

Получение новых функциональных материалов методом самосборки титаносиликатных наноблоков $Ti_2Si_4O_{10}(OH)_4$

Г. О. Калашникова, Е. А. Селиванова, Я. А. Пахомовский, Е. С. Житова,
В. Н. Яковенчук, Г. Ю. Иванюк, А. И. Николаев

Рассмотрен синтез линтиситоподобных титаносиликатов путём интеркаляции катионов Na, Cs и Ag в межслоевое пространство соединения Synthetic L3 $Ti_2Si_4O_{10}(OH)_4$ (далее SL3), в свою очередь, являющегося продуктом протонирования AM-4 (синтетический Na-аналог линтисита). На примере SL3:Cs и SL3:Ag, продемонстрирована схема создания новых функциональных материалов, действие которых обеспечивается обратимой трансформацией линтиситоподобных титаносиликатов в SL3 по схеме “монокристалл в монокристалл”.

Ключевые слова: линтисит, каркасный титаносиликат, гидротермальный синтез, протонирование, самосборка, регенерируемый сорбент, иод.

Введение

Повышенное внимание к каркасным титаносиликатам обусловлено удачным сочетанием функциональных свойств, присущих цеолитам (ионный обмен, катализ, разделение газов и др.), с более высоким структурным разнообразием и устойчивостью к воздействию радиации, температуры и агрессивных сред. В природе наибольшим разнообразием титаносиликатов характеризуется щелочной массив Кольского полуострова [1, 2]. Синтетические аналоги открытых в нем минералов широко используют для очистки жидких радиоактивных отходов и промышленных стоков (аналоги ситинакита [3] и иванюкита [4]), разделения газов (аналоги зорита – чивруайита [5]), создания минерально-органических композитов (гетерофиллосиликаты семейства мурманита-ломоносовита [6]), изготовления противомикробных препаратов (аналоги линтисита – кукисвумита [7]) и для других целей.

Рассматриваемый в данной работе каркасный титаносиликат AM-4 (Aveiro-Manchester-4 [7]) представляет собой Na-аналог минералов семейства линтисита – кукисвумита [8, 9], в которых устойчивые двумерные титаносиликатные наноблоки $Ti_2Si_4O_{10}(OH)_4$ объединены в единый каркас “сшивающими”

ионами Zn (кукисвумит), Mn (манганокучисвумит), Li (линтисит, пункаруайит и елисеевит) или Na (AM-4) с образованием широких каналов, занятых внекаркасными катионами натрия и молекулами воды (рис. 1а). Строение титаносиликатных наноблоков в Na – Li и Zn – Mn соединениях, полиморфных между собой, различается только ориентацией TiO_6 -октаэдров.

В кислой среде каркасные титаносиликаты рассматриваемого семейства трансформируются

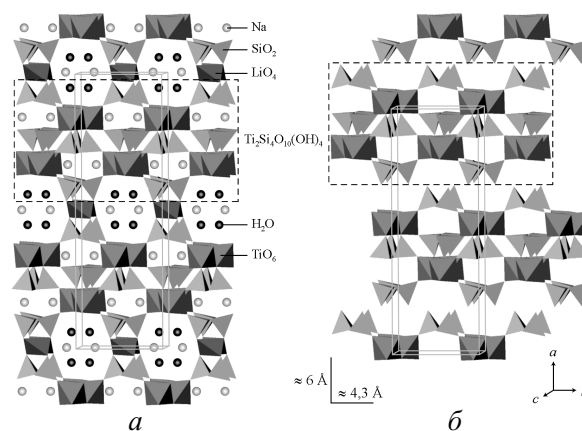


Рис. 1. Кристаллические структуры: а – линтисита [8], б – L3 [9].

