

УДК 661.882:668.816

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ЩЕЛОЧНЫХ ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ СИНТЕЗЕ

© 2023 г. Л. Г. Герасимова^{1,*}, Е. С. Щукина¹,
М. В. Маслова¹, член-корреспондент РАН А. И. Николаев¹Поступило 22.05.2023 г.
После доработки 03.07.2023 г.
Принято к публикации 06.07.2023 г.

Проведены исследования в поликомпонентных высоко щелочных системах — $\text{TiO}_2\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ и $\text{TiO}_2\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ в условиях гидротермального синтеза, обеспечивающего получение новых продуктов с заданными техническими свойствами. Показано, что посредством направленного подбора структурообразующих компонентов, в частности соединений титана, совместно с оптимальными параметрами гидротермальной обработки полученного прекурсора возможно формирование соединений с заданным химическим составом, размером и морфологией частиц. Установлено, что при синтезе скорость структурных преобразований зависит от фазового состава титаносиликатных прекурсоров. При их гидротермальной обработке протекает щелочной и термический гидролиз с последующей дегидратацией гидролизированных фаз титана (IV) и кремния. Это сопровождается локализацией свободных связей, обеспечивающих образование Ti—O—Si—O -мостиков и их последующую трансформацию в структурированные новообразования.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, фазообразование, кристаллические соединения, минералоподобные титаносиликаты, морфологические свойства, сорбция

DOI: 10.31857/S2686953523700255, **EDN:** BIUMSJ

Щелочные титаносиликатные материалы стали упоминаться в литературе сравнительно недавно. Вначале речь шла о природных минералах. Было установлено, что основой их структуры является титаносиликатный каркас [1, 2]. Подобная специфическая структура минералов с внутрикаркасными подвижными катионами Na, K и др. обеспечивает их способность посредством обменных замещений поглощать из растворов катионы различной зарядности (1–3), а также радионуклиды. Поскольку в природе минералы с такой структурой встречаются редко, то ученые разрабатывают методики получения их синтетических аналогов. В патенте [3] предложен синтез титаносиликатов (Ti–Si) в условиях, аналогичных синтезу алюмосиликатов. В работе [4] описано получение титаносиликатов марок TS-1 и TS-2, а в [5, 6] — титаносиликатов ETS-4 с формулой $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{34}(\text{OH})_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, аналогичной минералу зорит. Основу кристаллической структуры ти-

таносиликатов составляет смешанный каркас из TiO_2 -октаэдров и SiO_4 -тетраэдров, в полостях и каналах которых локализованы внутрикаркасные катионы и молекулы воды. Такое строение обеспечивает устойчивость к агрессивным средам, радиации и способность вступать в реакции катионного замещения. В настоящее время некоторые минералоподобные Ti–Si производятся за рубежом [7–9]. На наш взгляд интерес представляют минералы с общим названием “иванюкиты”, поскольку их кристаллическая структура имеет большую предрасположенность к реакциям ионного замещения с большим количеством катионов [10]. Получены и синтетические аналоги этих минералов. Так, в работе [11] описан способ получения иванюкита, который формируется в условиях гидротермального синтеза прекурсора с мольным отношением $(4\text{--}4.2)\text{Na}_2\text{O} : \text{TiO}_2 : (4.5\text{--}4.8)\text{SiO}_2 : 160\text{H}_2\text{O}$, при температуре 180–210°C в течение 92 ч.

Стандартная методика синтеза Ti–Si заключается в смешении щелочного силикатного и титаносодержащего растворов с образованием геля, который выдерживают длительное время в автоклаве при повышенных температурах 150–230°C [11]. Структура и свойства продуктов гидротермально-

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ Российской академии наук, 184209 Апатиты, Мурманская обл., Россия

*E-mail: l.gerasimova@ksc.ru

Таблица 1. Состав титановых солей, мас. %

Титановая соль	TiO ₂	SO ₃	NH ₄	H ₂ O
СТМ	44	44	—	12
СТА	25	51	12	12

го синтеза определяются природой структурообразующих компонентов, гомогенностью прекурсора и условиями проведения процесса.

Процесс фазообразования в щелочных титаносиликатных системах при гидротермальном синтезе с использованием титаносиликатных прекурсоров различного фазового состава, полученных из сульфатных титановых солей, был предметом наших исследований, результаты которых обсуждаются в данной статье.

