

УДК 544.723.232

РАСЩЕПЛЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ Mo(VI) НА TiO₂ НА ДВЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ОБЛАСТИ ПОД ВЛИЯНИЕМ ПРОЦЕССОВ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ

© 2025 г. С. С. Терашкевич^{1,*}, О. В. Гусева¹, Е. В. Кузнецова¹,
М. А. Громак¹

¹ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,

пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

*e-mail: sereterm@gmail.com

Поступила в редакцию 13.11.2025 г.

После доработки 25.12.2025 г.

Принята к публикации 25.12.2025 г.

Описание адсорбции молибдена на диоксида титана осложнено процессами олигомеризации и взаимных переходов химических форм молибдена. В литературе установленся взгляд на адсорбцию молибдена как аниона, склонного к образованию полимерных форм на поверхности, что приводит к разделению изотермы на две области равновесных концентраций сорбата, по крайней мере в нейтральных и слабокислых областях шкалы pH. В настоящей работе экспериментально показано, что данный подход может быть распространен на кислые среды с pH менее 2, где существующие химические формы молибдена в растворе включают нейтральные и положительно заряженные частицы. Рассмотренная область pH соответствует практически значимым технологическим средам (например, облученные мишени для производства ⁹⁹Mo и технологические среды металлургического производства). Оценка среднего заряда сорбируемых частиц проведена путем измерения электрохимического потенциала методом электрофоретического рассеяния света и составила -0.1e без вычета экранирования в двойном электрическом слое. Полученное значение указывает на преобладание в сорбате анионных форм. Показано, что переход между двумя областями изотермы адсорбции происходит при равновесной концентрации сорбата, составляющей по порядку величины 10^{-4} моль/л, что соответствует условной границе существования полимерных форм молибдена в растворе. Полная емкость монослоя сорбента при переходе из области адсорбции мономеров (~ 0.7 ммоль/л) в область адсорбции олигомерных форм (~ 2 ммоль/г) возрастает почти в 3 раза.

Ключевые слова: адсорбция молибдена, олигомеризация ионов, электрохимическая плотность заряда, диоксид титана

FORMATION OF TWO CONCENTRATION REGIONS WITHIN THE ISOTHERMS OF Mo(VI) ADSORPTION ON TiO₂ BY CAUSE OF OLIGOMERIZATION PROCESSES

© 2025 г. S. S. Terashkevich, O. V. Guseva, E. V. Kuznetsova, M. A. Gromak

Modeling of molybdenum adsorption on titanium dioxide can be impeded by oligomerization processes and mutual transformations of molybdenum chemical forms. The scientific community mostly accepts a viewpoint that molybdenum is adsorbed in form of an anion with a tendency towards formation of polymeric forms on the surface, which leads to an emergence of two regions of equilibrium sorbate concentrations on the isotherms at neutral and slightly acidic pH values leastways. In present study, the experiment demonstrated that this approach can be applied to acidic environments having a pH value less than 2, that is a case of neutral and positively charged forms of molybdenum existence in solution. The considered pH region corresponds to several industrially significant processes (e.g., treatment of irradiated solution targets for the production of ⁹⁹Mo and technological procedures of metallurgical production). The mean charge of the adsorbed species was estimated through measuring the electrokinetic potential by means of electrophoretic light scattering method and resulted to be $-0.1e$ as accounted on the slip plane of the electrical double layer after all the screening. The obtained value indicates a predominance of anionic forms in the sorbate. It can be seen that the transition between two regions of adsorption isotherms occurs when the equilibrium sorbate concentration comes down to 10^{-4} mol/L by order of magnitude, which corresponds to the conventional lower limit for polymeric molybdenum ions to be observed in an aqueous solution. The total monolayer capacity of the adsorbent in the region of oligomeric forms adsorption (~ 2 mmol/g) is almost 3 times higher than in the region of monomeric adsorption (~ 0.7 mmol/l).

Keywords: molybdenum adsorption, ion oligomerization, electrokinetic charge density, titanium dioxide

ВВЕДЕНИЕ

Исследования адсорбционного поведения молибдена по отношению к оксиду титана имеют долгую и насыщенную историю по причине большого количества ценных свойств получаемых композитов. Материалы с активными центрами на основе MoO_3 , использующие в качестве подложки оксид титана, применяют в качестве катализаторов различных практически важных процессов [1–3], фотокатализаторов [4], сенсоров [5]. Показано, что адсорбционное импрегнирование молибдена из растворов с образованием связанных состояний на активных центрах оксида титана более эффективно в сравнении с осаждением крупных агрегатов нерастворимых соединений молибдена под действием осаждающих растворов [6]. В XXI в. интерес к адсорбции молибдена на оксидах титана дополнился практической потребностью в извлечении микролитиев радионуклида ^{99}Mo из концентрированных урансодержащих растворов для нужд ядерной медицины [7]. Конвенциональные сорбенты на основе оксида алюминия не всегда могут удовлетворительно выступать в данной роли по причине высокой конкуренции молибдена с ураном за активные центры [8].

