



УДК 544.723

Мезопористый диоксид титана, допированный диспрозием, как эффективный адсорбент некоторых органических поллютантов

© 2021 Шмелев А.А., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара

Поступила в редакцию 02.10.2021 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3829

Исследование адсорбционных свойств диоксида титана (TiO_2) является актуальной задачей, поскольку он обладает рядом преимуществ по сравнению с другими адсорбентами, такими как широкая доступность, низкие стоимость и токсичность. Целью работы являлось исследование влияния допанта диспрозия на адсорбционные свойства мезопористого диоксида титана.

Были получены три образца диоксида титана, допированные различным количеством диспрозия – 2.2, 9.5 и 17.9 масс.% – $\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$, $\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$ и $\text{Dy}(17.9)/\text{TiO}_2$. Наличие диспрозия в структуре TiO_2 было подтверждено методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Текстуальные характеристики полученных материалов были определены методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Для изучения структуры полученных материалов использовали рентгенофазовый анализ (РФА). Адсорбционные свойства материалов изучали на примере адсорбции метилового оранжевого, ализаринового красного С, бензола и м-, о-ксилолов из их водных растворов.

На дифрактограммах допированных образцов не обнаружены ярко выраженные характерные рефлексы для фазы Dy_2O_3 , что может говорить о статистическом расположении Dy^{3+} в междоузлиях или на поверхности кристаллитов TiO_2 . Размер кристаллитов у допированных образцов уменьшился по сравнению с размером для недопированного TiO_2 . Все изотермы характеризуются наличием петель гистерезиса, что является характерным признаком изотерм IV типа Ленгмюра и указывает на то, что все синтезированные образцы являются мезопористыми материалами. Удельная поверхность допированных образцов увеличивается по сравнению с недопированным TiO_2 . Показано, что при допировании диспрозием улучшаются адсорбционные характеристики всех исследуемых образцов. Для ализарина красного С, бензола, м- и о-ксилолов самую высокую адсорбционную активность проявляет образец $\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$, концентрация м- и о-ксилолов в растворе после 2.5 часов уменьшилась на 79.2 и 78% соответственно, бензола на 94%; ализарин красный С адсорбировался полностью уже через 1.5 часа. Наибольшую адсорбционную активность к метиловому оранжевому проявляют образцы мезопористого диоксида титана, допированного 9.5% и 17.9% диспрозия.

Ключевые слова: адсорбция из водных растворов, мезопористый диоксид титана, допирование редкоземельными элементами, адсорбция ароматических соединений, адсорбция красителей.

Введение

В настоящее время большое внимание экологов проявляется к чистоте водных объектов, в частности, чистоте сточных вод промышленных предприятий. Качественный и количественный состав сточных вод зависит от отрасли промышленности и может быть очень разнообраз-

ным. Наиболее характерными загрязнителями сточных вод являются продукты нефтепереработки [1, 2], красители [3, 4], медицинские препараты [5], ионы тяжелых металлов [6]. Одним из часто применяемых методов очистки сточных вод является адсорбция, с применением различных адсорбентов.

В качестве адсорбентов сточных вод используют различные углеродные материалы [7-9], металлоорганические каркасы [10], материалы на основе целлюлозы [11]. Перспективным адсорбентом является диоксид титана и материалы на его основе [12, 13].

Исследование адсорбционных свойств диоксида титана (TiO_2) является актуальной задачей, поскольку он обладает рядом преимуществ по сравнению с другими адсорбентами, такими как широкая доступность, низкие стоимость и токсичность. Преимуществом диоксида титана является его фотокаталитическая активность, за счет которой под действием света он способен окислять многие органические соединения до углекислого газа и воды [14]. Фотокатализ на TiO_2 является перспективным и недорогим методом очистки воздуха [15, 16] и воды [17, 18]. Перспективным допантом диоксида титана является диспрозий, который способен увеличивать фотокаталитическую активность диоксида титана, за счет уменьшения величины запрещенной зоны [19].

Целью работы являлось исследование влияния допанта диспрозия на адсорбционные свойства мезопористого диоксида титана.

