

## АНОТАЦІЯ

*Савка Х. О.* Структура, морфологія та адсорбційні властивості натрованого  $\text{TiO}_2$ . – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія. – Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, 2023.

**Мета даної дисертаційної роботи** - створення адсорбенту на основі мезопористого діоксиду титану кристалічної структури з підсиленими йонообмінними властивостями. Дослідження здатності синтезованого адсорбенту до адсорбційного зв'язування та розділення катіонів важких металів, аніонів і радіонуклідів.

Актуальність даної теми, сучасний стан наукових досліджень у цій галузі, а також різні за своєю будовою і властивостями адсорбенти описані у Розділі 1. Необхідність поглинати катіони важких металів, радіоактивні забруднення, великі полімерні молекули органічних сполук або газу диктується завданнями екології. При очищенні стічних вод від радіонуклідів, морської води від плям мазуту і нафти, або повітря від шкідливих викидів газів, для пом'якшення води або вилучення із водних розчинів надлишку синтетичних барвників нерідко застосовуються матеріали з адсорбційними властивостями, тобто адсорбенти. Адсорбенти набули широкого застосування також у медицині. Короткий огляд адсорбентів, таких як нуль валентне залізо, йонообмінні смоли, шаруваті фосфати, ванадати і титанати багатозарядних металів, міксени і метал-органічні сполуки описані у Розділі 1. У даному розділі зроблено висновок, що більшість ефективних адсорбентів для зв'язування катіонів важких металів містять у своїй структурі  $\text{TiO}_2$ . У Розділі 1 дано короткий огляд методів синтезу діоксиду титану і визначено, що найбільш оптимальним методом синтезу мезопористого  $\text{TiO}_2$  є золь-гель метод.

При виконанні дисертаційної роботи був використаний комплекс сучасних фізико-хімічних методів. За допомогою золь-гель методу було синтезовано зразки мезопористого діоксиду титану. За допомогою XRF, XRD, TEM, ІЧ

методів аналізу досліджено структурні, морфологічні характеристики та елементний склад синтезованих зразків. Площу поверхні та розподіл пор за розмірами вимірювали з використанням методу низькотемпературної адсорбції-десорбції молекул  $N_2$ , з використанням обладнання “Quantachrom, NOVA”, USA. Площу поверхні розраховували з використанням рівняння Брунауера-Еммета-Теллера (BET). Об’єм та радіус пор розраховували з використанням теорії функціоналу густини (DFT). Точка нульового заряду поверхні адсорбентів  $pH_{pzc}$  була визначена шляхом методу дрейфу водневого показника середовища. Початкову і рівноважну концентрацію досліджуваних елементів визначали методами прямої або зворотної комплексонометрії, а також методом маспектроскопії з індуктивно зв’язаною плазмою (ICP-MS) та методом рідинної сцинтиляції (LSC). Повний опис приладів, матеріалів і теорій, які були використані для опису експериментальних даних наведено у Розділі 2 дисертаційної роботи.

У Розділі 3 описано синтез діоксиду титану анатазної модифікації з підсиленими йонообмінними властивостями, які створювались завдяки впровадженню у поверхню мезопористого  $TiO_2$  катіонів натрію. Синтезований адсорбент а також протоновану форму  $TiO_2$  досліджували, оцінюючи характеристики кристалічної ґратки, пористість, площу поверхні, елементний склад і точку нульового заряду. Такі дослідження дозволяють у повній мірі описати будову, морфологічні властивості і пояснити адсорбційну здатність натрованого  $TiO_2$ . Розділ 3 містить дослідження площі поверхні, текстурних характеристик, елементного складу зразків немодифікованого діоксиду титану ( $H-TiO_2$ ) і діоксиду титану модифікованого катіонами натрію ( $Na-TiO_2$ ).

Описано підвищену адсорбцію катіонів важких металів, зокрема  $Ba^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Y^{3+}$  мезопористим  $Na-TiO_2$  порівняно із мезопористим  $H-TiO_2$  та іншими адсорбентами, описаними у літературі; а також виявлено здатність синтезованого адсорбенту до адсорбційного зв’язування аніонів  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ . Модифікування поверхні  $TiO_2$  катіонами натрію підвищує адсорбцію катіонів важких металів, наприклад барію, стронцію та цинку у 2-3 рази. Величини