В качестве одного из реагентов использовали сульфатные соли титана (IV): титанисульфат TiOSO₄·H₂O (СТМ) или двойную соль титанисульфата аммония (NH₄)₂TiO(SO₄)₂·H₂O (СТА). Эти соли выделяли при сернокислотной обработке минерального концентрата титанита, техногенного отхода обогащения апатитонегелиновых руд, по методике [12]. Вторым реагентом служил силикат натрия (Na₂SiO₃·5H₂O) марки “ч.”. Из солей титана готовили титансодержащий раствор с содержанием TiO₂ (1 моль л⁻¹) и H₂SO₄ (1.2 моль л⁻¹) и щелочной раствор силиката натрия с содержанием SiO₂ (2 моль л⁻¹). Титаносиликатный прекурсор готовили в термостойком стакане постепенным смешиванием в течение 1 ч растворов сульфата титана (IV) и силиката натрия с добавкой натриевой щелочи до достижения pH 11–12. Температура при этом не должна была превышать 40°C. Расход реагентов соответствовал мольному отношению SiO₂ : Na₂O : TiO₂ = (3–3.5) : (5–5.5) : 1 [11]. Полученный титаносиликатный прекурсор заливали в лабораторные автоклавы (Parr серии 4744, США) объемом 50 мл, которые помещали в камеру термопечи. В течение примерно 45 мин температура достигала заданного показателя 180°C. Время выдержки при указанной температуре изменяли от 0 (момент достижения заданной температуры) до 48 ч. По окончании процесса проводили охлаждение и фильтрование суспензии с помощью вакуум-фильтра, осадок промывали дистиллированной водой на фильтре для удаления щелочного маточного раствора, после чего осадок сушили при 70°C в течение 20 ч.

Фазовый состав исходных и конечных продуктов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-60001. Для характеристики поверхностных свойств порошка использовали анализатор поверхности TriStar 3020. Удельную поверхность порошка устанавливали

методом ВЕТ по адсорбции-десорбции N₂. Распределение пор по размерам рассчитывали по методу термодесорбции азота (ВН-метод), пористость структуры определяли по зависимости объема адсорбированного азота от толщины пленки адсорбата (метод *t*-plot). Ошибка метода 3–5%. Сорбционную емкость по отношению к выбранным катионам устанавливали в статических условиях при T : Ж = 1 : 200 (где T – твердое вещество, Ж – жидкость) и продолжительности контактирования сорбента и раствора в течение 24 ч. Для проведения сорбции использовали модельные растворы с концентрацией Cs, Sr или Co порядка 1 г л⁻¹. Емкость сорбента (мг г⁻¹) рассчитывали по формуле: $E_{ст} = (C_{исх} - C_{равн}) \cdot V/m$, где $C_{исх}$ и $C_{равн}$ – исходная и равновесная концентрации металла в растворе соответственно, г л⁻¹; V – объем раствора, мл; m – навеска сорбента, г. Концентрацию сорбированного металла определяли с помощью масс-спектрометра ELAN 9000 DRC. Ошибка измерения 2–4%.

Состав титановых солей, используемых для приготовления титаносиликатных прекурсоров, приведен в табл. 1.

Титаносиликатный прекурсор формируется при щелочном гидролизе растворов соответствующих солей с образованием вначале коллоидного раствора в виде золя и его последующим преобразованием в твердую фазу. По данным рентгенофазового анализа установлено, что выделенная из раствора СТА твердая фаза рентгеноаморфна (рис. 1а). Осадок, выделенный из раствора СТМ, помимо аморфной фазы содержит анатаз (рис. 1б).

Изучены структурные различия твердых фаз, формирующихся при гидротермальном синтезе, протекающем в двух поликомпонентных системах, отличающихся составом исходного титаносиликатного прекурсора, в зависимости от продолжительности процесса.