Экспериментальная часть

Синтез мезопористого диоксида титана, допированного диспрозием (Dy/TiO_2), проводили золь-гель методом, одним из его вариантов - темплатным синтезом. В качестве темплата использовали цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ). Навеску ЦТАБ растворяли в этиловом спирте при интенсивном перемешивании; затем последовательно при постоянном перемешивании вносили в раствор уксусную кислоту (CH_3COOH), этоксид титана ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Ti}$) и водный раствор хлорида диспрозия (DyCl_3) определенной концентрации ($\text{pH}=3$). После 3-х часов перемешивания реакционную смесь выдерживали на воздухе в течение десяти дней до образования ксерогеля.

Затем ксерогель подвергали температурной обработке при 500°C в муфельной печи в атмосфере воздуха. Были получены три образца диоксида титана, допированные различным количеством диспрозия – 2.2, 9.5 и 17.9 масс.% – $\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$, $\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$ и $\text{Dy}(17.9)/\text{TiO}_2$. Наличие диспрозия в структуре TiO_2 было подтверждено методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на рентгенофлуоресцентном анализаторе БРА-18. Количественное содержание диспрозия в структуре TiO_2 было определено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) с использованием абсолютной градуировки по хлориду диспрозия ((DyCl_3)). Определение проводили на спектрометре PlasmaQuant PQ9000. Содержание диспрозия в образцах $\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$, $\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$ и $\text{Dy}(17.9)/\text{TiO}_2$ составили 2.16, 9.38 и 17.82 % соответственно.

Текстурные характеристики полученных материалов были определены с помощью адсорбционного порозиметра Quantochrome Autosorb-1 методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Для определения удельной площади поверхности использовали модель Брунауэра-Эммета-Тэллера (БЕТ). Общий объем пор и распределение пор по размерам рассчитывали по десорбционной кривой с использованием модели Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН).

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных материалов проводили на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 (Япония), оснащенном детектором с графитовым монохроматором и медным антикатодом, $\text{Cu-K}\alpha$ излучение ($\lambda=1.54187\text{\AA}$). Для обработки дифрактограмм был использован метод Ритвельда с применением программы Maud. Размер кристаллитов образцов рассчитывали по уравнению Шеррера [20, 21].

Адсорбционные свойства материалов изучали на примере адсорбции метилового оранжевого, ализаринового красного С, бензола и м-, о-ксилолов из их

водных растворов. Для проведения эксперимента навеску исследуемого образца ($m=0.025$ г для бензола и ксилолов, и $m=0.150$ г для метилового оранжевого и ализаринового красного С) адсорбента помещали в модельные водные растворы органических соединений. Концентрация бензола и м- и о-ксилолов составляла 100 ppm, концентрация метилового оранжевого 2 ppm и ализаринового красного С 25 ppm. Полученные модельные растворы перемешивали в стеклянном стакане на магнитной мешалке без доступа постороннего света. Отбор проб проводили через 1; 1.5; 2 и 2.5 часа для бензола, м- и о-ксилолов и через 1; 1.5; 2 и 3 часа для метилового оранжевого и ализарина красного С. Отобранные пробы фильтровали на целлюлозном фильтре с размером пор 0.45 мкм. Изменение концентрации бензола, м- и о-ксилолов в растворе определяли на газовом хроматографе TraceGC с использованием аналитической колонки HP-624 (6% цианопропилфенил – 94% диметилполисилоксан) по изменению площади соответствующего пика. Для определения изменения концентрации метилового оранжевого и ализарина красного С использовали однолучевой сканирующий спектрофотометр Unicо 2800.

Обсуждение результатов

Для исследования структуры синтезированных образцов использовали метод рентгенофазового анализа (РФА). На рис. 1 приведены дифрактограммы полученных образцов – TiO_2 , $\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$, $\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$ и $\text{Dy}(17.9)/\text{TiO}_2$.