без потери кристалличности в полиморфные слоистые титаносиликаты L3 (линтисит, пункрауайт и АМ-4) или КЗ (кукисвумит и манганокукисвумит) по чрезвычайно редкой схеме “монокристалл в монокристалл” [9]. Полная трансформация происходит в течение 3 ч (отсюда аббревиатура L3 и КЗ). По данным монокристалльного рентгеноструктурного исследования в КЗ и L3 полностью отсутствуют “сшивающие” катионы Zn или Li (рис. 1б) и, соответственно, широкие каналы кристаллического каркаса, внекаркасные катионы Na и молекулы воды, а соседние титаносиликатные наноблоки сдвинуты относительно друг друга вдоль оси *b* на 4,3 Å и сближены по оси *a* на 3 Å [9, 10].

Таким образом, компактная кристаллическая структура L3 и КЗ существенно отличается от структуры исходных линтисита и кукисвумита. Она составлена из электронейтральных двумерных наноблоков $Ti_2Si_4O_{10}(OH)_4$ толщиной порядка 10 нм, которые удерживаются исключительно посредством водородных связей. При этом форма кристаллов трансформируемых титаносиликатов не изменяется, что делает их перспективным материалом (своего рода “наноконструктором”) для создания новых каркасных титаносиликатов с заданными свойствами

методом интеркаляции в межблоковое пространство любых подходящих катионов, в первую очередь, щелочных и щелочноземельных элементов [10].

Эксперименты с L3 и КЗ, полученными протонированием соответствующих минералов, подтвердили возможность создания Na – Ca, Na – Cs и Ag аналогов последних, а также перспективность использования K/L3:Ag в качестве многократно регенерируемого сорбента йода [10]. В ходе реакции с йодсодержащим раствором происходит миграция ионов Ag^+ к трещинкам спайности и поверхности кристаллов КЗ:Ag, где и образуется устойчивое соединение AgI. При обработке образовавшихся кристаллов КЗ:AgI раствором азотной кислоты (15,65 моль/л) удаляется большая часть AgI, и материал возвращается к исходному состоянию КЗ (без потери кристалличности) в результате уже четвертой по счёту трансформации кристаллической структуры по схеме “монокристалл в монокристалл”: кукисвумит → → КЗ → КЗ:Ag → КЗ:AgI → КЗ (рис. 2).

Количество природных минералов семейства линтисита-кукисвумита ограничивается несколькими десятками граммов, а для известного способа получения АМ-4 [11] характерна неудовлетворительная воспроизводимость [12]. Структурная