адсорбції катіонів важких металів натрованим  $\text{TiO}_2$  є наступні: для  $\text{Ba}^{2+}$  274,6 мг/г; для  $\text{Sr}^{2+}$  208,4 мг/г;  $\text{Zn}^{2+}$  93 мг/г і для  $\text{Y}^{3+}$  259 мг/г. При цьому механізм адсорбції дещо змінюється. З'являються додаткові адсорбційні центри, зумовлені наявністю катіонів натрію. Поверхня  $\text{Na-TiO}_2$  перестає бути гомогенною. У Розділі 3 запропоновано механізм підвищеної адсорбції катіонів важких металів мезопористим  $\text{Na-TiO}_2$ , який полягає у тому, що вивільнені, внаслідок йонообмінного процесу, катіони  $\text{Na}^+$  спричинюють дисоціацію молекул води та локальне залуження водного середовища, що приводить до відновлення двозарядних катіонів відповідно до однозарядного стану  $\text{ZnOH}^+$ ,  $\text{SrOH}^+$  і  $\text{BaOH}^+$ . На зв'язування такого катіону модифікований сорбент  $\text{Na-TiO}_2$  залучає лише один адсорбційний центр  $\equiv\text{TiONa}$  у нейтральному середовищі, тоді як протонований сорбент  $\text{H-TiO}_2$  на зв'язування двозарядного катіону залучає два кислотні центри  $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$ .

Процес адсорбції катіонів важких металів натрованим  $\text{TiO}_2$  може бути описаний адсорбційною теорією Френдліха з високим ступенем достовірності. Теорія Ленгмюра не так добре описує даний процес. Усі експериментальні дані адсорбції свідчать про те, що адсорбція, яку ми спостерігали у даних експериментах є локалізованою адсорбцією на частково гетерогенній поверхні ( $\text{Na-TiO}_2$ ) і теорія нелокалізованої адсорбції Дубініна-Радущкевича, яка базується на потенціальній теорії Поляні не може адекватно описати процес адсорбції катіонів важких металів, таких як стронцій, барій, цинк та ітрій адсорбентом  $\text{Na-TiO}_2$ .

$\text{Na-TiO}_2$  витримує десять циклів регенерації за умови використання 0,01М розчину  $\text{NaCl}$ , без суттєвого зменшення адсорбційної здатності щодо катіонів важких металів. Натрований  $\text{TiO}_2$  проявляє високу радіаційну стійкість до бета-радіоактивності.  $\text{Na-TiO}_2$  не змінює свої адсорбційні властивості навіть після дози опромінення 1310 Грей.

Вимірюючи співвідношення  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$  можна визначити дату виготовлення радіоактивного стронцій ітрієвого  $\beta^-$ -джерела. Це завдання є актуальним у ядерній криміналістиці. Для потреб ядерної криміналістики часто

використовують мас-спектрометрію. Однак для вимірювання кількості ізотопів  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ - $^{90}\text{Zr}$  мас-спектрометрія не може бути застосована без попереднього радіохімічного розділення ізотопів із масою 90.

Розділ 4 даної дисертаційної роботи містить опис результатів адсорбційних досліджень катіонів цирконію і розділення йонів цирконію і стронцію у статичних умовах у сильнокислому середовищі з використанням розробленого адсорбенту. У розділі 4 запропоновано пояснення механізму селективної адсорбції катіонів цирконію. Механізм адсорбції йонів цирконію у кислому середовищі даним адсорбентом подібний до механізму адсорбції йонів стронцію у нейтральному середовищі. Селективна адсорбція катіонів цирконію натрованим  $\text{TiO}_2$  зумовлена поєднанням доступності для невеликого катіону цирконію адсорбційних центрів  $\text{TiO}_2$  і правилом першочерговості адсорбції багатозарядних катіонів із розбавлених сильноокислих розчинів. Однак, на відміну від йонообмінної смоли, поверхня натрованого  $\text{TiO}_2$  є активною. У сильнокислому середовищі дана поверхня заряджена позитивно і відштовхує позитивно заряджені катіони ітрію і стронцію, адсорбуючи лише цирконій, і цим самим збільшує степінь розділення катіонів стронцію і цирконію.

**Ключові слова:** діоксид титану, золь гель метод синтезу, катіони важких металів, радіонукліди, адсорбція, методики визначення, розділення радіонуклідів, йонний обмін, мас-спектрометрія, рН-залежність, регенерація, рентген-флуоресцентний аналіз, X-променеві дифрактограми, Енерго-дисперсійний аналіз.

## SUMMARY

*Savka K. O.* Structure, morphology and adsorption properties of sodium modified TiO<sub>2</sub>. – Qualifying scientific work on the rights of a manuscript.

The dissertation on competition for the scientific degree of a Doctor of Philosophy in the field of Knowledge 10 Natural Sciences on the specialty 102 – Chemistry. – Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, The Ministry of Education and Science of Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2023.