На дифрактограммах для всех синтезированных образцов диоксида титана наблюдаются сигналы только при углах (2θ) 25.2° , 37.8° , 48.0° , 53.9° , 55.0° , 62.6° , 68.9° , 70.2° и 75.2° , соответствующие рефлексам диоксида титана типа анатаза (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215) соответственно (JCPDS № 21-1272). На основе рентгенограмм с использованием уравнения Шеррера были рассчитаны средние размеры кристаллитов. Полученные результаты показаны на диаграмме, приведенной на рис. 2.

На дифрактограммах допированных образцов не обнаружены характерные рефлексы для фазы Dy_2O_3 , что может говорить о статистическом распределении Dy^{3+} в междоузлиях или на поверхности кристаллитов TiO_2 . Размер кристаллитов у допированных образцов уменьшился по сравнению с размером для недопированного TiO_2 . Уменьшение размера кристаллитов можно объяснить нахождением

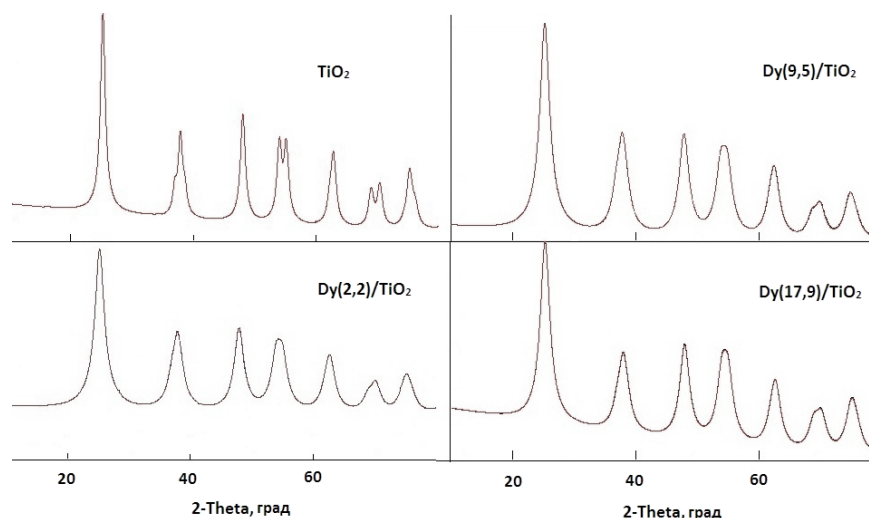


Рис. 1. Дифрактограммы для TiO_2 , $\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$, $\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$ и $\text{Dy}(17.9)/\text{TiO}_2$
 Fig. 1. Diffraction patterns of TiO_2 , $\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$, $\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$, and $\text{Dy}(17.9)/\text{TiO}_2$

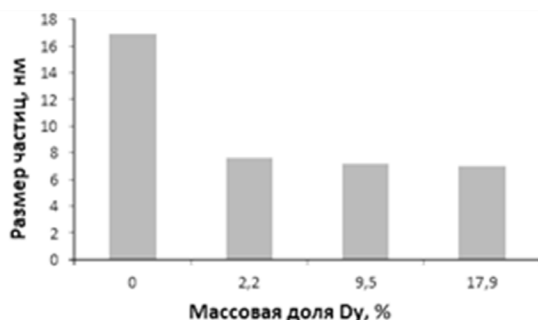


Рис. 2. Диаграмма зависимости влияния содержания диспрозия на размер частиц недопированного и допированных образцов TiO_2

Fig. 2. Dependency diagram of the influence of the dysprosium content on the particle size of undoped and doped samples of TiO_2

Dy^{3+} на поверхности граней диоксида титана, что, вероятно, препятствует росту кристаллитов.

Наличие атомов диспрозия в образцах диоксида титана было подтверждено методом РСМА. На рис. 3 приведен РСМА – спектр образца $\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$ (аналогичные спектры наблюдаются и для образцов $\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$ и $\text{Dy}(17.9)/\text{TiO}_2$).

На рис. 4 и 5 приведены изотермы адсорбции и десорбции азота и распределение пор по размерам соответственно. Текстульные характеристики полученных образцов приведены в таблице 1.

