

## ХАРАКТЕРИСТИКА ТА ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ТИТАН (IV) ОКСИДУ У ВОДООЧИЩЕННІ (ОГЛЯД)

Т.А. Донцова

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», м. Київ  
e-mail: [dontsova@ua.fm](mailto:dontsova@ua.fm)

*В статті розглянуті характеристика та перспективи використання сорбційних матеріалів на основі титан (IV) оксиду в водоочищенні. Встановлено, що в процесах водопідготовки широке застосування можуть знайти як аморфний оксид титану, так і його кристалічні модифікації – анатаз і рутил. Наведена характеристика аморфного титан (IV) оксиду та його кристалічних модифікацій. Показано, що аморфний титан (IV) оксид є ефективним сорбентом для багатьох неорганічних політантів як катіонної, так і аніонної природи, а його кристалічні модифікації можуть використовуватись для вилучення радіонуклідів та органічних сполук різного походження. Виявлено, що такі параметри, як точка нульового заряду та інтеркаляція, значно впливають на йонообмінні властивості та селективність сорбентів на основі титан (IV) оксиду. Розглянуто хімію поверхні титан (IV) оксиду та механізми йонного обміну на ньому та показано, що він однаково здатний як до аніонного, так і катіонного обміну. Описані методи синтезу для отримання сорбентів (йонообмінних матеріалів) спеціального призначення та фотокаталізаторів на основі титан (IV) оксиду із заданими фізико-хімічними властивостями. Показано, що  $TiO_2$  є унікальним об'єктом для вирішення теоретичних та прикладних задач йонного обміну, сорбції та фотокаталізу.*

*Ключові слова: титан (IV) оксид, сорбент, йонний обмін, фотокаталізатор, водоочищення.*

Матеріали на основі титан (IV) оксиду широко застосовуються у якості пігментів, каталізаторів, фотохімічних речовин, наповнювачів, косметичних та харчових добавок тощо. Особливо цікавим є його використання для фотокаталітичної стерилізації в медичній та харчовій галузях, а також для вирішення екологічних проблем, зокрема, у водоочищенні.

Матеріали на основі титан (IV) оксиду ( $TiO_2$ ) у водоочищенні розглядаються як сорбенти (йонообмінні матеріали) спеціального призначення, а також як фотокаталізатори для доочищення водних розчинів. Вони механічно міцні, термостійкі та хімічно інертні в розведених розчинах кислот і лугів. Власна розчинність  $TiO_2$  низька ( $DP = 10^{-30}$ ), тому він не призводить до вторинного забруднення води, що очищується, на відміну від природних сорбційних мінералів.

У водоочищенні титан (IV) оксид використовується в різних модифікаціях: аморфній та кристалічній. Аморфна та кристалічні модифікації мають різні фізико-хімічні характеристики, а, отже, й властивості. Так, аморфний титан (IV) оксид (в літературі називається гідратованим титан (IV) оксидом) має велику площу поверхні та глобулярну пористу структуру, здатний до йонного обміну. Кристалічні модифікації  $TiO_2$  – це різноманітні структури типу анатаз-рутил, поверхня яких активується з метою перерозподілу на ній центрів адсорбції, що обумовлюють його поліфункціональні сорбційні властивості.

Гідратований титан (IV) оксид на сьогоднішній день вважається ефективним селективним сорбентом по відношенню до арсенікуму та галогенів, зокрема, фторид-йонів [1,2]. Він також є ефективним сорбентом перехідних металів. При його інтеркаляції (введенні до його складу йонів-добавок) можливе регулювання його селективності. Так, в роботі [3] ряди селективності для неінтеркальованого та інтеркальованого різними металами гідратованого титан (IV) оксиду змінювались наступним чином:  $Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$  (неінтеркальований);  $K^+ > Na^+ > Rb^+ > Li^+$  (інтеркальований  $Li^+$ );  $Rb^+ > Na^+ > Li^+ > K^+$

(інтеркальований  $K^+$ );  $K^+ > Rb^+ > Li^+ > Na^+$  (інтеркальований  $Na^+$ ). Також гідратований титан (IV) оксид в кислому середовищі може сорбувати й аніони, в роботі [4] наведений наступний ряд селективності:  $H_2PO_4^- > H_2SO_4^- > Cl^-$ .