Несмотря на многочисленные исследования в данной области механизм адсорбции молибдена и модель, описывающая его адсорбционное поведение, установлены недостаточно достоверно. Это связано в первую очередь с большим разнообразием взаимопереходящих химических форм молибдена в растворе. Степень окисления данного элемента варьируется в широком диапазоне, но состояние Mo^{6+} является наиболее стабильным в рассматриваемых условиях [9]. В этой степени окисления молибден в растворе может иметь отрицательный, положительный и нулевой заряд, а также показывать различную степень олигомеризации. Сложность описания распределения форм молибдена в кислом растворе заключается в существовании концентрационной зависимости. В [10] показано, что при концентрации менее $1 \cdot 10^{-4}$ М молибден склонен существовать в

мономерном состоянии вне зависимости от pH. При повышении концентрации частиц возрастает также и устойчивость олигомеров. Данный эффект сказывается на адсорбционном поведении молибдена [11], что усложняет аналитическое описание изотерм адсорбции. Кроме того, использование не подготовленного путем предварительного замачивания сорбента может привести к колебаниям свойств самого раствора, вызывая отклик в сорбционном поведении молибдена вплоть до выпадения осадка [12]. В [13] отмечена возможность осаждения молибдена поверх монослоя. Попытка описания широкого диапазона концентраций единым уравнением дает неудовлетворительные результаты, что наводит на мысль о необходимости деления изотермы на отдельные участки, характеризующиеся преимущественным механизмом выделения молибдена из раствора. Подобный подход успешно применили в [14]. Выделенные области по отдельности хорошо описываются моделью Лэнгмюра с разными параметрами, в частности – различной теоретической емкостью. Авторами отмечено, что теоретическая емкость после точки перегиба превышает предельную емкость монослоя, оцененную на основе удельной площади поверхности сорбента и ориентировочной площади, занимаемой одной частицей MoO_4^{2-} . Вопреки этому замечанию, предложенное объяснение опирается на перераспределение частиц между активными центрами различной химической природы. В более ранней работе [15] такой подход применили к описанию изотерм адсорбции молибдена на оксиде алюминия: существование отдельных участков на изотермах объясняется через образование полимерных форм молибдена на поверхности. В обоснование этого объяснения приведены результаты рентгенофазового анализа, демонстрирующие смену сигнала, приписываемого пленке адсорбированного молибдена, по мере перехода от одной области к другой. Однако нельзя не отметить отличия в форме изотерм в рассмотренных работах. Адсорбция на Al_2O_3 показала очень резкий прирост эффективности адсорбции по достижении концентрации, соответствующей образованию

полимерных форм молибдена, с негладким выходом на плато, по крайней мере при комнатной температуре. Исследования каталитической активности получаемых композитов показали, что дальнейшее осаждение молибдена в области интенсивной полимеризации не способствует заметному росту эффективности получаемого катализатора.

Наблюдаемые закономерности способствовали развитию методов получения эффективных катализаторов на основе импрегнированных частиц молибдена в рамках более технологичного подхода – фильтрации при равновесном распределении (Equilibrium Deposition Filtration, EDF). Данный подход характеризуется тщательным подбором условий адсорбции, а именно состава раствора, из которого происходит осаждение, pH и температуры среды, а также длительной выдержкой подложки в растворе импрегнируемого компонента с последующим аккуратным удалением жидкой фазы без нарушения достигнутого в процессе равновесия [16]. В [17, 18] было показано, что в зависимости от условий молибден из раствора преимущественно осаждается в виде Ван-дер-Ваальсового комплекса, монозамещенного иона, дважды замещенного иона или олигомера, предположительно соответствующего в умеренно кислых средах составу $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Подбор оптимальных условий для получения функциональных материалов с заданными свойствами во многом опирается на подробные данные о равновесном распределении молибдена между раствором и подложкой в различных условиях. В [19] использовали модель, включающую в рассмотрение описанный набор сорбируемых частиц и процессов их ассоциации с нейтрально и положительно заряженными активными центрами при $\text{pH} > 4$.

4. Моделирование более кислых сред требует развития существующих представлений о сорбционном поведении молибдена на основе экспериментальных исследований.

В настоящей работе исследовали адсорбционное поведение молибдена на оксиде титана при $\text{pH} = 1.3$, поскольку такое значение характеризуется сложным характером распределения и лабильностью химических форм молибдена в растворе [20] и, как

следствие, недостаточной изученностью, а также практической важностью в процессах, например, получения ^{99}Mo из кислых мишенных растворов при производстве радиофармпрепаратов [21] или выделения молибдена из кислых производственных хвостов [22] и промежуточных продуктов выщелачивания руд [23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе исследовали адсорбцию молибдена на сорбенте “Термоксид” марки Т-5М (АО “Термоксид”, Россия). Сорбент хорошо зарекомендовал себя [24] для целей выделения микроколичеств молибдена из урансодержащих растворов в рамках технологии производства радионуклида ^{99}Mo на экспериментальной установке на производственном комбинате “Маяк” (Озерск, Россия). Материал представляет собой сферогранулированный оксид титана со связующей присадкой из оксида циркония (5%). Средний размер гранул составляет 0.5 мм, кристаллическая форма – чистый анатаз. Паспортные характеристики сорбента подтверждены атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой по ГОСТ Р 55845 на спектрометре iCAP-6300 Duo (“Thermo Fisher Scientific” Inc., США) и рентгенофазовым анализом на дифрактометре D8 Advance (“Bruker” corp., США).

Микрофотографии образцов сорбента (Рис. 1) получены с использованием электронного сканирующего микроскопа JSM-7100F (“Jeol” Ltd., Япония). Удельная поверхность образца составляет $153 \text{ м}^2/\text{г}$, соответствующий анализ выполнен с помощью прибора Quantachrome NOVA 4200e (“Anton Paar” GmbH, Австрия).

