

Научная статья
УДК 544.723.213;546.824.36.28
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.016

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЩЕЛОЧНОГО ТИТАНОСИЛИКАТА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ СИНТЕЗОМ

Екатерина Сергеевна Щукина¹, Ирина Константиновна Шамова²

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

²НИТУ МИСИС, Москва, Россия

¹e.shchukinal@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1018-0012>

²m1906776@edu.misis.ru, <http://orcid.org/0000-0009-8805-6861>

Аннотация:

Путем гидротермального синтеза получен щелочной титаносиликат (Ti-Si) со структурой, подобной минералу иванюкит. Выявлено влияние на фазовый состав и свойства полученного продукта предварительной добавки в титаносиликатный прекурсор перед синтезом ниобийсодержащего модификатора. Определены сорбционные и фотокаталитические свойства синтезированных образцов, и показано, что присутствие ниобия в структуре Ti-Si значительно повышает его способность разлагать органические красители, в частности метиловый синий, даже при видимом свете.

Ключевые слова:

щелочной титаносиликат, гидротермальный синтез, сорбция, фотокаталитические свойства, органические красители, разложение

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2020-0015.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2020-0015.

Для цитирования:

Щукина Е. С., Шамова И. К. Получение модифицированного щелочного титаносиликата гидротермальным синтезом // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 90–95. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.016.

Original article

OBTAINING MODIFIED ALKALINE TITANOSILICATE BY HYDROTHERMAL SYNTHESIS

Ekaterina S. Shchukina¹, Irina K. Shamova²

¹I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

²National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Russia

¹e.shchukina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1018-0012>

²m1906776@edu.misis.ru, <http://orcid.org/0000-0009-8805-6861>

Abstract

Alkaline titanosilicate (Ti-Si) with the structure similar to the mineral ivanyukite was obtained by hydrothermal synthesis. The effect on the phase composition and properties of the obtained product of preliminary addition to the titanosilicate precursor before the synthesis of a niobium-containing modifier was revealed. The sorption and photocatalytic properties of the synthesized samples were determined and it was shown that the presence of niobium in the Ti-Si structure significantly increases its ability to decompose organic dyes, in particular methyl blue, even in visible light.

Keywords:

alkaline titanosilicate, hydrothermal synthesis, sorption, photocatalytic properties, organic dyes, decomposition

Acknowledgements:

The article was supported by the federal budget on the topic of the state assignment of the Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials named after I.V. Tananaev of the Kola Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences No. FMEZ-2020-0015.

Financing:

State task on the topic of research No. FMEZ-2020-0015.

For citation:

Shchukina E. S., Shamova I. K. Obtaining modified alkaline titanasilicate by hydrothermal synthesis // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 90–95. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.016.

Введение

Природные щелочные титаносиликаты (Ti-Si) и их синтетические аналоги весьма интересны для ученых и практиков. Интерес обусловлен специфической структурой таких материалов, следовательно, и универсальными свойствами, в частности, их способностью сорбировать катионы различной зарядности (1–3), а также радионуклиды. Синтетические Ti-Si превосходят широко используемые для сорбции цеолиты по термической и радиационной стабильности более высокими сорбционными характеристиками. Кроме того, существует мнение, что Ti-Si, в которых титан (IV) частично замещен переходными металлами, например ниобием, приобретают фотокаталитические свойства. О синтезе минералоподобных Ti-Si в открытой печати заявили в 1970-х гг. [1, 2]. Значительно увеличилось число зарубежных публикаций, когда Ti-Si начали производить в промышленном масштабе. Так, Ti-Si марки ETS-4 [3, 4] обладал структурой минерала зорит и использовался в качестве молекулярных сит, далее получили его модифицированную форму — ETS-10 [5], которая, помимо сорбционных, обладала фотокаталитическими свойствами. Также известна марка Ti-Si IONSIVIE-911 со структурой минерала ситинакит [6]. При этом поиск новых видов Ti-Si минералов каркасного строения и разработка условий их синтеза проводятся достаточно интенсивно. В частности, в уртиках месторождения Коашва (Кольский полуостров) найден новый минерал — иванюкит. Структура минерала иванюкита, которая характеризует каркасное строение кристалла, представлена на рис. 1.