Застосування кристалічних модифікацій  $TiO_2$  є перспективним для сорбційного вилучення широкого кола органічних поллютантів, а також їх фотокаталітичної деградації [5,6]. Окрім цього, кристалічні модифікації  $TiO_2$  завдяки своїй термічній стійкості знайшли застосування в якості сорбентів для радіонуклідів на атомних електростанціях.

Загалом, сорбційна активність титан (IV) оксиду характеризується наявністю на його поверхні основних ( $Ti-O^{\delta-}$ ) та кислотних ( $Ti^{\delta+}$ ) центрів (рис. 1).

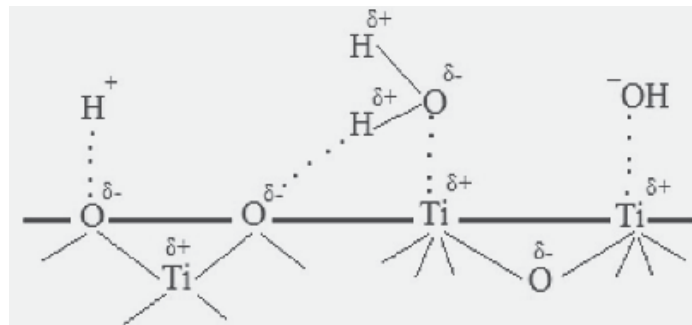
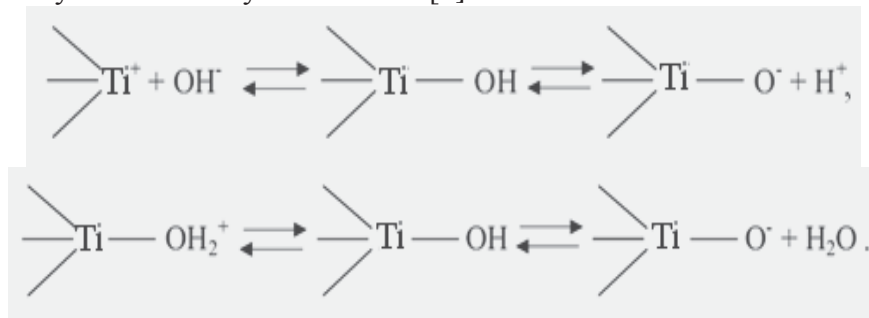


Рис. 1. Основні та кислотні поверхневі центри на  $TiO_2$  [7].

Наявність OH-груп на поверхні гідратованих оксидів визначає їх іонообмінні властивості. Йонний обмін в розчинах обумовлений сорбцією та фіксацією йонів  $H^+$  в кислих та  $OH^-$  в лужних розчинах на гідроксильних групах або ж дисоціацією OH-груп в залежності від рН по кислотному та основному механізмам [8]:



Отже, у гідратованому титан (IV) оксиді спостерігається перехід від аніонного обміну в кислому середовищі до катіонного – в лужному. Перехід від аніонного до катіонного обміну відбувається при досягненні точки нульового заряду ( $pH_{ТНЗ}$ ), яка не є постійною для  $TiO_2$ , і залежить від методу синтезу сорбційного матеріалу [6]. При рН вищому, ніж  $pH_{ТНЗ}$ , поверхня  $TiO_2$  заряджена негативно, а при рН нижчому, ніж  $pH_{ТНЗ}$ , поверхня  $TiO_2$  заряджена позитивно (рис. 2).