This dissertation aims to create an adsorbent based on mesoporous titanium dioxide of a crystalline structure with enhanced ion exchange properties.

Study the synthesized adsorbent's ability to adsorb binding and separation of heavy metal cations, anions, and radionuclides. The relevance of this topic, the current state of scientific research in this area, as well as adsorbents different in their structure and properties, are described in Chapter 1.

The need to absorb heavy metal cations, radioactive contamination, large polymeric molecules of organic compounds or gases is dictated by environmental tasks.

When purifying wastewater from radionuclides, seawater from fuel oil and oil stains, or air from harmful gas emissions, materials with adsorption properties, i.e. adsorbents, are often used to soften water or extract excess synthetic dyes from aqueous solutions.

Adsorbents are also widely used in medicine. A brief overview of adsorbents such as ferrous iron, ion exchange resins, layered phosphates, vanadates, and titanates of multi-charged metals, mixenes, and organometallic frameworks are described in Chapter 1. In this section, it is concluded that most of the effective adsorbents for binding heavy metal cations contain TiO<sub>2</sub> in their structure. Chapter 1 provides a brief overview of the methods of titanium dioxide synthesis and determines that the most optimal method for the synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub> is the sol-gel method.

When performing the dissertation, a complex of modern physicochemical methods was used. The samples of mesoporous titanium dioxide were synthesized using the sol-gel method.

The structural, morphological characteristics and elemental composition of the synthesized samples were studied using XRF, XRD, TEM, IR methods of analysis.

The surface area and pore size distribution were measured using the method of low-temperature adsorption-desorption of  $N_2$  molecules, using the equipment "Quantachrom, NOVA", USA. The surface area was calculated using the Brunauer-Emmett-Teller equation (BET). The pore volume and radius were calculated using density functional theory (DFT).

The point of the zero charge (pHpzc) of the adsorbent's surface was determined by the method of drift of the hydrogen index of the medium.

The initial and equilibrium concentrations of the studied elements were determined by direct or reverse complexometry methods, as well as by inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS) and liquid scintillation (LSC).

A complete description of the instruments, materials, and theories that were used to describe the experimental data is given in Chapter 2 of the dissertation.

Chapter 3 describes the synthesis of titanium dioxide of anatase modification with enhanced ion-exchange properties, which were created due to the introduction of sodium cations into the surface of mesoporous  $TiO_2$ .

The synthesized adsorbent as well as the protonated form of  $TiO_2$  were investigated by evaluating the characteristics of the crystal lattice, porosity, surface area, elemental composition, and pH of the point of zero charge.

Such studies make it possible to fully describe the structure, and morphological properties and explain the adsorption capacity of sodium modified  $TiO_2$ . Section 3 contains studies of surface area, textural characteristics, elemental composition of samples of unmodified titanium dioxide (H- $TiO_2$ ) and titanium dioxide modified with sodium cations (Na- $TiO_2$ ).

Increased adsorption of heavy metal cations, in particular  $Ba^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Y^{3+}$  by mesoporous Na- $TiO_2$  compared to mesoporous H- $TiO_2$  and other adsorbents described

in the literature, was described; and the ability of the synthesized adsorbent to adsorption binding of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , and  $\text{I}^-$  anions was revealed as well.

Modification of the surface of  $\text{TiO}_2$  with sodium cations increases the adsorption of heavy metal cations, such as barium, strontium, and zinc, by 2-3 times. The adsorption values of heavy metal cations by sodium  $\text{TiO}_2$  are as follows: for  $\text{Ba}^{2+}$  274.6 mg/g; for  $\text{Sr}^{2+}$  208.4 mg/g;  $\text{Zn}^{2+}$  93 mg/g and for  $\text{Y}^{3+}$  259 mg/g.

At the same time, the adsorption mechanism changes slightly. Additional adsorption centers appear, due to the presence of sodium cations. The surface of  $\text{Na-TiO}_2$  ceases to be homogeneous.

Chapter 3 proposes a mechanism of increased adsorption of heavy metal cations by mesoporous  $\text{Na-TiO}_2$ , which consists in the fact that the  $\text{Na}^+$  cations released as a result of the ion exchange process cause dissociation of water molecules and local alkalization of the aqueous medium, which leads to the reduction of double-charged cations in accordance with the single-charge state of  $\text{ZnOH}^+$ ,  $\text{SrOH}^+$  and  $\text{BaOH}^+$ .