Рис. 1. Микрофотография сорбента Термоксид Т-5М

Для получения данных о равновесном распределении молибдена между сорбентом и раствором навеску сорбента помещали в раствор с известной концентрацией молибдена

и подвергали перемешиванию при температуре 45°C в течение недели для достижения полного равновесия. Количество адсорбированного молибдена рассчитывали по разнице концентраций до и после выдержки раствора над сорбентом. Сорбент помещали в раствор в заводской форме без предварительного замачивания. Перемешивание осуществляли с использованием лабораторного шейкера ПЭ-6410 (ГК “Экрос”, Россия), нагрев проводили с использованием собственного нагревательного элемента шейкера под контролем внешней термопары. Точность поддержания температуры составляла $\pm 5^\circ\text{C}$. Гранулы сорбента представляют собой крупные механически устойчивые агрегаты, поэтому отбор пробы раствора осуществляли без центрифугирования. Сорбционное поведение молибдена изучали при соотношениях (Т : Ж) массы (г) сорбента и объема (л) раствора 1 : 1 и 1 : 5. Полученные зависимости удельного количества адсорбированного молибдена (q_e , ммоль/г) от равновесной концентрации (C_e , ммоль/л) были обработаны в рамках модели Лэнгмюра в линейной форме:

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

где q_{\max} – теоретическая емкость монослоя, L – константа.

В качестве источника молибдена использовали молибдат натрия Na_2MoO_4 (ч., ГОСТ 10931-74, АО “Ленреактив”, Россия), предварительно осушенный при 120°C в течение суток. Для создания требуемого значения pH применяли азотную кислоту HNO_3 (х.ч., ГОСТ 4461-77, ООО “Русхим”, Россия). Для обеспечения постоянства ионной силы раствора и в качестве фонового электролита при проведении измерения электрохимического потенциала частиц использовали нитрат натрия NaNO_3 (х.ч., ГОСТ 4168-79, АО “Ленреактив”, Россия) в концентрации 1 М. Добавление фонового электролита осуществляли после установления исходного значения pH.

Взятие навесок образцов проводили на весах аналитических HR-250AZG (“AnD” Ltd, Япония), контроль pH осуществляли pH-метром STARTER 2100 (“Ohaus” corp., США),

оснащенным электродом STARTER (“Ohaus” corp., США), калибровку рН-метра проводили с использованием калибровочных растворов производства ООО “Гермейон” 1.68 ± 0.02 .

Концентрацию молибдена в растворах определяли фотометрически на двухлучевом спектрофотометре УФ-6700 производства “ЭКОВЬЮ”TM со спектральной шириной щели 1.8 нм. Сперва анализируемый раствор подкисляли смесью серной и соляной кислот. Затем проводили восстановление молибдена до состояния Mo(V) солянокислым раствором гидрата двухвалентного хлорида олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., ТУ 6-09-5393-88, ООО “Химнаб-СПБ”, Россия). После этого раствор подкрашивали путем добавления 5% раствора тиоцианата калия KSCN (ч.д.а., ГОСТ 4139-75, ООО “Химнаб-СПБ”, Россия) и анализировали по поглощению на длине волны 470 нм. Окрашенные растворы показали низкую устойчивость на воздухе, поэтому измерение оптической плотности проводили непосредственно после прибавления растворов KSCN и SnCl_2 . Описываемый способ показал хорошую воспроизводимость в рамках настоящего эксперимента при концентрациях молибдена менее $1 \cdot 10^{-3}$ М.

Величину электрокинетического потенциала (ζ -потенциала) частиц сорбента определяли с помощью метода электрофоретического рассеяния света (ЭРС) на анализаторе ZETASIZER NANO ZSP (“Malvern Instruments” Ltd, Великобритания) с использованием собственного ПО прибора. Соотношение Т : Ж в суспензии составляло 1 : 1. Измерения выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования “Оптика” НИЦ “Курчатовский институт”.

Зависимость падения ζ -потенциала (В) от содержания молибдена на поверхности сорбента была рассмотрена в рамках уравнения Грэма, связывающего заряд на поверхности скольжения (σ_{ek}) и измеряемый ζ -потенциал [27]:

$$\sigma_{ek} = \sqrt{8c_{\pm}\varepsilon\varepsilon_0 kT} \sinh\left(\frac{e\zeta}{2kT}\right), \quad (2)$$

где σ_{ek} – электрокинетическая плотность заряда ($\text{Кл}/\text{м}^2$), c_{\pm} – суммарная концентрация ионов обоих знаков в растворе ($1/\text{м}^3$), ϵ , ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость среды (78.5 Ф/м) и вакуума ($8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$), k – константа Больцмана ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}$), T – абсолютная температура (К), e – элементарный заряд (Кл).

Уравнение 2 выведено для случая планарной поверхности и применимо в данном эксперименте по причине большого размера исследуемых частиц, радиус которых значительно превышает толщину слоя до плоскости скольжения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Построение изотерм адсорбции. Полученные экспериментальные данные были обработаны в рамках модели Лэнгмюра, результаты графически представлены на Рис. 2.