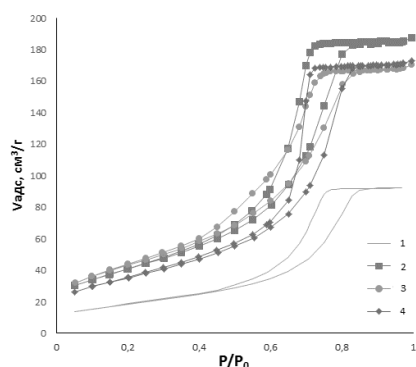


Рис. 4. Изотермы адсорбции и десорбции азота образцов TiO_2 и Dy/TiO_2 с различной концентрацией диспрозия (1 – TiO_2 ; 2 – $\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$; 3 – $\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$; 4 – $\text{Dy}(17.9)/\text{TiO}_2$).

Fig. 4. Nitrogen adsorption and desorption isotherms for samples of TiO_2 and Dy/TiO_2 with different concentrations of dysprosium (1 – TiO_2 ; 2 – $\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$; 3 – $\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$; 4 – $\text{Dy}(17.9)/\text{TiO}_2$).

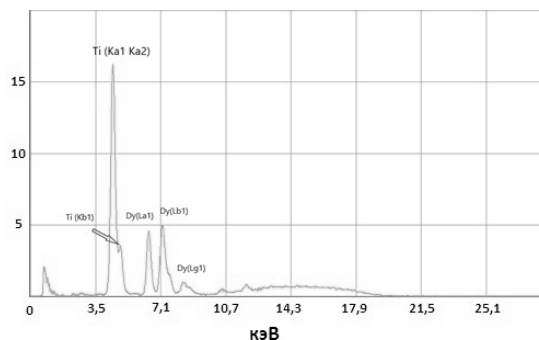


Рис. 3. РСМА-спектр образца $\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$

Fig. 3. EDX spectrum of a $\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$ sample

Все изотермы характеризуются наличием петель гистерезиса, что является характерным признаком изотерм Ленгмюра IV типа и указывает на то, что все синтезированные образцы являются мезопористыми материалами [22]. Петли гистерезиса можно отнести к типу А по де Буру [23], что говорит о цилиндрической форме пор у синтезированных образцов. Удельная поверхность допированных образцов увеличивается по сравнению с недопированным TiO_2 . Наибольшей удельной площадью поверхности обладает образец $\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$ ($156 \text{ м}^2/\text{г}$). При

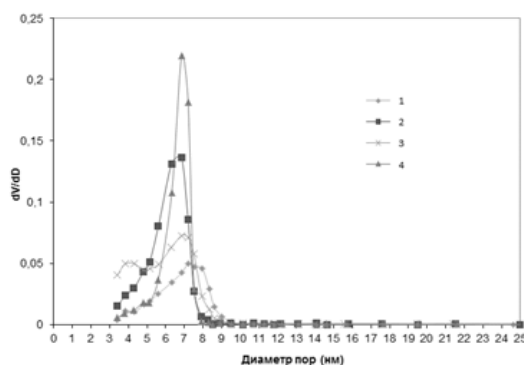


Рис. 5. Распределение пор по размерам (BJH метод) для образцов (1 – TiO_2 ; 2 – $\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$; 3 – $\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$; 4 – $\text{Dy}(17.9)/\text{TiO}_2$).

Fig. 5. Pore size distribution (BJH method) for samples (1 – TiO_2 ; 2 – $\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$; 3 – $\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$; 4 – $\text{Dy}(17.9)/\text{TiO}_2$).

Таблица 1. Значения удельных площадей поверхности и геометрических характеристик пор

Table 1. Values of specific surface areas and the geometric characteristics of pores

Образец	S по BET ($\text{м}^2/\text{г}$)	$V_{\text{пор}}$ по ВЖ des ($\text{см}^3/\text{г}$)	$D_{\text{эф.}}$ по ВЖ des (нм)
TiO_2	67	0.154	7.221
$\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$	148	0.310	6.844
$\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$	156	0.268	6.849
$\text{Dy}(17.9)/\text{TiO}_2$	127	0.283	6.852