Гидротермальный синтез в системе TiO₂–H₂SO₄–Na₂SiO₃–NaOH–H₂O. Титаносиликатный прекурсор, в аморфной матрице которого содержится примесь анатаза, при нагревании в щелочной среде подвергается дегидратации и десульфатизации с переходом воды и SO₄²⁻ в паровую фазу (ПГФ), о чем свидетельствует повышение давления в системе. Однако процесс формирования из прекурсора новообразований в виде кристаллов титаносиликата не происходит при достижении 180°C и даже при дальнейшей выдержке реакционной массы при этой температуре в течение 3 ч. Так, на дифрактограммах осадков (рис. 2, оп. 1 и 2) отмечены широкие пики слабой интенсивности в области 2θ = 25°–28° и 45°–48°, свидетельствующие о присутствии в осадке примесных кристаллических частиц анатаза. При дальнейшем увеличении времени термовыдержки происходит де-

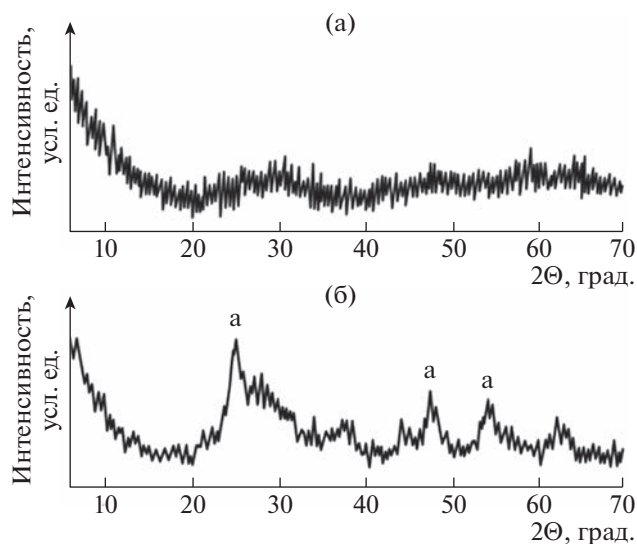


Рис. 1. Дифрактограммы титаносиликатных твердых фаз: (а) из СТА; (б) из СТМ (а – анатаз).

структурирование анатаза с образованием аморфной фазы. Титанильные и силоксановые группы, освободившиеся в результате отщепления воды и ионов SO_4^{2-} , приобретают избыточный заряд, который компенсируется образованием цепочек $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ как основы для формирования и упорядочивания структуры кристаллических частиц титаносиликатной фазы $\text{Na}_{3,8}(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и, соответственно, морфологии их поверхности. По истечении 24–48 ч (оп. 4, 5) в полученном кристаллическом осадке аморфная фаза практически отсутствует (рис. 2).

В системе $\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{SO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ при достижении температуры 180°C в рентгеноаморфном осадке, как и в исходном прекурсор, отсутствуют примесные кристаллические частицы (табл. 2, оп. 6; рис. 3). Однако при выдержке реакционной массы при повышенном давлении и температуре в течение 3 ч и далее 10 ч – (табл. 2, оп. 7 и 8; рис. 3) формируются осадки, на дифрактограмме которых в области $2\theta = 7.8^\circ$ наблюдается незначительный пик, свидетельствующий о начальном этапе формирования кристаллов, отвечающих по структуре титаносиликату с формулой $\text{Na}_{8,72}\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{38} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Затяжной индукционный период реакции образования титаносиликата можно объяснить наличием диффузионных препятствий, связанных с экранированием титанильных и силоксановых связей аммонийным ионом, а также избыточным количеством ОН-групп. Появление зародышевых кристаллов способствует ускорению структурной перестройки твердой фазы. При выдержке более 24 ч (рис. 3, дифрактограммы 9, 10) аморфная фаза практически полностью преоб-

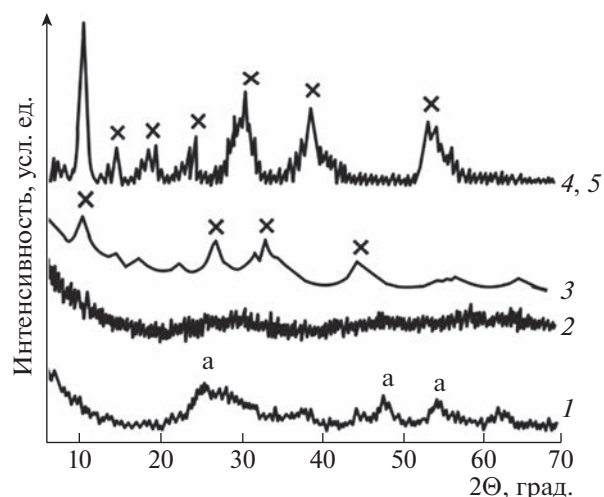


Рис. 2. Дифрактограммы твердых фаз, формирующихся в системе $\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ при температуре 180°C в зависимости от продолжительности синтеза, ч: 0 (1), 3 (2), 10 (3), 24 (4), 48 (5); × – $\text{Na}_{3,8}(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а – анатаз. Номера дифрактограмм соответствуют номерам опытов в табл. 2.