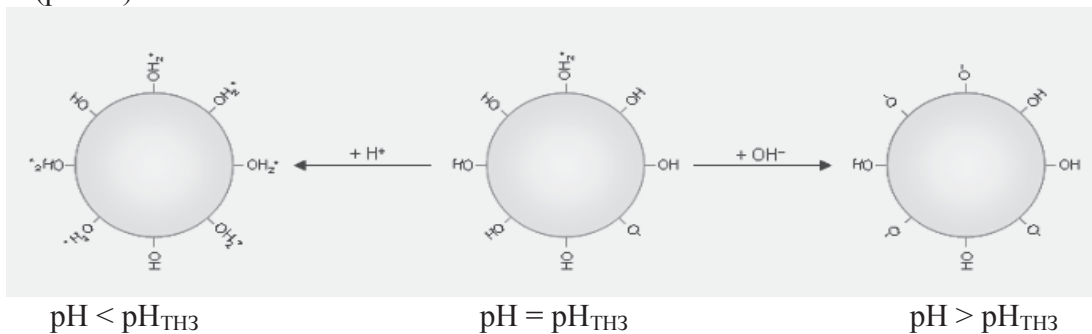
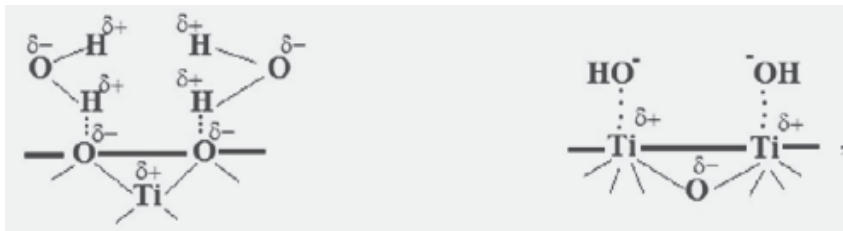
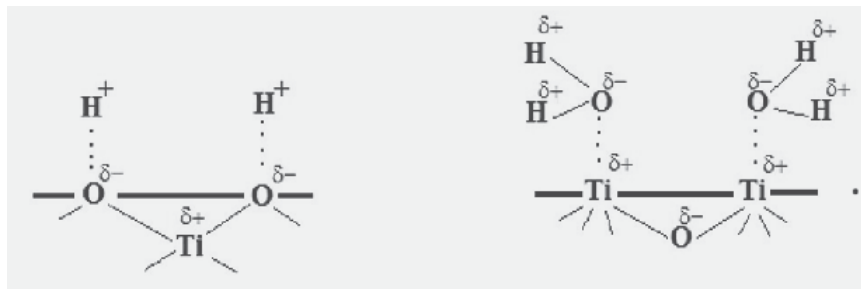


Рис.2. Вплив рН середовища на заряд поверхні  $TiO_2$ .

При цьому, негативний заряд на поверхні  $\text{TiO}_2$  обумовлений формуванням наступних заряджених центрів:



а позитивний –



Виходячи з вищенаведеного, можна стверджувати, що змінюючи точку нульового заряду можна змінювати заряд, а, отже, й хімію поверхні титан (IV) оксиду та йонообмінні (у випадку використання гідратованого титан оксиду) і сорбційні (у випадку кристалічних модифікацій) властивості. Зміну точки нульового заряду  $\text{TiO}_2$  легко реалізувати під час його одержання, наприклад, змінюючи умови синтезу.

Кислотно-основні властивості гідратованого титан оксиду є основними параметрами для його застосування як речовини, здатної до йонного обміну. Для встановлення кількості та типу функціональних груп, що входять до складу гідратованого титан (IV) оксиду, а також робочої області рН процесу сорбції, використовують класичні методи потенціометричного титрування.

Найчастіше гідратований титан (IV) оксид отримують за так званим гелевим методом шляхом нейтралізації кислих розчинів солей титану лужними розчинами до нейтрального середовища з утворенням желеподібного осаду за різних температурних режимів. В залежності від умов синтезу, отримують пластинчасті та желеподібні осади, які мають аморфну структуру та глобулярну будову. При наступному сушінні за кімнатної температури формується структура гідратованого титан (IV) оксиду, що містить певну кількість ОН-груп (хімічно зв'язана вода) та воду (фізично адсорбована вода). Подальша термообробка за низьких температур (до  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) призводить до зменшення кількості води, кількість ОН-груп при цьому лишається постійною [9].

Характер пористості гідратованого (IV) титан оксиду залежить від умов його отримання, а саме, способів його обробки та умов формування пористої структури. Наприклад, з підвищенням температури термічної обробки зменшується питома площа поверхні, збільшуються розміри пор та відбувається кристалізація. Зміна питомої площі поверхні гідратованого титан (IV) оксиду в залежності від температури проходить через максимум за температури  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Різке скорочення питомої площі поверхні відбувається в області температур  $50\text{-}150\text{ }^\circ\text{C}$ . Змінюються й інші фізико-хімічні властивості. Найбільш суттєві зміни відбуваються при переході гідратованого титан (IV) оксиду в кристалічний стан. Одночасно зі зміною фазового складу зменшуються питома площа поверхні, йонообмінна ємність та механічна міцність гранул. Кристалізація аморфного титан (IV) оксиду реалізується за температури  $375\text{ }^\circ\text{C}$ , в результаті чого утворюється анатазна модифікація [9]. Подальше збільшення температури до  $550\text{ }^\circ\text{C}$  призводить до фазового переходу анатазу → рутил, і при температурі більшій за  $600\text{ }^\circ\text{C}$  відбувається повне перетворення анатазу в рутил [10].

