 48 (2): 023514, <https://doi.org/10.1063/1.2426416>
- [36]. Esra Bilgin Simsek, Solvothermal synthesized boron-doped TiO₂ catalysts: Photocatalytic degradation of endocrine-disrupting compounds and pharmaceuticals under visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 200, 309 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.016>
- [37]. M. Bettinelli, V. Dallacasa, D. Falcomer, P. Fornasiero, V. Gombac, T. Montini, L. Romanò, A. Speghini,
- [38]. Photocatalytic activity of TiO₂ doped with boron and vanadium, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 146, Issue 3, 2007, Pages 529-534, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.053>.
- [39]. Niu Pingping, Wu Guanghui, Chen Pinghua, et al., Optimization of Boron Doped TiO₂ as an Efficient Visible Light-Driven Photocatalyst for Organic Dye Degradation With High Reusability. *Frontiers in Chemistry*, 8 (2020); <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fchem.2020.00172>
- [40]. G. Lefèvre, In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxides, *Adv. Colloid. Interfac.* 107, 109 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.cis.2003.11.002>.
- [41]. X.-S. Liu, Chapter 6 -Inorganic Photochemical Synthesis, Editor(s): Ruren Xu, Yan Xu, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry (Second Edition)*, Elsevier, (2017) 143-165. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63591-4.00006-9>
- [42]. Kui Zhang, Xiangdong Wang, Tianou He, Xiaoling Guo, Yaming Feng, Preparation and photocatalytic activity of B–N co-doped mesoporous TiO₂, *Powder Technology*, 253, 608 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.12.024>.
- [43]. E. Grabowska, A. Zaleska, J.W. Sobczak, M. Gazda, J. Hupka, Boron-doped TiO₂ Characteristics and photoactivity under visible light, *Procedia Chemistry*, 1(2), 1553 (2009), <https://doi.org/10.1016/j.proche.2009.11.003>

- [44]. Yongqiang Yang, Yuyang Kang, Gang Liu, Hui-Ming Cheng, Homogeneous boron doping in a TiO₂ shell supported on a TiB₂ core for enhanced photocatalytic water oxidation, *Chinese Journal of Catalysis*, 39(3), 431 (2018); [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63043-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63043-8).
- [45]. T. Posch, F. Kerschbaum, D. Fabian, et al. Infrared properties of solid titanium oxides: exploring potential primary dust condensates, *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, 149, 437 (2003).
- [46]. M. Ocaña, V. Fornés, J.V. García Ramos, C.J. Serna. Factors affecting the infrared and Raman spectra of rutile powders, *Journal of Solid State Chemistry*, 75 (2), 364 (1988).
- [47]. G.-W. Peng, S.-K. Chen, H.-S. Liu. Infrared Absorption Spectra and Their Correlation with the Ti-O Bond Length Variations for TiO₂(Rutile), Na-Titanates, and Na-Titanosilicate (Natisite, Na₂TiOSiO₄), *Appl. Spectrosc.*, 49, 1646 (1995).
- [48]. L.I. Myronyuk, I.F. Myronyuk, V.L. Chelyadyn, V.M. Sachko, M.A. Nazarkovsky, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zie, V.M. Gun'ko. Structural and morphological features of crystalline nano titania synthesized in different aqueous media. *Chemical Physics Letters* 583, 103, (2013).
- [49]. S. Hamzah, S. Z. Ramli, N.A. Mohammad, et al. Acid - treated activated carbon for phenolic compound removal in acid pretreatment of lignocellulosic biomass for biogas production. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 10, 5466-5471 (2020). <https://www.doi:10.33263/briac103.466471>