разуется в кристаллическую с превалированием в ней фазы, соответствующей титаносиликату с формулой $\text{Na}_{8,72}\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{38} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, количество которой составляет примерно 90 мас. %. Второй фазой (до 10 мас. %) является соединение $\text{Na}_{3,8}(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3).

Различие механизма фазообразования в изученных системах обусловлено их неодинаковым исходным составом, различным состоянием компонентов в предварительно приготовленном титаносиликатном прекурсор, а также составом ПГФ, создающей в автоклаве избыточное давление. Так, при использовании СТА, в состав образующейся при нагревании ПГФ входят пары воды, серной кислоты и дополнительно NH_3 , а в случае с СТМ – пары воды и кислоты. При этом количество ПГФ в первом случае заметно выше, чем во втором (рис. 4). В сульфато-аммонийной системе давление в течение 4–8 ч выдержки при 180°C изменяется скачкообразно в пределах от максимального значения 15 до 10 атм (рис. 4а). В этот же период времени в системе формируются кристаллы-зародыши $\text{Na}_{8,72}\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{38} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, вызывающие массовую кристаллизацию. Образовавшийся осадок состоит из двух фаз: 1 – аналогична по составу зародышам; 2 – примесная фаза $\text{Na}_{3,8}(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Показатель давления в сульфатной системе, достигнув максимума 10 атм при температуре 180°C , далее изменяется незначительно (рис. 4б), и это создает условия для постепенного формирования кристаллической твердой фазы в стабильном режиме без растворения сформировавшегося кристалла-зародыша, но с посте-

Таблица 2. Время выдержки титаносиликатного прекурсора при 180°C и характеристики морфологических свойств синтезированных продуктов

№ опыта	Время выдержки, ч	$S_{уд}$, $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	$V_{пор}$ (адсорбция), $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	$V_{пор}$ (десорбция), $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	$D_{пор}$ (адсорбция), нм	$D_{пор}$ (десорбция), нм
Ti-Si на основе СТМ						
1	0	5.87	0.009	0.009	10.10	9.31
2	3	8.41	0.012	0.011	7.02	6.74
3	10	10.50	0.020	0.020	7.40	7.84
4	24	70.22	0.170	0.270	6.73	6.35
5	48	68.89	0.168	0.265	6.35	6.20
Ti-Si на основе СТА						
6	0	43.60	0.148	0.143	17.02	16.81
7	3	42.02	0.147	0.145	16.38	16.34
8	10	41.39	0.145	0.140	16.06	15.64
9	24	36.86	0.136	0.132	12.52	12.00
10	48	35.69	0.135	0.135	13.07	12.33

пенным его преобразованием в кристаллическое соединение с формулой — $\text{Na}_{3.8}(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Изучение морфологии частиц синтезированных осадков показало, что удельная поверхность частиц, объем пор и их диаметр, формирующихся при гидротермальном синтезе в сульфатно-аммонийной системе, как при короткой, так и при длительной продолжительности высокотемпературной выдержки изменяются в небольших пределах: $S_{уд} = 35\text{--}43 \text{ м}^2 \text{г}^{-1}$, $V_{пор} = 0.135\text{--}0.148 \text{ см}^3 \text{г}^{-1}$, $D_{пор} = 12.5\text{--}17.0 \text{ нм}$. При этом снижения названных

показателей примерно на 10% отмечено для кристаллических образцов (табл. 2, оп. 9 и 10). По размеру пор $D_{пор}$ поровую систему можно охарактеризовать как мезопористую (средние мезопоры) [13–15]. В сульфатной системе по достижении заданной температуры в осадке превалируют частицы слабо раскристаллизованного анатаза с практически бездефектной поверхностью, о чем свидетельствуют показатели $S_{уд} = 5.9\text{--}10.5 \text{ м}^2 \text{г}^{-1}$ и общего объема и диаметра пор $V_{пор} = 0.009\text{--}0.020 \text{ см}^3 \text{г}^{-1}$ (табл. 2, оп. 1–3). При увеличении времени синтеза наблюдаются постепенное укрупнение первичных частиц твердой фазы и формирование их поровой системы. При этом показатели $S_{уд}$ частиц и пористости значительно повышаются (табл. 2).