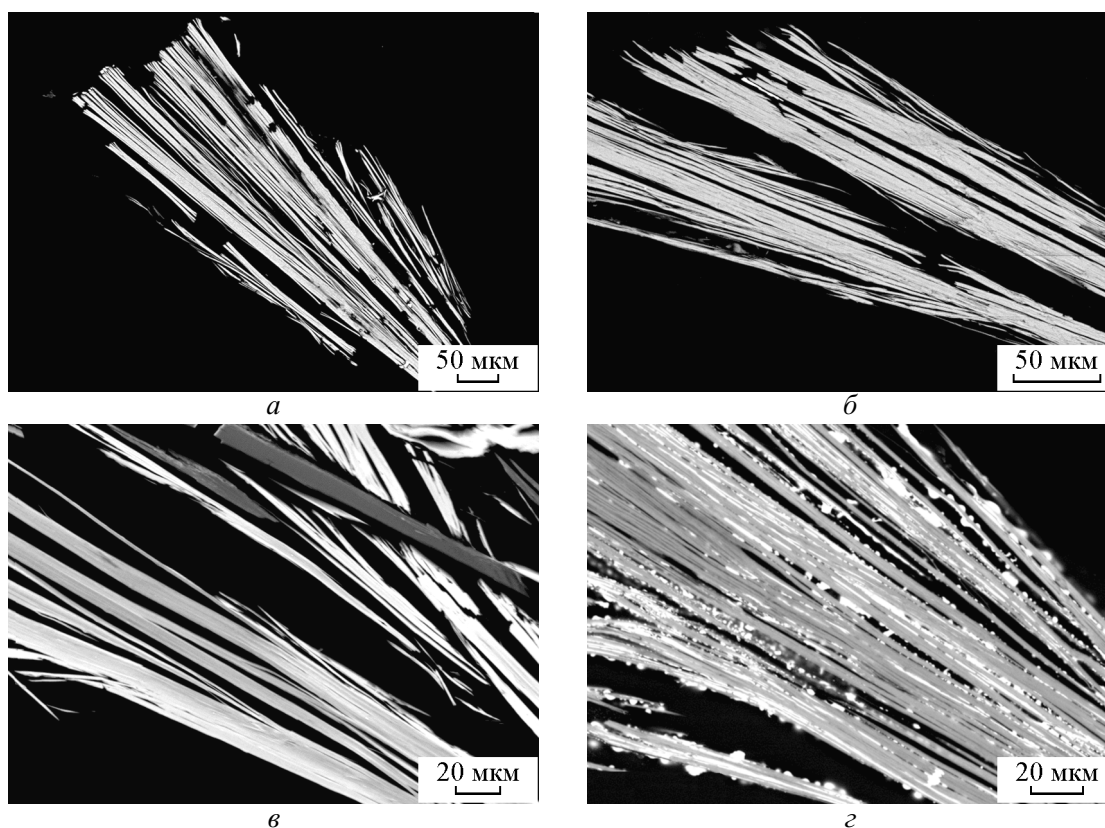


Рис. 2. Кристаллы: *a* – кукисвумита, *б* – КЗ, *в* – КЗ:Ag, *г* – КЗ:AgI. Изображения в обратнорассеянных электронах.

идентичность L3 подтверждена в работе [13]. Исследование функциональных свойств SL3 ограничилось созданием SL3:Ag, селективного многократно регенерируемого сорбента радионуклидов йода из водных растворов, востребованность которого не вызывает сомнения [14].

Цель настоящей работы — разработка усовершенствованной методики получения монофазного AM-4 и подтверждения функциональных свойств образованного на его основе SL3 (Synthetic L3).

Методическая часть

В основу синтеза моноклинного каркасного титаносиликата AM-4 состава $\text{Na}_3\text{NaTi}_2[\text{Si}_4\text{O}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ была положена схема гидротермального синтеза М. С. Дадахова [11], в ходе которой обычно образуется смесь зорита (ETS-4), натисита, ситинакита (IONSIV IE 911), иванюкита и AM-4, объёмное соотношение которых варьирует во всём возможном интервале значений (от 0 до 100 об. % каждой фазы). Для достижения стабильных результатов синтеза монофазного AM-4 по указанной схеме производили периодическое охлаждение реактора в ходе синтеза. Ниже приведен алгоритм, обеспечивающий образование монофазного сравнительно крупнокристаллического AM-4 из смеси на основе трихлорида титана, г: TiCl_3 — 23,8, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 20,10, NaOH — 6,45 и H_2O — 41,8 г ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{TiO}_2:\text{H}_2\text{O} = 12.24:6.58:2.81:78.37$).

Кислый раствор трихлорида титана смешивали с щелочным раствором метасиликата натрия и NaOH , непосредственно перед загрузкой в стальной автоклав объёмом от 70 до 100 мл с фторопластовым вкладышем. Автоклав помещали в муфельную печь и выдерживали в ней при 230 °С и автогенном давлении 27 атм. в течение 15 ч. Затем автоклав охлаждали до 150 °С в течение 2 ч и выдерживали при этой температуре 4 ч, после чего снова нагревали до 230 °С и выдерживали ещё 64 ч. Второе раз автоклав охлаждали до 100 °С в течение 2,5 часов, и после 4-х часовой выдержки при этой температуре осуществляли третий этап синтеза — нагрев автоклава в течение 1 ч до 230 °С и его последующее резкое охлаждение в проточной воде сразу же после достижения максимальной температуры.

С целью получения SL3 синтезированный мелкокристаллический AM-4 промывали в дистиллированной воде и обрабатывали 0,5 М раствором хлороводородной кислоты в течение 3 ч при постоянном перемешивании. Полноту перехода AM-4 в SL3 контролировали рентгенофазовым и микронзондовым анализами на приборах UPC-1 и LEO-1450 с

энергодисперсионной приставкой QUANTAX в ГИ КНЦ РАН.