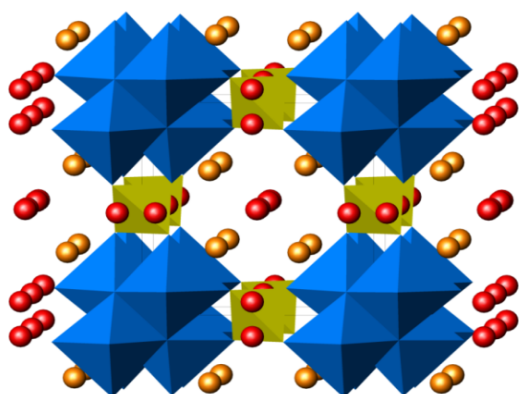


Рис. 1. Кристаллическая структура титаносиликатного минерала, подобного иванюкиту $\text{Na}_{3.4}(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [7].

Тетраэдры SiO_4 (зеленые), октаэдры TiO_6 (синие) образуют каркас. Молекулы воды и катионы натрия находятся во внекаркасном пространстве (каналы)

Как правило, для синтеза Ti-Si берут особо чистые и, в связи с этим, дорогие реагенты, что значительно повышает стоимость и ограничивает их широкое применение. В наших экспериментах использовались технические продукты. Опыты проводили с учетом имеющихся у нас данных по синтезу каркасных титаносиликатов, их кристаллизация протекает в пересыщенной щелочной системе



в гидротермальных условиях [8, 9].

При проведении работы были использованы не реактивы, а технические продукты.

Методика экспериментов

Предварительно были приготовлены растворы из титанового соединения, которое выделялось при сернокислотной переработке минерального титанитового концентрата (CaTiSiO_5) в виде сульфата титанила в моногидратной форме — $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Концентрация раствора, г/л: TiO_2 — 80, H_2SO_4 — 120. Источником кремния служил раствор жидкого стекла концентрации, мас. %: SiO_2 — 31,8; Na_2O — 10,1 с плотностью 1,46 г/дм³. Заданный показатель pH прекурсора (pH 12–12,5) регулировали добавкой щелочи NaOH. Смешением названных компонентов, расход которых рассчитан исходя из заданного мольного соотношения $\text{Ti} : \text{Si} : \text{Na} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3,5 : 5,0 : 150$, готовили гелеобразный прекурсор, который помещали в автоклав (рабочий объем 70 мл) и подвергали его гидротермальной обработке в термопечи

при 190 °С (давление ~ 10 атм) в течение 35 часов для формирования кристаллического осадка. Затем осадок отделяли от жидкой фазы с помощью вакуум-фильтра, промывали его дистиллированной водой и сушили при температуре 70 °С. Во втором эксперименте, при котором предполагалось получить модифицированную форму Ti-Si, обладающую фотокаталитическими свойствами, при приготовлении прекурсора добавляли в смесь раствор фторида ниобия (NbF₅) в количестве 3 мас. % по отношению к массе титанового компонента.

Результаты и обсуждения

Полученные порошки проанализированы химическим анализом. Определены морфологические свойства их частиц (удельная поверхность, общий объем пор, диаметр пор) с использованием метода БЭТ по результатам адсорбции-десорбции азота (анализатор поверхности TriStar 3020). Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Морфологические свойства порошков

Номер образца	Удельная поверхность $S_{уд}$	Общий объем пор $V_{пор}$, см ³ /г	Диаметр пор $D_{пор}$, нм
1 (без ниобия)	239,9	0,440	7,34
2 (с ниобием)	243,0	0,429	7,06