Рис. 2. Описание экспериментальных результатов изотермой Лэнгмюра в линеаризированном виде, $T = 45^\circ\text{C}$, исходный pH (HNO_3) = 1.3 (при 20°C), фоновый электролит – NaNO_3 (1 М). Соотношение сорбент/раствор указано в легенде. Участки, обозначенные цифрами 1 и 2, соответствуют областям с разным наклоном линеаризированной изотермы. Участок под номером 3 отмечен пунктирной линией и соответствует области выпадения осадка $\text{MoO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

Можно отчетливо видеть разделение зависимости на участки “1” и “2”, характеризующиеся различными параметрами в уравнении Лэнгмюра. Дополнительный участок “3”, отмеченный пунктирной линией, соответствует области выпадения осадка $\text{MoO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Выпадение осадка, по-видимому, происходит под влиянием процессов, вызываемых воздействием на раствор активных химических групп сорбента и повышенной температуры. Данный процесс характеризуется плохой воспроизводимостью: затруднен как отбор пробы, так и ее химический анализ, поскольку частицы осадка могут случайным

образом задерживаться в порах сорбента, образовывать коллоидный раствор или выпадать плотной массой. На график вынесены только некоторые точки из третьей области, соответствующие высоким исходным концентрациям, когда осадок выпадает плотной массой и отбор чистой пробы вновь оказывается возможен. Участки “1” и “2” по отдельности показывают хорошее согласие с моделью Лэнгмюра. Соответствующие значения параметров математической модели и коэффициенты корреляции приведены в Табл. 1.

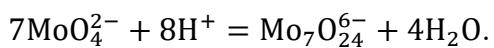
Таблица 1. Результаты аппроксимации полученных изотерм адсорбции Mo уравнением Лэнгмюра. Величина критерия R^2 определена с использованием встроенных средств MS Excel.

Соотношение фаз Т : Ж	Участок графика	Диапазон концентраций, ммол/л	q_{\max} , ммол/г	L , г/л	R^2
1 : 1	1	<0.3	0.694 ± 0.016	0.022	0.998
	2	0.3–0.7	1.903 ± 0.154	0.309	0.995
1 : 5	1	<0.2	0.694 ± 0.021	0.020	0.999
	2	0.2–0.5	1.877 ± 0.071	0.172	0.999

Согласно технической документации производителя [25] статическая ионообменная емкость сорбента Т-5М по молибдену (в 0.1 М H_2SO_4) составляет 50–80 мг/г. Оценка теоретической емкости монослоя на первом участке с учетом принятой площади в 0.25 nm^2 , занимаемой одним ионом MoO_4^{2-} [26], дает величину 100 мг/г. Экспериментальная емкость сорбента, оцениваемая по изотерме Лэнгмюра на первом участке, соответствует 65–70 мг/г. Таким образом, оценка максимальной доли заполнения поверхности сорбента составляет ~70%, что можно трактовать как долю активных центров, участвующих в связывании сорбата. Оценка емкости сорбента в соответствии с моделью Лэнгмюра на втором участке

дает 176–194 мг/г, что превышает величину, соответствующую полному покрытию сорбента, и указывает на образование связанных олигомеров.

Зависимости, полученные по результатам аппроксимации экспериментальных данных изотермами Лэнгмюра, представлены на Рис. 3. На первом участке, соответствующем, предположительно, адсорбции мономеров молибдена, кривые совпадают. Второй участок повторяется по форме для обоих случаев, но наблюдается смещение кривых относительно друг друга вдоль оси, соответствующей концентрации молибдена в растворе над сорбентом. Смещение может быть объяснено в рамках влияния pH раствора на олигомеризацию молибдена. Агрегация ионов молибдена сопровождается поглощением ионов H^+ и протекает более полно в кислой среде:



Диоксид титана при $pH < 6$ находится ниже точки нулевого заряда и склонен поглощать ионы H^+ с образованием положительно заряженных групп типа $\text{Ti}-\text{OH}_2^+$. Таким образом, воздействие рассматриваемого сорбента на раствор сопровождается повышением pH, что препятствует агрегации мономеров молибдена.

Рис. 3. Изотермы адсорбции молибдена при $T = 45^\circ\text{C}$, исходный pH (HNO_3) = 1.3 (при 20°C), фоновый электролит – NaNO_3 (1 М). Соотношение сорбент/раствор указано в легенде. Прерывистой линией показано теоретическое продление второго участка в область низких концентраций, штриховой линией представлены экспериментально наблюдаемые результаты при концентрациях выше точки выпадения осадка

Исследование электрохимических свойств сорбента. Адсорбция молибдена на диоксиде титана может способствовать повышению pH итогового раствора по причине поглощения ионов H^+ как в процессе олигомеризации анионов молибдена, так и в результате стимулированного захвата по мере активации новых сорбционных центров. Факт

снижения кислотности среды проверен путем измерения итогового значения pH для разных показателей содержания молибдена в растворе, соответствующего обоим участкам изотермы. Построение изотермы и измерение соответствующих значений pH выполнено при $T = 20^\circ\text{C}$ с целью предотвращения влияния температурных эффектов на показания pH-метра. Результаты представлены на Рис. 4. Монотонный рост pH наблюдается в процессе увеличения исходной концентрации молибдена на протяжении всего рассмотренного участка.