С целью получения селективных сорбентов йода SL3 обрабатывали 0,001 М растворами $\text{CsCl} + \text{NaOH}$ (Cs — 58,48 мг/л, Na — 11,81 мг/л, pH — 11,38) или AgNO_3 (Ag — 100 мг/л, pH — 6,25) в течение 0,5 – 960 ч при комнатной температуре, с поддержанием pH среды в диапазоне от 6 до 12 и периодическим перемешиванием. Отношение жидкой и твёрдой фаз составляло $V:m = 15:0,05$ (мл/г) в случае серебросодержащего раствора и $V:m = 15:0,025$ (мл/г) в случае цезийсодержащего раствора. После обработки твёрдую фазу выделяли из суспензии путём центрифугирования в течение 10 – 15 мин при скорости вращения ротора 2500 – 2900 об./мин. Полученные продукты промывали трёхкратным объёмом деионированной воды и повторно центрифугировали. Сушку промытой твёрдой фазы осуществляли при температуре 70 – 100 °С. Эксперименты с растворами солей серебра проводили в условиях, устраняющих влияние ультрафиолетовых лучей во избежание фотокаталитического восстановления серебра до металла. Полученные таким способом порошки SL3:Ag и SL3:Cs помещали в 0,2 М раствор KI на 4 ч, затем промывали деионированной водой и высушивали при комнатной температуре.

Концентрацию катионов в растворах определяли с помощью квадрупольного масс-спектрометра ELAN 9000 DRC-е в ИХТРЭМС КНЦ РАН. Рентгеноструктурный анализ получаемых порошковых продуктов проводили в ресурсном центре СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования” при помощи порошкового дифрактометра Bruker D2 Phaser (CuK_α -излучение, ток 10 мА, и ускоряющее напряжение 30 кВ). Уточнение кристаллических структур соединений проводили методом Ритвельда при помощи программы Topas 4.2. Изучение морфологии частиц SL3:М и оценку их химического состава осуществляли с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO-1450 с энергодисперсионной приставкой QUANTAX в ГИ КНЦ РАН.

Результаты

По данным рентгенофазового анализа на первом этапе трёхступенчатого синтеза AM-4 доминирующей фазой является натисит, $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$. На втором этапе твёрдые продукты синтеза представлены, в основном, ситинакитом, $\text{Na}_3\text{Ti}_4\text{Si}_2\text{O}_{13}(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который на заключительном этапе синтеза практически полностью переходит в AM-4 (90 – 100 %). Последний титаносиликат образует плотные розетки (сферокристаллы) пластинчатых индивидов, достига-