To bind such a cation, the modified sorbent  $\text{Na-TiO}_2$  involves only one adsorption center  $\equiv\text{TiONa}$  in a neutral medium, while the protonated sorbent  $\text{H-TiO}_2$  involves two acid centers  $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$  to bind a double-charged cation.

The process of adsorption of heavy metal cations by sodium  $\text{TiO}_2$  can be described by Freundlich's adsorption theory with a high degree of reliability. Langmuir's theory does not describe this process so well.

All experimental adsorption data indicate that we observed in these experiments the adsorption which is localized adsorption on a partially heterogeneous surface ( $\text{Na-TiO}_2$ ) and the Dubinin-Radushkevich theory of non-localized adsorption, which is based on Polyani's potential theory, cannot adequately describe the process of adsorption of heavy metal cations such as strontium, barium, zinc, and yttrium by the adsorbent  $\text{Na-TiO}_2$ .

$\text{Na-TiO}_2$  can withstand ten regeneration cycles when using a 0.01 M  $\text{NaCl}$  solution as eluent, without a significant decrease in adsorption capacity for heavy metal cations.  $\text{Na-TiO}_2$  exhibits high radiation resistance to beta-radioactivity.  $\text{Na-TiO}_2$  does not change its adsorption properties even after an irradiation dose of 1310 Gy.

By measuring the ratio of  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$ , it is possible to determine the date of manufacture of the radioactive strontium yttrium  $\beta^-$ -source. This task is relevant in nuclear forensics. Mass spectrometry is often used for the needs of nuclear forensics. However, to measure the number of  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ - $^{90}\text{Zr}$  isotopes, mass spectrometry cannot be applied without prior radiochemical separation of isotopes with mass 90.

Chapter 4 of this dissertation contains a description of the results of adsorption studies of zirconium cations and the separation of zirconium and strontium ions under static conditions in a strongly acidic environment using the developed adsorbent.

Chapter 4 explains the mechanism of selective adsorption of zirconium cations. The mechanism of adsorption of zirconium ions in an acidic environment by this adsorbent is similar to the mechanism of adsorption of strontium ions in a neutral medium. Selective adsorption of zirconium cations by sodium-modified  $\text{TiO}_2$  is due to the combination of the availability of  $\text{TiO}_2$  adsorption centers for a small zirconium cation and the rule of priority for adsorption of multi-charged cations from dilute strongly acidic solutions. However, unlike ion exchange resin, the surface of sodium  $\text{TiO}_2$  is active. In a strongly acidic environment, this surface is positively charged and repels positively charged yttrium and strontium cations, adsorbing only zirconium, and thereby increasing the degree of separation of strontium and zirconium cations.

**Keywords:** titanium dioxide, sol-gel synthesis method, heavy metal cations, radionuclides, technique determination, adsorption, separation, ion exchange, mass spectrometry, pH dependence, regeneration, X-ray fluorescence analysis, X-ray diffractograms, energy dispersion analysis.



## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### *Статті в наукових фахових виданнях України:*

1. Рібун В.С., Пенгрин М.М., Савка Х.О., Тарасюк І.І. (2020). Нові фотокаталітичні системи на основі наноструктурованого діоксиду титану (огляд). *Вісник Прикарпатського Національного університету ім. В. Стефаника*. 24, 99, 1165.

URL:<http://lib.pu.if.ua:8080/bitstream/123456789/13504/1/V.%20C.%20Рібун%2c%20М.%20М.%20Пенгрин%2c%20Х.%20О.%20Савка%2c%20І.%20В.%20Тарасюк%20С.100-116.pdf>

2. Васильєва Г.В., Миронюк, І.Ф., Микитин І.М., Стрільчук М.В., Малюк І.А., Тришин В.В., Савка Х.О. (2021). Використання діоксиду титану для адсорбції йонів цирконію та виділення їх з багатокомпонентної суміші. *Фізика і хімія твердого тіла*. 22 (3), 460-469.

DOI:[10.15330/pcss.22.3.460-469](https://doi.org/10.15330/pcss.22.3.460-469)

URL:[http://lib.pnu.edu.ua:8080/bitstream/123456789/11046/1/4994-](http://lib.pnu.edu.ua:8080/bitstream/123456789/11046/1/4994-Текст%20статті-12797-1-10-20210831.pdf)

[Текст%20статті-12797-1-10-20210831.pdf](http://lib.pnu.edu.ua:8080/bitstream/123456789/11046/1/4994-Текст%20статті-12797-1-10-20210831.pdf)

### *Статті, що індексується в міжнародних наукометричних базах:*

3. Mironyuk I.F., Mykytyn I.I., Vasyeva H.V., Savka K.O. (2020). Sodium-modified mesoporous TiO<sub>2</sub>: Sol-gel synthesis, characterization and adsorption activity toward heavy metal cations. *Journal of Molecular Liquids*. 316, 113840.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.molliq.113840>