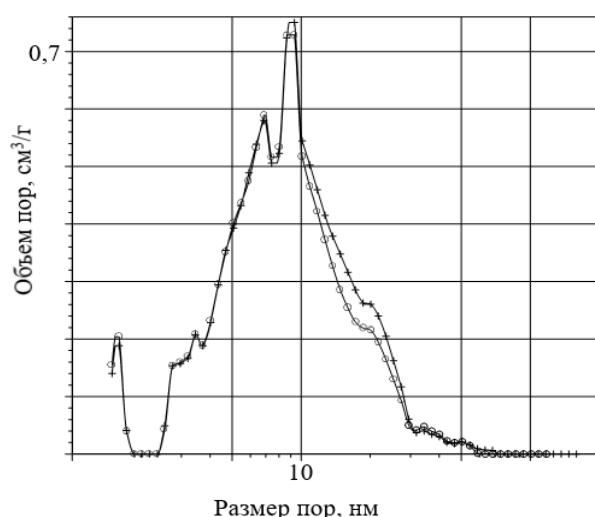


Рис. 2. Сравнительные кривые распределения пор образцов. Данные получены по методу БЭТ. Образцы: + — Ti-Si (без Nb); o — Ti-Si (с Nb)

однофазный и представлен фазой — Na₂(Ti₄(OH)₂O₂(SiO₄)₃·6H₂O. При этом оба образца близки по структуре к минералу иванюкит, однако более низкое содержание в последнем натрия можно причислить к ее структурным дефектам.

Стационарную сорбционную емкость $E_{ст}$ порошков, 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 хлоридов, содержащих Cs и Sr, г·л⁻¹; V — объем раствора, мл; m — навеска сорбента, г.

Содержание катионов в растворах до и после сорбции определялось на масс-спектрометре ELAN 9000 DRC (табл. 2).

Таблица 2

Сорбционная емкость порошков щелочных титаносиликатов $E_{ст}$, мг/г

Номер образца	Cs^+	Sr^{+2}	Co^{+2}
1 (без ниобия)	289,4	183,0	151,1
2 (с ниобием)	290,0	194,0	145,0

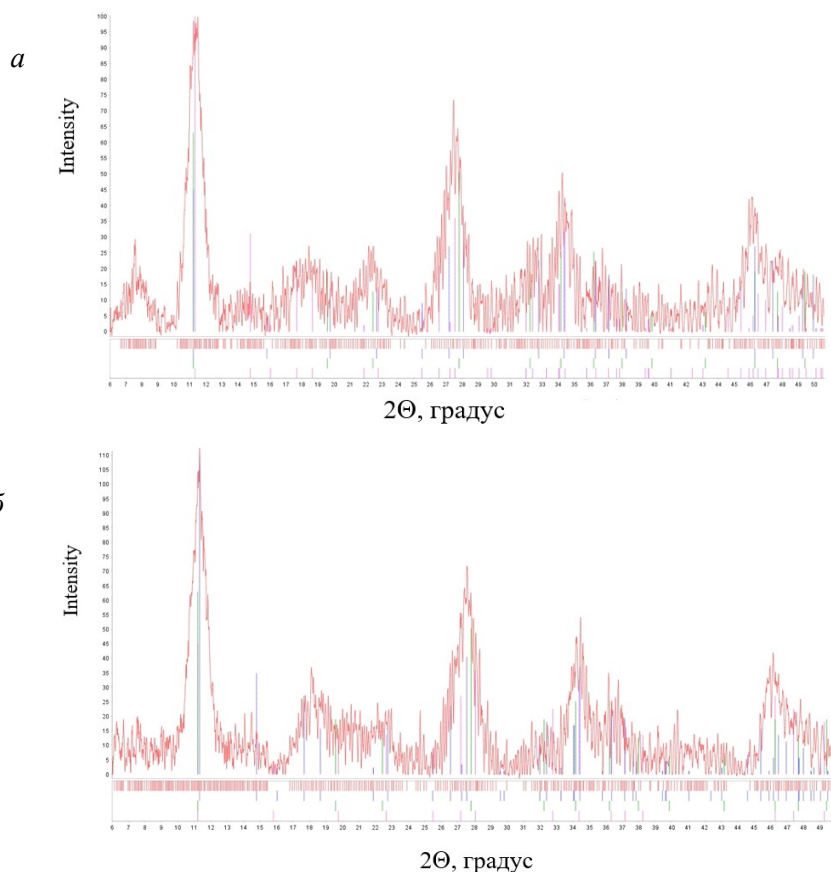


Рис. 3. Дифрактограммы осадков Ti-Si, полученных при гидротермальном синтезе:
a — без ниобия; *б* — с ниобием