Рис. 4. Изотерма адсорбции молибдена при $T = 20^\circ\text{C}$, исходный pH (HNO_3) = 1.3, фоновый электролит – NaNO_3 (1 M). Окраска зон разграничивает точки с соответствующим равновесным значением pH

Насколько существенно протекает поглощение ионов водорода активными центрами оксида титана по мере адсорбции молибдена можно оценить по изменению заряда частиц сорбента. На Рис. 5 представлена зависимость электрохимического потенциала (ζ , мВ) от равновесной концентрации молибдена в растворе над сорбентом в пределах первого участка изотермы. Видно, что изменение наблюдаемого заряда частицы происходит в линейной зависимости от количества адсорбированного молибдена. Поскольку заряд частицы снижается по мере роста числа адсорбированных частиц молибдена можно утверждать, что адсорбция анионов не компенсируется вынужденным протонированием активных центров. Это вполне ожидаемо в связи с низким значением pH в исследованных растворах, где высокая концентрация ионов водорода в растворе создает высокую концентрацию положительного заряда на поверхности сорбента, что подтверждается сравнительно высоким положительным исходным значением ζ -потенциала.

Рис 5. Зависимость электрохимического (ζ) потенциала частиц сорбента от содержания молибдена в системе. Штриховой линией показан рассматриваемый участок изотермы адсорбции. Сплошной линией обозначена зависимость ζ -потенциала от равновесной концентрации молибдена в растворе. На малом графике представлена зависимость ζ -потенциала от количества молибдена, осаждённого на сорбенте

Оценка изменения величины ζ -потенциала на единицу удельного содержания молибдена на сорбенте дает величину $-19 \text{ В} \cdot (\text{моль/г})^{-1}$. Соответствующее изменение поверхностного заряда частицы ($\Delta\sigma_{ek}$), рассчитанное по Ур. 2, составляет $-60 \text{ (Кл/м}^2\text{)} \cdot (\text{моль/г})^{-1}$ или (с учетом площади активной поверхности сорбента, равной $153 \text{ м}^2/\text{г}$) -0.1 в атомных единицах заряда на каждый атом адсорбированного молибдена. Данное значение не является истинным зарядом иона сорбата [28], поскольку представляет собой наблюдаемое изменение заряда с учетом экранирования в части двойного электрического слоя до плоскости скольжения, но подтверждает теорию, что осаждение молибдена на диокside титана происходит преимущественно в форме аниона. Данное обстоятельство важно, поскольку при $\text{pH} < 2$ положительно заряженные формы молибдена типа MoO_2^{2+} и $\text{MoO}_2(\text{OH})^+$ могут составлять более половины от общего количества молибдена в растворе [29]. На основании полученных результатов можно получить объяснение существованию внешнекинетических затруднений в ходе адсорбции [30] и улучшению в отдельных случаях эффективности адсорбции при смещении в область более высоких значений pH , характеризующихся большим содержанием анионных форм молибдена [31].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что молибден адсорбируется из раствора на диокside титана преимущественно в форме отрицательно заряженных частиц даже в кислой среде, где

анионные формы молибдена не являются доминирующими. Соответствующее падение электрокинетического потенциала на начальном участке изотермы в настоящем эксперименте составило -19 мВ при увеличении на 1 ммоль содержания сорбата в 1 г сорбента.

Изотерма адсорбции молибдена в азотнокислой среде характеризуется наличием двух областей, хорошо описываемых отдельными уравнениями Лэнгмюра с различающимися параметрами. Точка излома наблюдалась в диапазоне равновесных концентраций 0.2–0.3 ммоль/л.

Оценка емкости сорбента на раннем участке не превышает 70 мг/г при полной теоретической емкости монослоя 100 мг/г. На позднем участке предполагается образование олигомеров на поверхности сорбента, поскольку теоретическая емкость почти достигает 200 мг/г. Олигомеризация молибдена сопровождается поглощением ионов H^+ и ростом рН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ng K.Y.S., Gulari E.* Molybdena on titania: I. Preparation and characterization by Raman and Fourier transform infrared spectroscopy // Journal of Catalysis. 1985. V. 92. № 2. P. 340–354.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90268-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90268-4)
2. *Yoshitake H., Aoki Y., Hemmi S.* Mesoporous titania supported-molybdenum catalysts: the formation of a new mesophase and use in ethanol–oxygen catalytic reactions // Microporous and Mesoporous Materials. 2006. V. 93. № 1–3. P. 294–303.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.03.008>
3. *Reddy B.M., Chowdhury B., Smirniotis P.G.* An XPS study of the dispersion of MoO₃ on TiO₂–ZrO₂, TiO₂–SiO₂, TiO₂–Al₂O₃, SiO₂–ZrO₂, and SiO₂–TiO₂–ZrO₂ mixed oxides // Applied Catalysis A Gen. 2001. V. 211. № 1. P. 19–30.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00834-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00834-6)
4. *Konstantinova E.A., Kokorin A.I., Minnekhanov A.A. et al.* EPR study of photoexcited charge carrier behavior in TiO₂/MoO₃ and TiO₂/MoO₃:V₂O₅ photocatalysts // Catalysis Letters. 2019, V. 149. P. 2256–2267.
<https://doi.org/10.1007/s10562-019-02830-7>
5. *Setiye A., Xu Q., Feng G. et al.* Synthesis of Mo-doped TiO₂ nanostructure by hydrothermal method for enhancing TEA gas sensing performance // Journal of Alloys and Compounds. 2025. V. 1036. P. 182149.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.182149>
6. *Papadopoulou Ch., Karakonstantis L., Matralis H.K. et al.* Equilibrium deposition filtration: A simple technique to prepare very active and selective catalysts // Bulletin des Sociétés Chimiques Belges. 1996. V. 105. № 5. P. 247–252.
<https://doi.org/10.1002/bscb.19961050506>

7. *Dale G.E., Dalmas D.A., Gallegos M.J. et al.* ^{99}Mo separation from high-concentration irradiated uranium nitrate and uranium sulfate solutions // Industrial and Engineering Chemical Research. 2012. V. 51. № 40. P. 13319–13322.