На основании данных изотермы адсорбции-десорбции N_2 (рис. 5) установлено, что продукт, полученный в опыте 1, образующийся при достижении 180°C, относится к типу III, что свидетельствует о полимолекулярной адсорбции. При этом связь адсорбат–адсорбат, сильнее, чем адсорбат–адсорбент. Отсутствие петли гистерезиса и низкое значение адсорбции азота $0.75\text{--}2.75 \text{ см}^3 \text{г}^{-1}$ подтверждают тот факт, что на поверхности частиц осадка превалируют микропоры с неравномерной конфигурацией. Петля гистерезиса на изотерме продукта синтеза опыта 5 (рис. 6), сформировавшегося при выдержке в течение 48 ч, соответствует области относительного давления $p/p^0 = 0.55\text{--}1.0$ (где p и p^0 — конечное и начальное давление N_2 соответственно, атм) с повышенным, по сравнению с предыдущим образцом, значением адсорбции N_2 ($30\text{--}110 \text{ см}^3 \text{г}^{-1}$), что характеризует поровую систему образца как мезо-

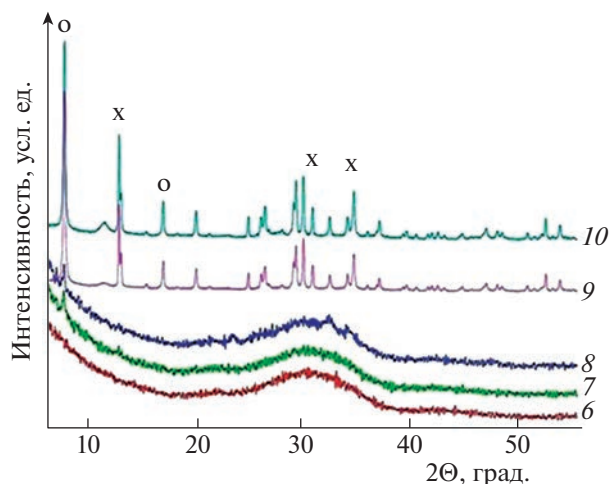


Рис. 3. Дифрактограммы твердой фазы, формирующейся в системе $\text{TiO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ при температуре 180°C в зависимости от продолжительности синтеза, ч: 0 (6), 3 (7), 10 (8), 24 (9), 48 (10). ○ — $\text{Na}_{8.72}\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{38} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, × — $\text{Na}_{3.8}(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Номера дифрактограмм соответствуют номерам опытов в табл. 2.