Для определения фотокаталитических свойств Ti-Si использовали методику [10], основанную на эффективности разложения метилового синего в присутствии твердого образца. Эксперимент проводили при видимом освещении. Образцом сравнения служил анатаз Degussa P25 (TiO_2). Отбор вытяжки раствора МС проводился с интервалом в 30 мин. Раствор образца отделяли центрифугированием со скоростью 5000 оборотов/мин в течение 20 мин. Концентрацию МС определяли путем измерения оптической плотности при длине волны λ , равной 664 нм, с использованием спектрофотометра. Расчет степени разложения МС (S) производился по формуле

$$S = \frac{(C_0 - C)}{C_0 \cdot 100},$$

где C_0 — исходная концентрация; C — концентрация через определенный промежуток времени.

Фотокаталитическая активность Ti-Si образцов с ниобием и без него при облучении видимым светом превосходит активность «эталонного» TiO_2 марки Degussa P25. Степень окисления МС

в присутствии образца 3 после 30 мин облучения составила уже 55 %, для образца 2 — 38 %, в то время как для образца 1 — 15 % (рис. 4). Максимальная степень окисления составила, %: 52,5, 30 и 72 соответственно.

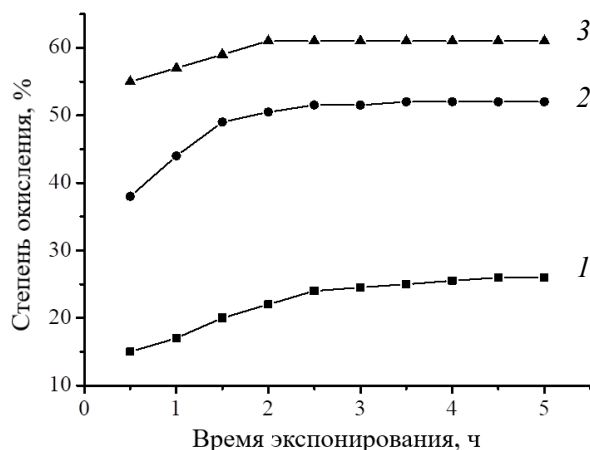


Рис. 4. Фотокаталитическая активность синтезированных Ti-Si: 1 — анатаз; 2 — Ti-Si (без ниобия); 3 — Ti-Si (с ниобием)

Выводы

Показано, что при синтезе щелочного титаносиликата со структурой, подобной минералу иванюкит, возможно сократить длительность процесса гидротермального синтеза примерно в 1,5–2,0 раза по сравнению с известными способами, при этом присутствие в исходном прекурсор ниобия на морфологические свойства частиц образующихся твердых фаз практически не влияет. Однако количество натрия в синтезированном в присутствии ниобия образце уменьшается. Установлено, что Ti-Si обладают более высокими фотокаталитическими свойствами, нежели традиционные, например TiO_2 марки Degussa P25. Присутствие в образце Ti-Si ниобия повышает способность его к фотокатализу.