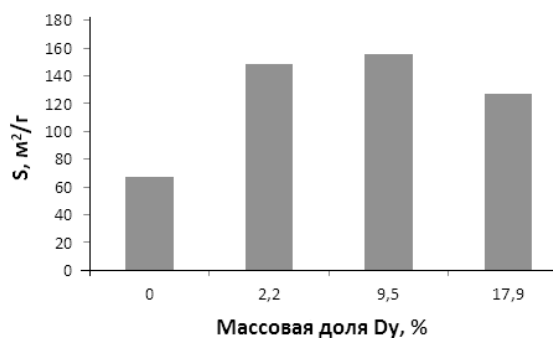


Рис. 6. Диаграмма зависимости влияния содержания диспрозия на площадь поверхности недопированного и допированных образцов TiO_2 .

Fig. 6. Dependency diagram of the effect of the dysprosium content on the surface area of undoped and doped samples of TiO_2 .

увеличении количества допанта до 17.9% (масс.) площадь поверхности $\text{Dy}(17.9)/\text{TiO}_2$ снижается до $127 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис. 6). Образцы $\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$ и $\text{Dy}(17.9)/\text{TiO}_2$ характеризуются мономодальным, а $\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$ и TiO_2 бимодальным распределением пор по размерам. Согласно расчетам по методу ВЖ, эффективные диаметры пор для полученных образцов Dy/TiO_2 уменьшаются по сравнению с мезопористым TiO_2 и составляют приблизительно 6.8 нм.

Для изучения адсорбционных свойств синтезированных мезопористых образцов диоксида титана, допированных и недопированных диспрозием, были проведены эксперименты с водными растворами красителей метилового оранжевого, ализаринового красного С, бензола, м- и о-ксилолов в темноте. Концентрацию бензола, м- и о-ксилолов в растворе определяли методом газовой хроматографии через определенные промежутки времени от начала процесса адсорбции. Концентрацию метилового оранжевого и ализаринового красного С определяли при помощи метода спектрометрии. На рис. 7 приведены кинетические кривые

адсорбции метилового оранжевого, ализарина красного С, о-ксилола, м-ксилола и бензола на TiO_2 , $\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$, $\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$ и $\text{Dy}(17.9)/\text{TiO}_2$.

Анализируя изотермы, можно заметить, что самые слабые адсорбционные свойства проявляет недопированный диоксид титана, что вероятно связано с его наименьшей удельной поверхностью по сравнению с допированными образцами. Для ализарина красного С, бензола, м- и о-ксилолов самую высокую адсорбционную активность проявляет образец $\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$, концентрация м- и о-ксилолов в растворе после 2.5 часов уменьшилась на 79.2 и 78% соответственно, бензола на 94%; ализарин красный С адсорбировался полностью уже через 1.5 часа. Высокая адсорбционная способность $\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$ очевидно обусловлена его высокой удельной поверхностью ($148 \text{ м}^2/\text{г}$), большим объемом пор ($0.310 \text{ см}^3/\text{г}$) по сравнению с другими образцами. Наибольшую адсорбционную активность к метилому оранжевому проявляют образцы мезопористого диоксида титана,