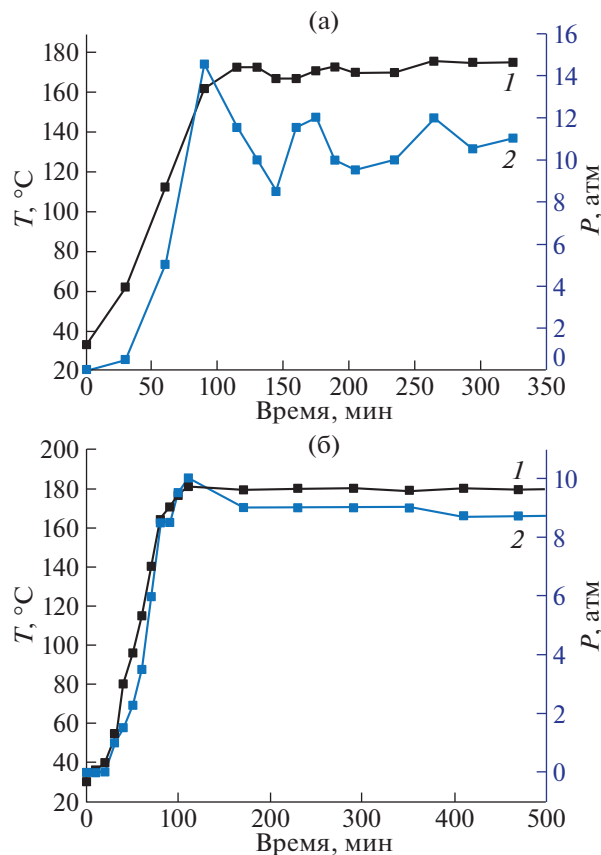


Рис. 4. Изменение температуры (1) и давления (2) в процессе синтеза Ti-Si в системах: $\text{TiO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ (а), $\text{TiO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ (б).

пористую с превалированием мезопор среднего размера.

Установлена корреляция между морфологическими свойствами поверхности частиц синтезированных образцов и их сорбционной емкостью (табл. 3).

Механизм сорбции щелочных титаносиликатов (Ti-Si) основан на ионном обмене катионов Na на одно-двухзарядные катионы Me [16, 17]. Однако щелочная среда сорбента (pH 8.5–9) способна обеспечить условия для осаждения двухзарядных катионов стронция и кобальта в виде гидроксидов. Исследуемые образцы Ti-Si (табл. 2, оп. 1–3), образующиеся в титанисульфатной системе, имеют неразвитую поверхность и соответственно низкую пористость, поэтому степень поглощения катионов за счет ионного обмена низкая. Повышение концентрации катионов в сорбенте обусловлено осаждением на их поверхности гидроксидов. Структурирование титаносиликатных осадков (табл. 3, оп. 4, 5) приводит к повышению интенсивности ионообменного процесса для катиона Cs. Катионы стронция и ко-

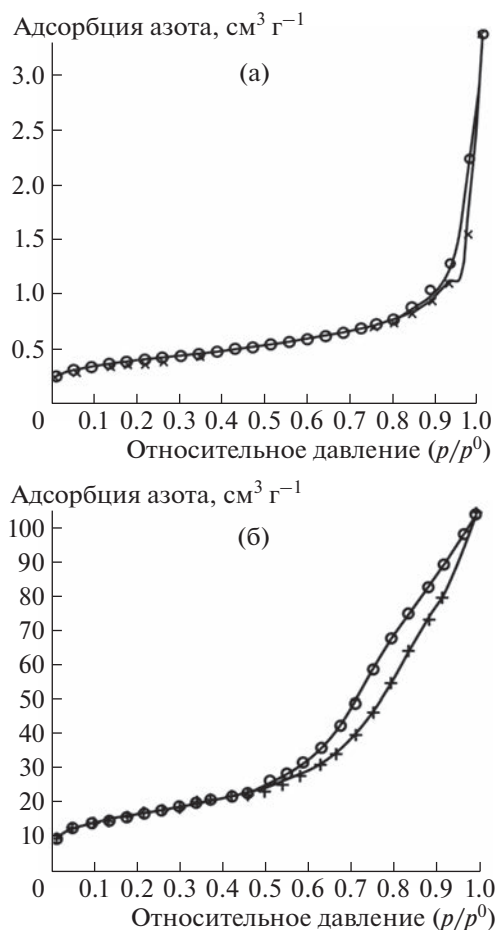


Рис. 5. Характеристика поровой системы образцов Ti-Si, полученных на основе СТМ в опытах 1 (а) и 5 (б).

бальта поглощаются за счет ионного обмена, который протекает параллельно с осаждением их гидроксидов. Показатели сорбционной емкости Ti-Si-образцов, синтезированных в аммоний титанисульфатной системе (оп. 6, 8), обусловлены развитой удельной поверхностью и поровой системой рентгеноаморфной твердой фазы, что обеспечивает протекание физических и химических процессов на поверхности частиц. Кристаллические Ti-Si (оп. 9, 10), несмотря на снижения показателей морфологических свойств, обладают более высокими показателями сорбционной емкости, обусловленными упорядоченной каркасной структурой их частиц и присутствием во внутрикаркасном пространстве обменных ионов натрия, что обеспечивает их способность посредством обменных замещений поглощать из растворов катионы цезия, стронция и кобальта.