<https://doi.org/10.1021/ie3008743>

8. *Stepinski D.C., Youker A.J., Krahn E.O. et al.* Design of a fission ^{99}Mo recovery process and implications toward Mo adsorption mechanism on titania and alumina sorbents // Industrial and Engineering Chemical Research. 2017. V. 56. № 10. P. 2815–2823.

<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04667>

9. *Pourbaix M.* Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, 2nd ed. Houston, TX: NACE. 1974. P. 272.

10. *Cruywagen J.J.* Protonation, oligomerization, and condensation reactions of vanadate(V), molybdate(VI), and tungstate(VI) // Advances in Inorganic Chemistry. 1999. V. 49. P. 127–182.

[https://doi.org/10.1016/S0898-8838\(08\)60270-6](https://doi.org/10.1016/S0898-8838(08)60270-6)

11. *Kim D.S., Segawa K., Soeya T., Wachs I.E.* Surface structures of supported molybdenum oxide catalysts under ambient conditions // Journal of Catalysis. 1992. V. 136. № 2. P. 539–553.

[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90084-U](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90084-U)

12. *Kim D.S., Kurusu Y., Wachs I.E. et al.* Physicochemical properties of $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$ prepared by an equilibrium adsorption method // Journal of Catalysis. 1989. V. 120. № 2. P. 325–336.

[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90273-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90273-X)

13. *Yamaura M., Freitas A.A., Damasceno M.O. et al.* Study of molybdenum adsorption isotherms on acidic alumina and neutral alumina // INAC conf., Belo Horizonte, MG, Brazil. 2011.

14. *El Shafei G.M.S., Philip C.A., Moussa N.A.* Moussa Adsorption of molybdenum on titania from aqueous solutions // Journal of Colloid and Interface Science. 2001. V. 234. № 1. P. 142–148.

<https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7257>

15. *Aulmann M.A., Siri G.J., Blanco M.N. et al.* Molybdenum adsorption isotherms on γ -alumina // Applied Catalysis. 1983. V. 7. № 2. P. 139–149.

[https://doi.org/10.1016/0166-9834\(83\)80002-5](https://doi.org/10.1016/0166-9834(83)80002-5)

16. *Lycourghiotis A.* Preparation of supported catalysts by equilibrium deposition – filtration // Studies in Surface Science and Catalysis. 1995. V. 91. P. 95–129.

[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81749-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81749-0)

17. *Tsilomelekis G., Panagiotou G.D., Stathi P. et al.* Molybdena deposited on titania by equilibrium deposition filtration: structural evolution of oxo–molybdenum(VI) sites with temperature // Physical Chemistry Chemical Physics. 2016. V. 18. № 34. P. 23980–23989.

<https://doi.org/10.1039/C6CP05247A>

18. *Bourikas K., Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H.* Adsorption of molybdate monomers and polymers on titania with a multisite approach // Journal of Physical Chemistry. B. 2001. V. 105. № 12. P. 2393–2403.

<https://doi.org/10.1021/jp002267q>

19. *Bourikas K., Spanos N., Lycourghiotis A.* Advances in the mechanism of deposition of MoO_4^{2-} and $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ species on the surface of titania consisted of anatase and rutile // Journal of Colloid and Interface Science. 1996. V. 184. № 1. P. 301–318.

<https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0623>

20. *Sastre A.M., Cahner S., Alguacil F.J.* Extraction of molybdenum(VI) from sulfate solutions by LIX 622 // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2000. V. 75. № 1. P. 54–58.

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(200001\)75:1<54::AID-JCTB174>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(200001)75:1<54::AID-JCTB174>3.0.CO;2-4)

21. *Денисов Е. И., Бетенеков Н. Д.* Выбор оптимального состава растворного топлива гомогенного реактора и сорбента марки «Термоксид» для извлечения Mo // Радиохимия. 2018. Т. 60. №. 5. С. 464–469. <https://doi.org/10.1134/S0033831118050118>
[Denisov E., Betenekov N.D. Choice of the optimum composition of the solution fuel for a homogeneous reactor and of termoxid sorbent for recovering ^{99}Mo // Radiochemistry. 2018. V. 60. № 5. P. 541–547.
[https://doi.org/10.1134/S1066362218050119\]](https://doi.org/10.1134/S1066362218050119)

22. *Rezki A.S., Widi A., Bendiyasa M. et al.* Kinetic study of molybdenum extraction from spent catalysts using citric acid // Transition Metal Chemistry. 2025. V. 50. P. 1101–1108.
<https://doi.org/10.1007/s11243-025-00681-3>

23. *Wang M.-Y., Jiang C.-J., Wang X.-W. et al.* Existing form of Mo(VI) in acidic sulfate solution // Rare Metals. 2017. V. 36. № 7. P. 612–616.
<https://doi.org/10.1007/s12598-015-0548-8>

24. *Ворошилов Ю.А., Логунов М.В., Ровный С.И. и др.* Разработка технологии выделения радионуклида молибден-99 на основе неорганического сорбента «Термоксид-5» // Вопросы радиационной безопасности. 2008. Т. 50. № 2. С. 16–26.