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0>

4. Vasyleva H.V., Mironyuk I.F., Mykytyn I.I., Savka K.O. (2021). Equilibrium studies of yttrium adsorption from aqueous solutions by titanium dioxide. *Applied Radiation and Isotopes*. 168, 109473.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109473>

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0>

5. Vasyleva H.V., Mironyuk I.F., Strilchuk M.V., Maliuk I.A. (2021). Adsorption and the possibility of separation of heavy metal cations by strong cation exchange resin. *Chemical Physics Impact*. 3, 100056.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.chphi.2021.100056>

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0>

6. Strilchuk M.V., Maliuk I.A., Mironyuk I.F., Vasyleva H.V., Hryhorenko M., Savka Kh.O. (2021). Features of the measurement of the trace amount of  $^{90}\text{Sr}$  using ICP-MS in ecology and Nuclear Forensics. *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management*. 21, 4.2, 3–12.

DOI:10.5593/sgem2021V/4.2/s16.01

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0>

7. Savka Kh., Sych O., Kilivnik Yu., Mironyuk I., Vasylyeva H., et al. (2023).  $\text{Ba}^{2+}$  ions adsorption by titanium silicate. *Chemical Physics Impact*. 6, 100151.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.chphi.2022.100151>

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0>

8. Vasylyeva H., Mironyuk I., Strilchuk M., Mayer K., Dallas L., Tryshyn V., Maliuk I., Hryhorenko M., Zhukov O., Savka Kh. (2023). Age dating of liquid  $^{90}\text{Sr}$ – $^{90}\text{Y}$  sources. *Applied Radiation and Isotopes*. 200, 110906.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2023.110906>

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0>

9. Mironyuk I., Vasylyeva H., Mykytyn I., Savka Kh., Gomoni A., Zavilopulo A., Vasyliiev O. (2023). Adsorption of yttrium by the sodium-modified titanium dioxide: kinetic, equilibrium studies and investigation of Na-TiO<sub>2</sub> radiation resistance. *Inorganic Chemistry Communications*. 156, 111289.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111289>

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0>

**Статті в інших наукових виданнях та збірках наукових конференцій:**

1. Васильєва Г.В., Миронюк І.Ф., Стрільчук М.В., Малюк І.А., Тришин В.В., Савка Х. О. (2021). Радіохронометрія стронцій-ітрієвих бета-джерел з використанням методу хімічного розділення катіонів стронцію і цирконію. *Щорічна наукова конференція ІЯД*. 171-173.

2. Strilchuk M.V., Maliuk I.A., Mironyuk I.F., Vasyleva H.V., Tryshyn V.V., Hryhorenko M.I., Zhukov O.O., Savka Kh.O. (2021). Application of adsorbents in

radionuclide separation for radio-chronometry purposes. International Conference of Radiation Application. "RAP 2021" September 6-8. *RAP Conference proceedings*, 6, 243-248.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2021.100056>.

URL-посилання:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667022421000451?via%3Dihub>

3. Sych O., Vuchkan S., Vasylyeva H., Savka Kh. (2022). The application of kinetic models to the description of the interaction of heavy metal cations with the adsorbent's surface. *Міжнародна конференція «Ужгородська школа з атомної фізики та квантової електроніки»* 26-27 May, 266-267.

4. Vasyleva H., Savka Kh., Mironyuk I., Mykytyn I. (2022). Effective adsorbents based on the mesoporous TiO<sub>2</sub> for adsorption of heavy metal cations. *VIII International Samsonov conference «Materials science of refractory compounds»*, *Kiїв Book of Abstracts*, 42.

5. Strilchuk M., Mironyuk I., Vasylyeva H., Hryhorenko M., Savka Kh. (2021). Features of the measurement of the trace amount of <sup>90</sup>Sr using ICP-MS in Ecology and Nuclear Forensics. International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM 21, 4.2, 3 – 12, 6-10 Desember.

<https://www.doi.org/10.5593/sgem2021V/4.2/s16.01>

6. Savka Kh., Mironyuk I., Mykytyn I., Vasylyeva H., Vasyliiev A. (2022). Features of zirconium ion adsorption by sodium modified titanium dioxide. *Extended Scientific Session in Schonbrunn Palace in Christmas Vienna, Austria, "Green Science of Green Life"*, part of the XXII International conference SGEM, 6-9 December.

[www.sgemvienna.org](http://www.sgemvienna.org)