Таким образом, проведены исследования в щелочных системах $\text{TiO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ и $\text{TiO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ в условиях гидротермального синте-

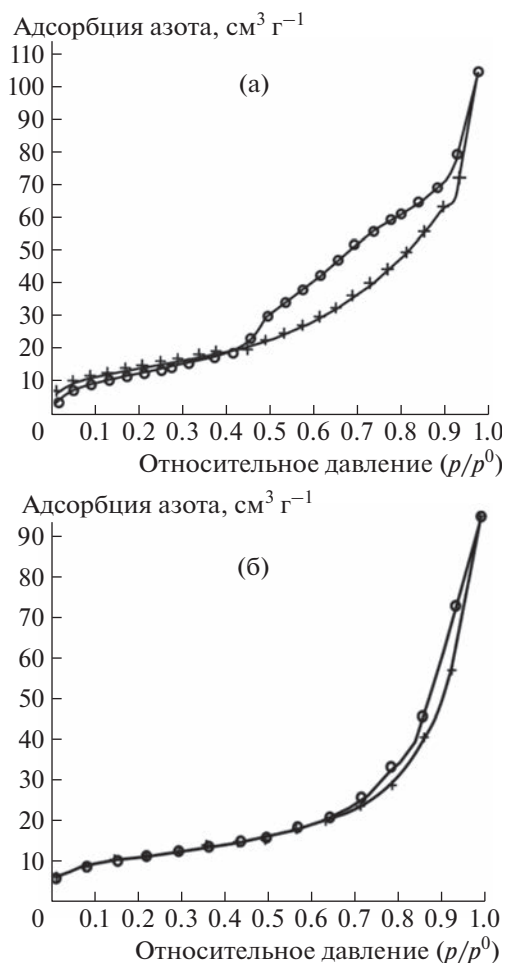


Рис. 6. Характеристика поровой системы образцов Ti-Si, полученных на основе СТА в опытах 6 (а) и 10 (б).

за с получением кристаллических титаносиликатов каркасного строения. Установлено, что формирование титаносиликатного каркаса кристал-

Таблица 3. Сорбционная емкость (E_c) титаносиликатных продуктов

№ опыта	$E_{ст}$ по Sr^{2+} , мг г ⁻¹	$E_{ст}$ по Cs^+ , мг г ⁻¹	$E_{ст}$ по Co^{2+} , мг г ⁻¹
Ti-Si с использованием СМ			
1	92	44	70
2	90	66	68
3	102	78	94
4	169	264	152
5	174	271	178
Ti-Si с использованием СТА			
6	131	103	98
7	124	112	101
8	140	120	105
9	172	205	120
10	186	210	123

лической решетки в указанных системах зависит от фазового состава титаносиликатных прекурсоров и параметров их гидротермальной обработки, в процессе которой при высокой температуре и давлении протекают щелочной и термический гидролиз, дегидратация гидролизованых фаз титана (IV) и кремния с локализацией свободных связей, обеспечивающих образование Ti—O—Si—O-мостиков и трансформация их в структурированные новообразования, являющиеся основой для получения продуктов с заданным фазовым и химическим составом, морфологией и размером частиц, пригодных для очистки водных растворов от токсичных примесей и радионуклидов. На примере использования модельных растворов цезия, стронция и кобальта показано, что механизм поглощения катионов этих металлов щелочными титаносиликатами основан на ионном обмене с катионом Na, который находится во внутреннем каркасном пространстве кристаллической решетки. Установлено, что щелочная среда титаносиликата (pH 8.5–9) обеспечивает дополнительный эффект при поглощении двухзарядных катионов стронция и кобальта в результате их осаждения в виде гидроксидов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по научной теме № 122022400094-1 (регистрационная тема FMEZ-2022-0015).

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. Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Y.A., Selivanova E.A., Ivanyuk G.Y. Microporous titanosilicates of the lintsite-kukisvumite group and their transformation in acidic solutions. In: Minerals as advanced materials II. Krivovichev S.V. (Ed.). Springer, Berlin, Heidelberg, 2012. P. 229–238. https://doi.org/10.1007/978-3-642-20018-2_23
2. Folli A., Pochard I., Nonat A., Jakobsen U.H., Shepherd A.M., Macphee D.E. // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93 (10). P. 3360–3369. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03838.x>
3. Young D.A. Crystalline titano-silicate zeolites. Patent US3329481A. 1967.