Титан (IV) оксид в природі існує в трьох поліморфних кристалічних модифікаціях: анатаз (тетрагональна сингонія), рутил (тетрагональна сингонія) і брукіт (орторомбічна

сингонія) [11]. Структура елементарних комірок та їх параметри приведені на рис. 3 і в табл. 1. Як правило, в адсорбційних та фотокаталітичних процесах використовуються рутильна та анатазна модифікації. Решітки рутилу та анатазу складаються з  $TiO_6$  октаєдрів, наведених на рис. 3.

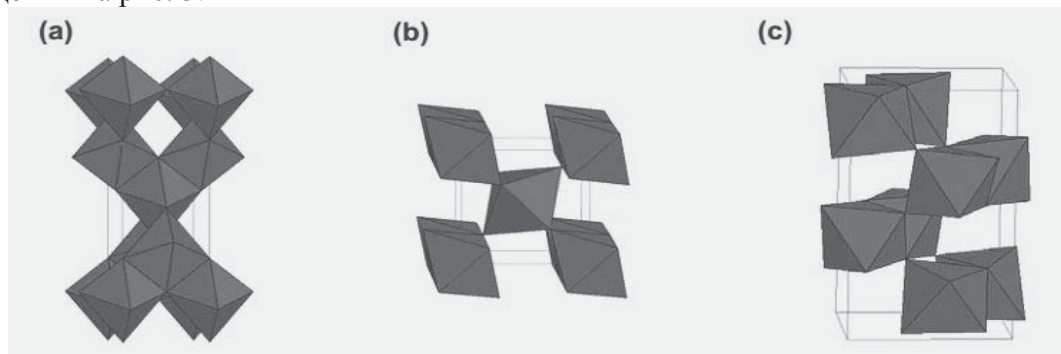


Рис. 3. Кристаліграфічні форми  $TiO_2$ : (а): анатаз; (б): рутил; (с): брукіт [12].

Рутил і анатаз мають однакові кристалічні структури – тетрагональні. Дві кристалічні структури відрізняються спотворенням кожного октаєдра і октаєдричних ланцюгів. Кожен йон  $Ti^{4+}$  октаєдра оточений шістьма йонами  $O^{2-}$ . Різниця в кристалічних решітках анатазу і рутилу зумовлює різну щільність та електронну зонну структуру. Тому поглинання світла в фотокаталітичних процесах анатазом і рутилом відбувається за довжин хвиль 388 та 413 нм відповідно.

В сучасних літературних джерелах [13-16] кристалічні модифікації  $TiO_2$  в першу чергу розглядаються як перспективні фотокаталізатори, які можуть досить ефективно розкласти широкий спектр органічних забрудників до екологічно безпечних сполук. Відомо, що чим менший розмір кристалітів та чим вищі ступені кристалічності та пористості, тим більше фотоактивність каталізатору на основі  $TiO_2$ . Для досягнення таких характеристик використовують різні методи та прийоми синтезу кристалічних форм  $TiO_2$  [17-21] і в цьому вже досягнуті певні успіхи. При цьому, можна отримувати  $TiO_2$  різної морфології у вигляді наночастинок, нанотрубок, нанопроволок, нанострижней і мезопористих структур [17]. Параметри кристалічних структур різних модифікацій наведено в таблиці 1.

Таблиця 1. Параметри кристалічних структур різних модифікацій [22]

Параметр	Анатаз	Рутил	Брукіт
Кристалічна структура	Тетрагональна	Тетрагональна	Ромбічна
Параметри кристалічної решітки, нм	a=b=0,3784 c=0,9515	a=b=0,45936 c=0,29587	a=0,9184 b=0,5447 c=0,5154
Число одиниць у комірці	2	2	4
Просторова група	I4/amd	P4/mnm	Pbca
Щільність, г/см <sup>3</sup>	3,79	4,13	3,99
Довжина зв'язку Ti-O, нм	0,1937(4) 0,1965(2)	0,1949(4) 0,1980(2)	0,187-0,204
Кут зв'язку O-Ti-O	77,7° 92,6°	81,2° 90,0°	77,0°-105°

Найбільш популярними методами отримання  $TiO_2$  у вигляді кристалітів малого розміру та високої пористості є синтез з рідкої фази (гідроліз солей металів [18], гідротермальний синтез [19], золь-гель технологія [20]) і синтез з газової фази (хімічне осадження з парової фази (CVD) [21]), а також деякі специфічні методи. Всі ці методи можуть бути успішно реалізовані для синтезу  $TiO_2$  із заданими фізико-хімічними властивостями.