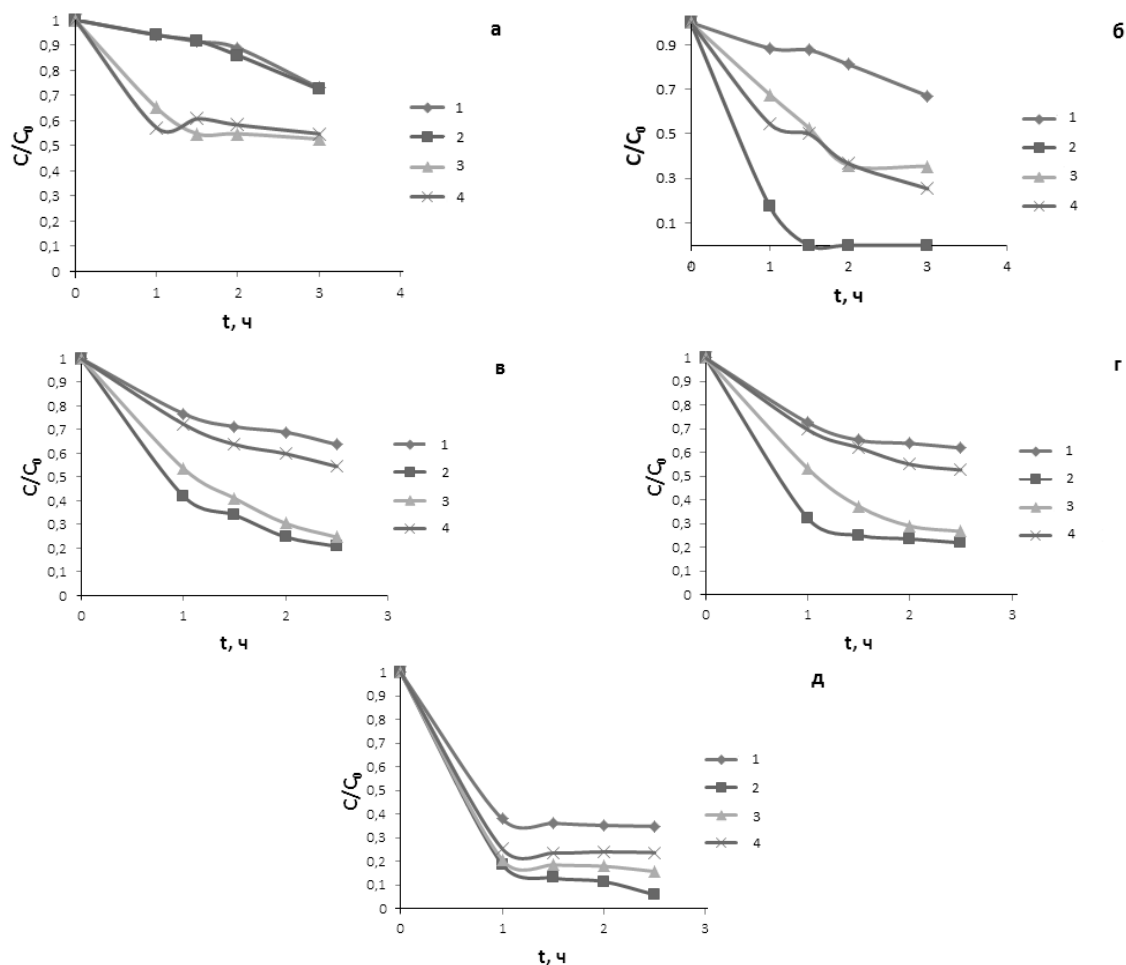


Рис. 7. Кинетические кривые адсорбции а) метилового оранжевого, б) ализаринового красного С, в) м-ксилола, г) о-ксилолов и д) бензола на недопированном и допированных диспрозием образцах TiO_2 (1 – TiO_2 ; 2 – $Dy(2.2)/TiO_2$; 3 – $Dy(9.5)/TiO_2$; 4 – $Dy(17.9)/TiO_2$).

Fig. 7. Kinetic curves of adsorption of а) methyl orange, б) alizarin red S, в) m-xylene, д) o-xylenes and е) benzene on undoped and dysprosium-doped TiO_2 samples (1 – TiO_2 ; 2 – $Dy(2.2)/TiO_2$; 3 – $Dy(9.5)/TiO_2$; 4 – $Dy(17.9)/TiO_2$).

допированного 9.5 и 17.9% диспрозия. Для бензола, м- и о-ксилолов самую низкую адсорбцию среди допированных образцов показывает образец $Dy(17.9)/TiO_2$, что может быть связано с его самой низкой среди допированных образцов площадью удельной поверхности ($127 \text{ м}^2/\text{г}$).

Заключение

Темплатным методом синтезированы образцы мезопористого диоксида титана, допированного и недопированного диспрозием. Установлено, что синтезированные образцы диоксида титана являются мезопористыми материалами; значения удельной поверхности для TiO_2 , $Dy(2.2)/TiO_2$, $Dy(9.5)/TiO_2$ и $Dy(17.9)/TiO_2$

равны 67, 148, 156 и $127 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Образцы $Dy(2.2)/TiO_2$ и $Dy(17.9)/TiO_2$ обладают мономодальным, а образцы TiO_2 и $Dy(9.5)/TiO_2$ бимодальным распределением пор по размерам. Данные метода РФА показывают отсутствие выраженных рефлексов, характерных для фазы Dy_2O_3 , что позволяет сделать предположение о статистическом распределении Dy^{3+} в структуре TiO_2 .