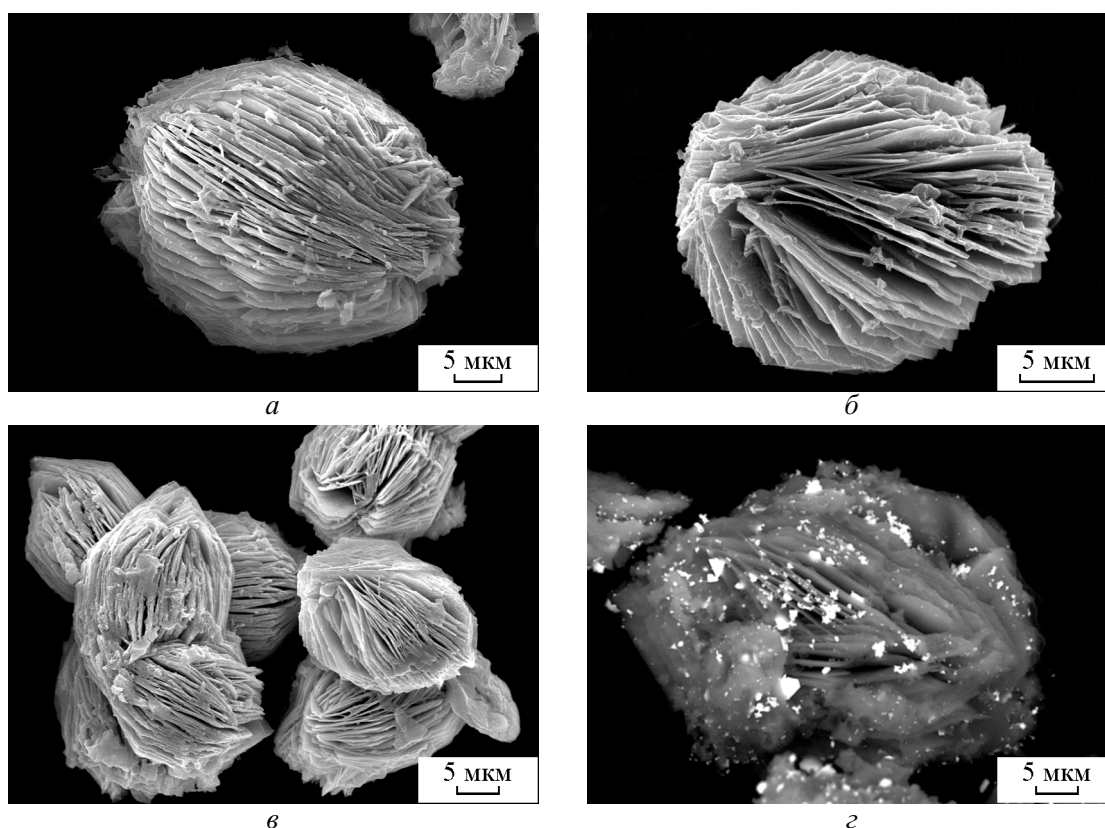
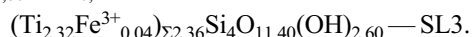
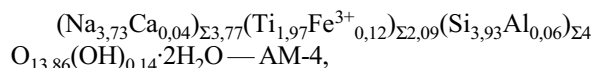


Рис. 3. Розетки: *a* – AM-4, *б* – SL3, *в* – SL3:Ag, *г* – SL3:AgI. Изображения во вторичных (*a* – *в*) и обратнорассеянных (*г*) электронах (*г*).

ющие 40 мкм в диаметре (рис. 3а). Основные линии его порошковой рентгенограммы (рис. 4а) хорошо индицируются в характерной для этого соединения пространственной группе $C2/c$ моноклинной сингонии [11] со следующими параметрами элементарной ячейки: a — 29,65(7) Å, b — 8,63(2) Å, c — 5,21(1) Å, β — 89,6(3)°, V — 1333,6(5) Å³, $Z=4$.

Соединение SL3 полностью сохраняет морфологию AM-4 (рис. 3б). Основные линии порошковой рентгенограммы SL3 (рис. 4б) индицируются в пространственной группе $P2_1/c$ (моноклинная сингония), также характерной для K3 и L3 [9, 13]. Параметры элементарной ячейки SL3, уточнённые методом Ритвельда: a — 23,35(1) Å, b — 8,733(5) Å, c — 5,199(3) Å, β — 88,27(5)°, V = 1060(1) Å³ ($R=11\%$). Состав AM-4 и SL3 по данным микрозондового EDS-анализа (таблица) соответствует формулам:



При взаимодействии SL3 с раствором CsCl + NaOH содержание катионов Cs⁺ и Na⁺ в растворе изменяется сложным образом: через 7 ч снижается