Список источников

1. Patent No. 3329481. Crystalline titano-silicate zeolites / Young Dean Arthur, Yorba Linda. 1967.
2. Patent No. 4853202 US. Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites / Kuznicki S. M. 1989.
3. Wang X., Jacobson A. J. Crystal structure of the microporous titanosilicate ETS-10 refined from single crystal X-ray diffraction data // *Chem. Commun.* 1999. No. 11. P. 973–974.
4. Каркасные титаносиликаты, синтез и сорбционные свойства / Л. Г. Герасимова [и др.] // *Перспективные материалы*. 2014. № 3. С. 21–27.
5. Hydrothermal synthesis of titanosilicate ETS-10 using $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ / Z. Ji [et al.] // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2005. Vol. 81, No. 1–3. P. 1–10.
6. Перовский И. А., Бурцев И. Н. Гидротермический синтез ситинакита на основе лейкоксена Ярегского месторождения // *Вестник Коми НЦ РАН*. 2013. № 3. С. 16–19.
7. Кристаллические структуры Rb- и Sr-замещенных форм иванюкита-Na-T / Д. В. Спиридонова [и др.] // *ЗРМО*. 2010. № 5. С. 79–88.
8. Гидротермальный синтез каркасных титаносиликатов со структурой минерала иванюкита / Л. Г. Герасимова [и др.] // *ДАН*. 2019. Т. 487, № 3. С. 289–292.
9. Preparation of precursor for hydrothermal synthesis of alkaline titanosilicates / L. G. Gerasimova [et al.] // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2020. Vol. 54, No. 4. P. 675–680.
10. Hydrochloric acidic processing of titanite ore to produce a synthetic analogue of korobitsynite / L. G. Gerasimova [et al.] // *Minerals*. 2019. Vol. 9 (5). P. 315.

References

1. Young D. A., Yorba L. Patent No. 3329481. Crystalline titano-silicate zeolites. 1967.
2. Kuznicki S. M. Patent No. 4853202, US. Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites. 1989.
3. Wang X., Jacobson A. J. Crystal structure of the microporous titanosilicate ETS-10 refined from single crystal X-ray diffraction data. *Chemical Communications*, 1999, No. 11, pp. 973–974.
4. Gerasimova L. G., Nikolaev A. I., Shchukina E. S., Maslova M. V., Selivanova E. A. Karkasnyye titanosilikaty, sintez i sorbtionnyye svoystva [Framework titanosilicates, synthesis and sorption properties]. *Perspektivnye materialy* [Advanced Materials], 2014, No. 3, pp. 21–27. (In Russ.).

5. Ji Z., Yilmaz B., Warzywoda J., Sacco A. Hydrothermal synthesis of titanosilicate ETS-10 using $Ti(SO_4)_2$. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, Vol. 81, No. 1–3, pp. 1–10.
6. Perovsky I. A., Burtsev I. N. Gidrotermicheskiy sintez sitinakita na osnove leykoksena Yaregskogo mestorozhdeniya [Hydrothermal synthesis of sitinakite based on leucoxene of the Yaregskoe deposit] *Vestnik Komi NTS RAN*. [Bulletin of the Komi Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2013, No. 3, pp. 16–19. (In Russ.).
7. Spiridonova D. V., Krivovichev S. V., Yakovenchuk V. N., Pakhomovskii Ya. A. Kristallicheskiye struktury Rb- i Sr-zameshchennykh form ivanyukita-Na-T [Crystal structures of Rb- and Sr-substituted forms of ivanyukite-Na-T]. *Zapiski Rossijskogo mineralogicheskogo obshchestva* [Notes of the Russian Mineralogical Society], 2010, No. 5, pp. 79–88. (In Russ.).
8. Gerasimova L. G., Nikolaev A. I., Shchukina E. S., Maslova M. V. Gidrotermal'nyy sintez karkasnykh titanosilikatov so strukturoy minerala ivanyukita [Hydrothermal synthesis of framework titanosilicates with the structure of the mineral ivanyukite]. *Doklady Akademii nauk* [Reports of the Academy of Sciences], 2019, Vol. 487, No. 3, pp. 289–292. (In Russ.).
9. Gerasimova L. G., Nikolaev A. I., Shchukina E. S., Maslova M. V. Preparation of precursor for hydrothermal synthesis of alkaline titanosilicates. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2020, Vol. 54, No. 4, pp. 675–680.
10. Gerasimova L. G., Nikolaev A. I., Shchukina E. S., Maslova M. V., Kalashnikova G. O., Samburov G. O., Ivanyuk G. Yu. Hydrochloric acidic processing of titanite ore to produce a synthetic analogue of korobitsynite. *Minerals*, 2019, Vol. 9 (5), pp. 315.

Информация об авторах

Е. С. Щукина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

И. К. Шамова — студентка IV курса.

Information about the authors

E. S. Shchukina — PhD (Engineering), Researcher;

I. K. Shamova — 4th year Student.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.