Показано, что при допировании диспрозием улучшаются адсорбционные характеристики всех исследуемых образцов. Образец $Dy(2.2)/TiO_2$ обладает наибольшей адсорбционной способностью по отношению к ализариновому красному С, бензолу, м- и о-ксилолам.

Работа выполнена при поддержке гранта FSSS-2020-0016
в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки РФ.

Список литературы/References

1. Varjani, S., Joshi, R., Srivastava V.K., *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2020, Vol. 27, pp. 27172-27180. DOI: 10.1007/s11356-019-04725-x
2. Ani I.J., Akpan U.G., Olutoye M.A., Hameed B.H., *Journal of Cleaner Production*, 2018, Vol. 205, pp. 930-954. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.08.189
3. Muhammad I., Kalsoom A., Khan M.I., Tahseen K. et al., *Current Pharmaceutical Design*, 2019, Vol. 25, pp. 3645-3663. DOI: 10.2174/1381612825666191021142026
4. Nidheesh P.V., Minghua Zh., Mehmet A.O., *Chemosphere*, 2018, Vol. 197, pp. 210-227. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.195
5. Dongle Cheng, Huu Hao Ngo, Wenshan Guo, Soon Woong Chang et al., *Journal of Hazardous Materials*, 2020, Vol. 387, 121682. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121682
6. Isiuku Beniah Obinna and Enyoh Christian Ebere, *Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal*, 2019, Vol. 2, pp. 5-38. DOI: 10.24200/amecj.v2.i0366
7. Zahra R., Ali Morad Rashidi, Abbass K., Mohammad Taghi Samadi et al., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, Vol. 61, pp. 416-426. DOI: 10.1016/j.jiec.2017.12.041
8. Asadollah Mohammadi, Payam Veisi, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, Vol. 6, I. 4, pp. 4634-4643. DOI: 10.1016/j.jece.2018.07.002
9. Syieluing Wong, Nurul Atiqah Najlaa Yac'cob, Norzita Ngadi, Onn Hassan et al., *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, Vol. 26, I. 4, pp. 870-878. DOI: 10.1016/j.cjche.2017.07.015
10. Riki J. Drout, Lee Robison, Zhijie Chen, Timur Islamoglu, Omar K. Farha, *Trends in Chemistry*, 2019, Vol. 1, I. 3, pp. 304-317. DOI: 10.1016/j.trechm.2019.03.010
11. Varghese A.G., Paul S.A., Latha M.S., *Environ. Chem. Lett.*, 2019, Vol. 17, pp. 867-877. DOI: 10.1007/s10311-018-00843-z
12. Mustapha S, Tijani J.O., Ndamitso M.M., Abdulkareem A.S. et al., *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2021. Vol. 15, 100414. DOI: 10.1016/j.enmm.2020.100414
13. Ahmed Saud Abdulhameed, AbdulKarim-Talaq Mohammad, Ali H. Jawad, *Journal of Cleaner Production*, 2019, Vol. 232, pp. 43-56. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.05.291
14. Onkani S.P., Diagboya P.N., Mtunzi F.M., Klink M.J. et al., *J. Environ. Manage*, 2020, Vol. 260, 110145. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110145
15. Shivaraj B. Patil, Patil S. Basavarajappa, Nagaraju Ganganagappa, Jyothi M.S. et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, Vol. 44, Is. 26, pp. 13022-13039. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.164
16. Alireza Haghghat Mamaghani, Fariborz Haghghat, Chang-Seo Lee, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, Vol. 269, 118735. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.118735
17. Nobuaki Negishi, Masami Sugawara, Yukari Miyazaki, Yuki Hirami, Setsuko Koura, *Water Research*, 2019, Vol. 150, 2019, pp. 40-46. DOI: 10.1016/j.watres.2018.11.047
18. Perović K, dela Rosa FM, Kovačić M, Kušić H. et al., *Materials*, 2020; Vol. 13, 1338. DOI: 10.3390/ma13061338
19. Zikriya M., Nadaf Y.F., Vijai Bharathy P., Renuka C.G., *J. Rare Earths*, 2019, Vol. 37, pp. 24-31. DOI: 10.1016/j.jre.2018.05.012
20. Mathew S., Ganguly P., Kumaravel V., Harrison J. et al., *Mater. Today: Proc.*, 2020, Vol. 33, pp. 2458-2464. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.01.336
21. Stengl V., Bakardjieva S., Murafa N., *Materials Chemistry and Physics*, 2009, Vol. 114, pp. 217-226. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.09.025
22. Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, Vol. 62, pp. 1723-1732.
23. De Bore J.H., in *The Structure and properties of Porous Materials* ed., D. H. Everett and F. S. Stone, Butterworths, London, 1958, pp. 68-94.