Таким чином, перспективність створення матеріалів на основі як гідратованого, так і кристалічного  $TiO_2$ , та необхідність дослідження їх властивостей не піддається сумнівам.

Як було наведено вище, гідратований титан (IV) оксид завдяки амфотерності йонообмінних ОН-груп може проявляти як катіоно-, так і аніонообмінні властивості. При цьому, можливість отримання йонітів з різними властивостями та призначенням особливо цінна при організації промислового виробництва даних матеріалів. До того ж, як було показано, регулювання катіоно- та аніонообмінних властивостей гідратованого титан (IV) оксиду можливе і за рахунок введення до його складу різних йонів-добавок, які здатні впливати на кислотно-основну функцію обмінних ОН-груп та їх вміст у складі одержуваного сорбенту.

Сорбційні матеріали та фотокаталізатори на основі  $TiO_2$  можуть знайти широке використання у якості сорбентів радіонуклідів та органічних сполук та як каталізатори в процесах фотокаталітичного очищення стічних вод.

Така різноманітність сорбційних властивостей і можливість їх варіювання в певних межах робить  $TiO_2$  унікальним об'єктом для вирішення теоретичних та прикладних задач йонного обміну, сорбції та фотокаталізу.

## ХАРАКТЕРИСТИКА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТИТАН (IV) ОКСИДА В ВОДООЧИСТКЕ (ОБЗОР)

**Т.А. Донцова**

Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт», г. Киев  
e-mail: [dontsova@ua.fm](mailto:dontsova@ua.fm)

*В статье рассмотрены характеристики и перспективность использования сорбционных материалов на основе титан (IV) оксида в водоочистке. Установлено, что в процессах водоподготовки широкое применение могут найти как аморфный титан оксид, так и его кристаллические модификации – анатаз и рутил. Приведена характеристика аморфного титан (IV) оксида и его кристаллических модификаций. Показано, что аморфный титан (IV) оксид является эффективным сорбентом для многих неорганических загрязнителей как катионной, так и анионной природы, а его кристаллические модификации – для извлечения радионуклидов и органических соединений различного генезиса. Выявлено, что такие параметры, как точка нулевого заряда и интеркаляция, значительно влияют на ионообменные свойства и селективность сорбентов на основе титан (IV) оксида. Рассмотрены химия поверхности титан (IV) оксида и механизмы ионного обмена на нем; показано, что он одинаково способен как к анионному, так и катионному обмену. Описаны методы синтеза для получения сорбентов (ионообменных материалов) специального назначения и фотокаталитаторов на основе титан (IV) оксида с заданными физико-химическими свойствами. Показано, что  $TiO_2$  является уникальным объектом для решения теоретических и прикладных задач ионного обмена, сорбции и фотокаталитиза.*

*Ключевые слова: титан (IV) оксид, сорбент, ионный обмен, фотокаталитатор, водоочистка.*

## CHARACTERIZATION AND PROSPECTS OF TITANIUM (IV) OXIDE IN WATER TREATMENT (REVIEW)

**T.A. Dontsova**

National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic University", Kyiv  
e-mail: [dontsova@ua.fm](mailto:dontsova@ua.fm)

*The prospect of using sorption materials based on titanium (IV) oxide and their characteristic in water treatment in article is discussed. It was found that in water treatment process wide application may find amorphous titanium oxide, and its crystal modifications – anatase and rutile.*



Characterization of amorphous titanium oxide and its crystal modifications is given. It is shown that an amorphous titanium oxide is effective sorbent for many inorganic pollutants as cationic and anionic nature; its crystal modifications – for recovery radionuclides and organic compounds of different genesis. Revealed that parameters such as the point of zero charge and intercalation significantly affect on the ion exchange properties and selectivity of sorbents based on titanium (IV) oxide. Titanium (IV) oxide surface chemistry and mechanisms of ion exchange are considered. Methods synthesis of sorbents (ion-exchange materials) and special purpose photocatalysts based on titanium (IV) oxide with specified physical and chemical properties are described. It is shown that  $TiO_2$  is a unique object for solving theoretical and applied problems of ion exchange, adsorption and photocatalysis.

Keywords: titanium (IV) oxide sorbent ion exchanger, photocatalyst, water purification.