25. Технические условия ТУ-9318912-007-12342266-01 НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СОРБЕНТ Термоксид-5М (Т-5М), утв. Л.М. Шарыгин, ЗАО ПНФ «Термоксид», г. Заречный. 2001. 16 стр.

26. *Ashley J.H., Mitchell P.C.H.* Cobalt–molybdenum–alumina hydrodesulphurisation catalysts. Part II. Incorporation of cobalt(II) and molybdenum(VI) into γ -alumina // Journal of the Chemical Society A. 1969. P. 2730–2735.

<https://doi.org/10.1039/J19690002730>

27. *Jalil A.H., Pyell U.* Quantification of zeta-potential and electrokinetic surface charge density for colloidal silica nanoparticles dependent on type and concentration of the counterion: probing the outer Helmholtz plane // Journal of Physical Chemistry C. 2018. V. 122. № 8. P. 4437–4453.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12525>

28. *Lyklema J.* Surface charges and electrokinetic charges: Distinctions and juxtapositionings // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2011. V. 376. № 1–3. P. 2–8.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.09.021>

29. *Бетенеков Н.Д., Денисов Е.И., Шарыгин Л.М.* Влияние форм состояния молибдена на его извлечение гидроксидными сорбентами // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 1. С. 59–66. [Betenekov N. D., Denisov E. I., Sharygin L. M., Influence of molybdenum speciation on its recovery with hydroxide sorbents // Radiochemistry. 2016. V. 58. № 1. P. 63–71.

[https://doi.org/10.1134/S1066362216010100\]](https://doi.org/10.1134/S1066362216010100)

30. *Денисов Е.И., Бетенеков Н.Д.* Кинетика сорбции ^{99}Mo сорбентом на основе гидратированного диоксида титана // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 6. С. 540–547. [Denisov E. I., Betenekov N. D. Kinetics of ^{99}Mo sorption onto a sorbent based on hydrated titanium dioxide, Radiochemistry. 2016. V. 58. № 6. P. 631–639.

[https://doi.org/10.1134/S1066362216060102\]](https://doi.org/10.1134/S1066362216060102)

31. *Terashkevich S.S., Myasnikov S.V., Chivarzin M.E.* Kinetics based study on sorption properties of titanium dioxide concerning ^{99}Mo production using sulfate-based aqueous targets // Adsorption. 2024. V. 30. P. 1071–1080.

<https://doi.org/10.1007/s10450-024-00489-0>

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. Микрофотография сорбента Термоксид Т-5М

Рис. 2. Описание экспериментальных результатов изотермой Лэнгмюра в линеаризированном виде, $T = 45^{\circ}\text{C}$, исходный pH (HNO_3) = 1.3 (при 20°C), фоновый электролит – NaNO_3 (1 М). Соотношение сорбент/раствор указано в легенде. Участки, обозначенные цифрами 1 и 2, соответствуют областям с разным наклоном линеаризированной изотермы. Участок под номером 3 отмечен пунктирной линией и соответствует области выпадения осадка $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Рис. 3. Изотермы адсорбции молибдена при $T = 45^{\circ}\text{C}$, исходный pH (HNO_3) = 1.3 (при 20°C), фоновый электролит – NaNO_3 (1 М). Соотношение сорбент/раствор указано в легенде. Прерывистой линией показано теоретическое продление второго участка в область низких концентраций, штриховой линией представлены экспериментально наблюдаемые результаты при концентрациях выше точки выпадения осадка

Рис. 4. Изотерма адсорбции молибдена при $T = 20^{\circ}\text{C}$, исходный pH (HNO_3) = 1.3, фоновый электролит – NaNO_3 (1 М). Окраска зон разграничивает точки с соответствующим равновесным значением pH

Рис 5. Зависимость электрохимического (ζ) потенциала частиц сорбента от содержания молибдена в системе. Штриховой линией показан рассматриваемый участок изотермы адсорбции. Сплошной линией обозначена зависимость ζ -потенциала от равновесной концентрации молибдена в растворе. На малом графике представлена зависимость ζ -потенциала от количества молибдена, осаждённого на сорбенте