Dysprosium-doped mesoporous titanium dioxide as an effective adsorbent for some organic pollutants

© 2021 Shmelev A.A., Shafigulin R.V., Bulanova A.V.

Korolev Samara National Research University, Samara

Study of the adsorption properties of titanium dioxide (TiO_2) is an important task, since it has a number of advantages over other adsorbents, such as wide availability, low cost, and low toxicity. The aim of this study was the investigation of the effect of the dysprosium dopant on the adsorption properties of mesoporous titanium dioxide.

Three titanium dioxide samples, doped with different amounts of dysprosium – 2.2, 9.5, and 17.9 wt% – $\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$, $\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$ и $\text{Dy}(17.9)/\text{TiO}_2$ were obtained. The presence of dysprosium in the structure of TiO_2 was confirmed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The textural characteristics of the obtained materials were determined by the low-temperature nitrogen adsorption-desorption method. For the investigation of the structure of the obtained materials, X-ray diffraction analysis (XRD) was used. The adsorption properties of materials were studied based on the adsorption of methyl orange, alizarin red S, benzene and m-, o-xylenes from their aqueous solutions.

The diffraction patterns of the doped samples did not show expressed characteristic reflections for the Dy_2O_3 phase, which may indicate the statistical location of Dy^{3+} in interstices or on the surface of TiO_2 crystallites. The crystallite size for doped samples decreased compared to the size for undoped TiO_2 . All isotherms were characterized by the presence of hysteresis loops, which is a characteristic feature of Langmuir type IV isotherms and indicates that all synthesized samples were mesoporous materials. The specific surface area of doped samples increased compared to undoped TiO_2 . It was shown that doping with dysprosium improved the adsorption characteristics of all the studied samples. The $\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$ sample demonstrated the highest adsorption activity for alizarin red S, benzene, m- and o-xylenes. The concentration of m- and o-xylenes in the solution after 2.5 h decreased by 79.2 and 78%, respectively, benzene by 94%; alizarin red S was completely adsorbed after 1.5 h. Samples of mesoporous titanium dioxide doped with 9.5 and 17.9% dysprosium exhibited the highest adsorption activity towards methyl orange.

Keywords: adsorption from aqueous solutions, mesoporous titanium dioxide, doping with rare earth elements, adsorption of aromatic compounds, adsorption of dyes.

Шмелев Александр Александрович – аспирант кафедры физической химии и хроматографии, Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара

Шафигулин Роман Владимирович – доцент кафедры физической химии и хроматографии, к.х.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П.Королева, Самара

Буланова Анджела Владимировна – профессор кафедры физической химии и хроматографии, д.х.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П.Королева, Самара

Shmelev Alexander A. – Ph.D. student, department of physical chemistry and chromatography, Samara University, Samara

Shafigulin Roman V. – Ph.D. (chemistry), associate prof., department of physical chemistry and chromatography, Samara University, Samara. E-mail: shafiro@mail.ru

Bulanova Andzhela V. – prof., grand Ph.D (chemistry), department of physical chemistry and chromatography, Samara University, Samara. E-mail: av.bul@yandex.ru