### Список літератури

1. Habuda-Stanić M. A Review on Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution / M. Habuda-Stanić, M. Ergović Ravančić, A. Flanagan // Materials. – 2014. – Vol. 7. – 6317-6366.
2. Mostafa M.G. Nanoparticle adsorbents for arsenic removal from drinking water: a review / M.G. Mostafa, J. Hoinkis // International Journal of Environmental Science, Management and Engineering Research. – 2012. – Vol. 1. – P. 20-31.
3. Фефелова А.А. Синтез и изучение сорбционных свойств гидратированного диоксида титана, интеркалированного ионами щелочных металлов // VI Международная студенческая электронная научная конференция «Студенческий научный форум», 15 февраля – 31 марта 2014 года.
4. Бойчинова Е.С. Сорбция анионов и некоторых органических перекисей гидратированными диоксидами циркония, титана и олова / Е.С. Бойчинова, Т.С. Бондаренко, Н.В. Абовская и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10. – Вып. 2. – С. 314-324.
5. Abramian L. Adsorption kinetics and thermodynamics of azo-dye Orange II onto highly porous titania aerogel / L. Abramian, H. El-Rassy // Chemical Engineering Journal. – 2009. – Vol. 150. – P. 403-410.
6. Gomes da Silva C.S. Synthesis, Spectroscopy and Characterization of Titanium Dioxide Based Photocatalysts for the Degradative Oxidation of Organic Pollutants / C.S. Gomes da Silva // Thesis for the degree of Doctor of Philosophy in Chemical and Biological Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto. – 2008. – С. 195.
7. Смирнова В.В. Разработка технологии получения функциональных сорбентов на основе  $TiO_2$  / В.В. Смирнова // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук, Томск. – 2014. – С. 19.
8. Амфлетт Ч. Неорганические иониты / Ч. Амфлетт. – М.: Мир, 1966. – С. 188.
9. Шарыгин Л.М. Термостойкие неорганические сорбенты / Л.М. Шарыгин. – Екатеринбург: УрО РАН, 2012. – С. 305.
10. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, В.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – С. 309.
11. Bakardjieva S. Photoactivity of anatase–rutile  $TiO_2$  nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase / S. Bakardjieva // Appl. Catal. B. – 2005. – Vol. 58. – P. 193-202.
12. Wyckoff R.W. Crystal Structures. – New York, John Wiley & Sons, 1963. – P.7-83.
13. Донцова Т.А. Механізм фотокаталізу на поверхні  $TiO_2$  / Т.А. Донцова, І.В. Бредихін // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2013. – №3. – С. 114-118.
14. Ahmad A. Synthesis and applications of  $TiO_2$  nanoparticles / A. Ahmad, G.H. Awan, S. Aziz // Pakistan Engineering. – 2009. – Vol. 283. – P. 3107-3116.
15. Chen X. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications / X. Chen, S.S. Mao // Chem. Rev. – 2007. – Vol. 107. – P. 2891-2959.

16. Ahmed S. Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: a review / S. Ahmed, M.G. Rasul, W.N. Martens // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 2011. – Vol. 215. – P. 3-31.
17. Melghit K. Photodegradation of Congo red under sunlight catalyzed by nanorod rutile TiO<sub>2</sub> / K. Melghit, S. Al-Rabaniah // *J. of Photochem and Photobiol A: Chemistry*. – 2006. – Vol. 184. – P. 331-334.
18. Mahshid S. Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution / S. Mahshid, G.M. Sasani, M. Askari [at al.] // *Semicond Phys, Quantum Electron & Optoelectron*. – 2006. – Vol. 9. – P. 65-68.
19. Dong S.K. The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub> with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity / S.K. Dong, K. Seung-Yeop // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – Vol. 323. – P. 110-118.
20. Pusit P. Titanium dioxide powder prepared by a sol-gel method. / Pusit P, Sukon P // *J. of Ceram Proces Research*. – 2009. – Vol. 10. – P. 167-170.
21. Besserguenev V.G. TiO<sub>2</sub> thin film synthesis from complex precursors by CVD, its physical and photocatalytic properties. / V.G. Besserguenev, R.J.F. Pereira, M.C. Mateus [at al.] // *J. of photoenergy*. – 2003. – Vol. 5. – P. 99-105.
22. Li J.-G. Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties / J.-G. Li, T. Ishigaki, X. Sun // *J. Phys. Chem.* – 2007. – V.111. – P.72-79.