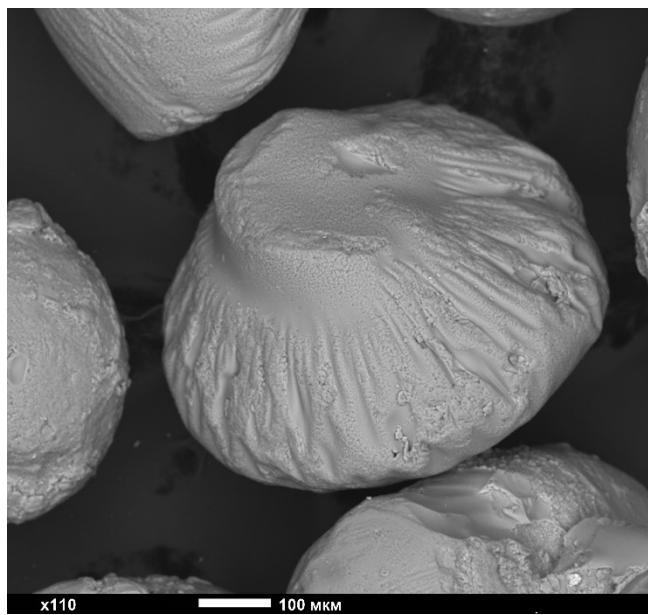


Рисунок 1. Терашкевич

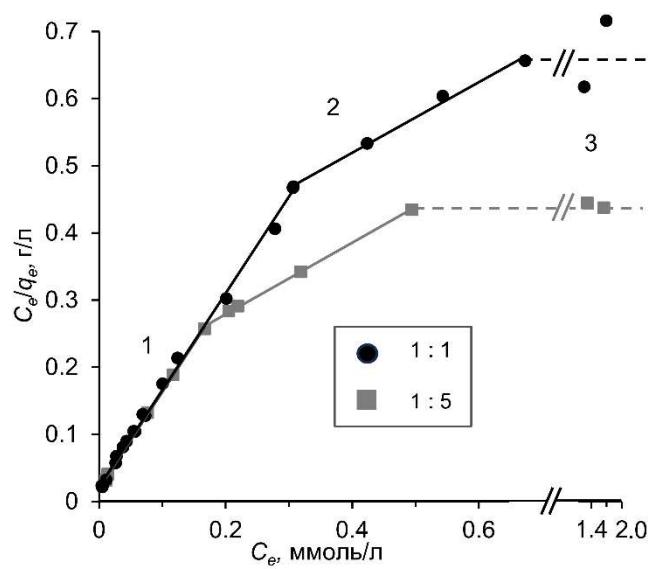


Рисунок 2. Терашкевич

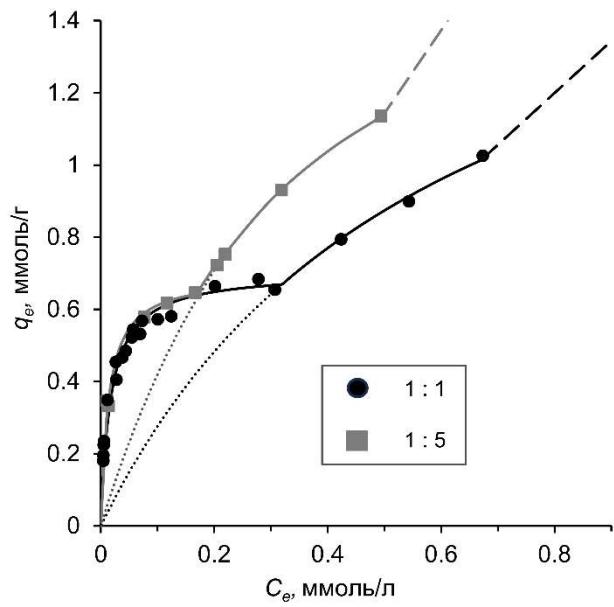


Рисунок 3. Терашкевич

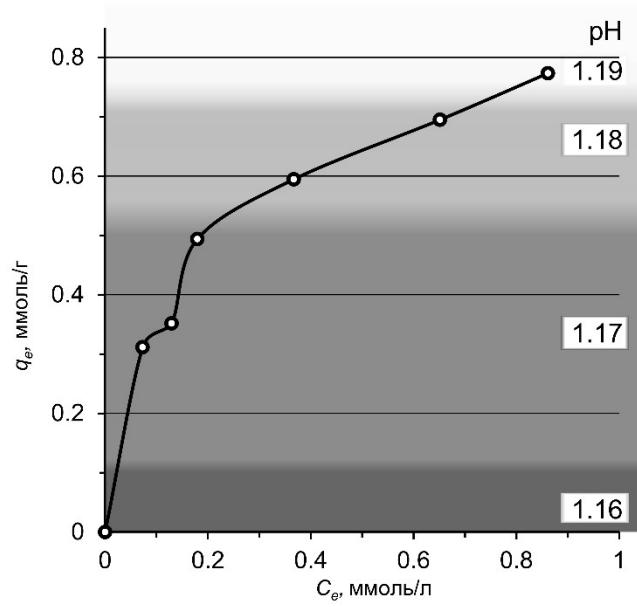


Рисунок 4. Терашкевич

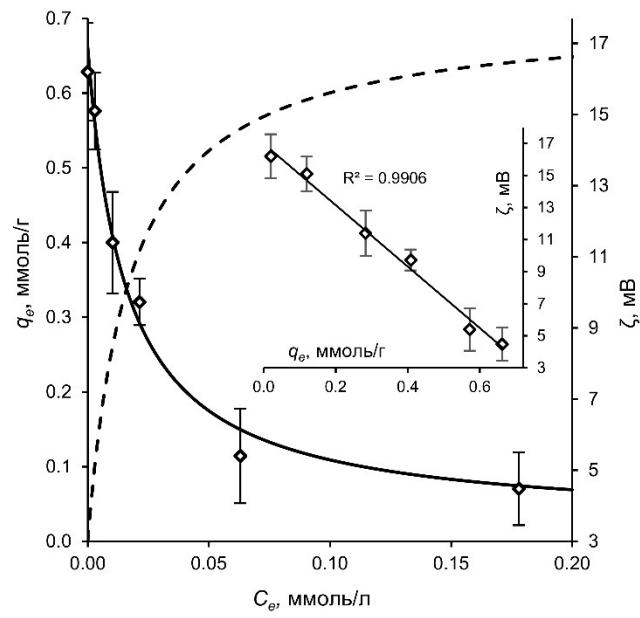


Рисунок 5. Терашкевич