4. *Taramasso M., Perego G., Notari B.* Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides. Patent US4410501A. 1983.
5. *Kuznicki S.M.* Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites. Patent US5011591A. 1991.
6. *Ferraris G., Khomyakov A.P., Belluso E., Soboleva S.* Polysomatic relationships in some titanosilicates occurring in the hyperagpaitic alkaline rocks of the Kola Peninsula, Russia. In: *Mineralogy. Proc. 30th Int. Geol. Cong.*, V. 16. Huang Yunhui, Cao Yawen (Ed.). London: CRC Press. 1998. P. 17–27.
<https://doi.org/10.1201/9781003079569>
7. *Liu L., Tan W., Xiao P., Zhai Y.* // *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2012. V. 19. P. 675–678.
<https://doi.org/10.1007/s12613-012-0612-4>
8. *Xu H., Zhang Y., Navrotsky A.* // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2001. V. 47. P. 285–291.
[https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00388-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00388-2)
9. *Mann N.R., Todd T.A.* // *Sep. Sci. Technol.* 2005. V. 39. № 10. P. 2351–2371.
<https://doi.org/10.1081/SS-120039321>
10. *Спиридонова Д.В., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А.* // *ЗРМО.* 2010. № 5. С. 79–88.
11. *Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Shchukina E.S., Maslova M.V.* // *Dokl. Chem.* 2020. V. 491. № 1. С. 49–53.
<https://doi.org/10.1134/S0012500820030039>
12. *Шукина Е.С., Герасимова Л.Г., Маслова М.В.* // *Фундаментальные исследования.* 2018. № 11–1. С. 18–23.
<https://doi.org/10.17513/fr.42294>
13. *Wei M., Zhang L., Xiong Y., Li J., Peng P.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. V. 227. P. 88–94.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.02.050>
14. *De Boer J.H., Lippens B.C., Linsen B.G., Broekhoff J.C.P., van den Heuvel A., Osinga Th.J.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1966. V. 21. № 4. P. 405–414.
[https://doi.org/10.1016/0095-8522\(66\)90006-7](https://doi.org/10.1016/0095-8522(66)90006-7)
15. *Neimark A.V., Ravikovitch P.I., Vishnyakov A.* // *J. Phys. Condens. Matter.* 2003. V. 15. № 3. P. 347–367.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/3/303>
16. *Samburov G.O., Kalashnikova G.O., Panikarovskii T.L., Bocharov V.N., Kasikov A., Selivanova E., Bazai A.V., Bernadskaya D., Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V.* // *Crystals.* 2022. V. 12. № 3. P. 311.
<https://doi.org/10.3390/cryst12030311>
17. *Perovskiy I., Yanicheva N.Yu., Stalyugin V.V., Panikarovskii T.L., Golov A.A.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 2021. V. 311. P. 110716.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110716>

PHASE FORMATION IN ALKALINE TITANOSILICATE SYSTEMS DURING HYDROTHERMAL SYNTHESIS

**L. G. Gerasimova^{a, #}, E. S. Shchukina^a,
M. V. Maslova^a, and Corresponding Member of the RAS A. I. Nikolaev^a**

^a*Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Science Centre of Russian Academy of Sciences, 184209 Apatity, Murmansk region, Russian Federation*

[#]*E-mail: l.gerasimova@ksc.ru*

The investigations in the polycomponent high alkaline systems – $\text{TiO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ and $\text{TiO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ under hydrothermal synthesis conditions have been carried out to provide new products with the given technical properties. It has been shown that by directed selection of structure-forming components, in particular titanium compounds, together with optimal parameters of hydrothermal treatment of the obtained precursor, it is possible to form compounds with the given phase and chemical composition, morphology and particle size. It was found that the rate of structural transformations during synthesis depends on the phase composition of titanosilicate precursors. During their hydrothermal treatment, alkaline and thermal hydrolysis with subsequent dehydration of hydrolyzed phases of titanium (IV) and silicon take place. The process is accompanied by localization of free bonds providing formation of Ti--O--Si--O -bridges and their subsequent transformation into structured new formations.

Keywords: hydrothermal synthesis, phase formation, crystalline compounds, mineral-like titanosilicates, morphological properties, sorption