Таблица

Оценка состава розеток AM-4, SL3, SL3:Cs и SL3:Ag

| | AM-4 | SL3 | SL3:Cs | SL3:Ag |
|---|--------|--------|--------|--------|
| Na ₂ O | 22,18 | — | 0,12 | — |
| Al ₂ O ₃ | 0,63 | — | — | — |
| SiO ₂ | 45,36 | 55,61 | 52,42 | 52,77 |
| CaO | 0,38 | — | 0,10 | — |
| TiO ₂ | 30,19 | 42,89 | 38,50 | 39,72 |
| FeO | 1,26 | 1,50 | 1,70 | 1,80 |
| Ag ₂ O | — | — | — | 5,71 |
| Cs ₂ O | — | — | 7,16 | — |
| Σ | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Коэффициенты в формуле $A_{0,4}B_2T_4X_{14}$ на основе Si+Al = 4; O+OH = 14 | | | | |
| Na | 3,73 | — | 0,02 | — |
| Cs | — | — | 0,33 | — |
| Ag | — | — | — | 0,22 |
| Ca | 0,04 | — | 0,01 | — |
| A | 3,77 | — | 0,36 | 0,22 |
| Ti | 1,97 | 2,32 | 2,21 | 2,26 |
| Fe ³⁺ | 0,12 | 0,04 | 0,11 | 0,11 |
| B | 2,09 | 2,36 | 2,33 | 2,37 |
| Si | 3,94 | 4,00 | 4,00 | 4,00 |
| Al | 0,06 | — | — | — |
| T | 4,00 | 4,00 | 4,00 | 4,00 |
| O | 13,86 | 11,40 | 11,52 | 11,62 |
| OH | 0,14 | 2,60 | 2,48 | 2,38 |
| X | 14,00 | 14,00 | 14,00 | 14,00 |

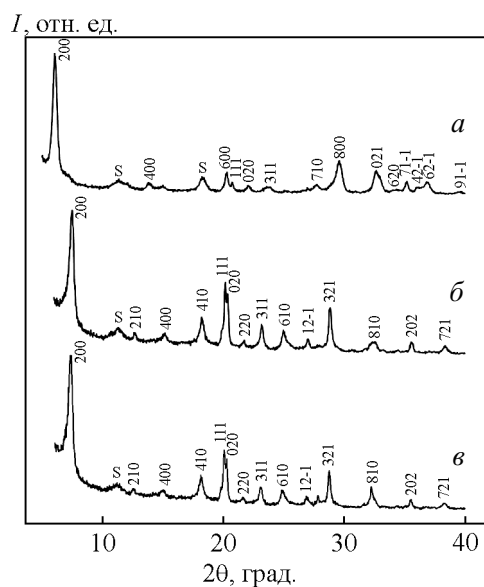


Рис. 4. Рентгенограммы порошка: а – АМ-4, б – SL3, в – SL3:Ag. S – ситинакит.

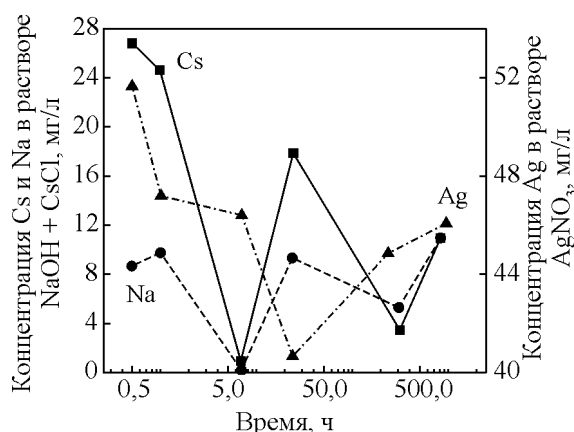
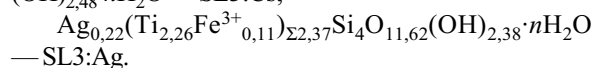
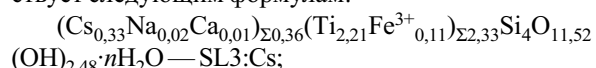


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции Cs, Na и Ag на SL3.

до минимальных значений, затем возрастает в течение следующих 17 ч до несколько меньших, чем в исходном растворе значений, уменьшается на протяжении 312 ч и возрастает в последующие 840 ч (рис. 5). Аналогично, при взаимодействии SL3 с раствором AgNO_3 сначала концентрация Ag^+ снижается (максимальная степень поглощения Ag^+ наблюдается через 24 часа), после чего начинается обратный процесс, подобный наблюдаемому при контактировании SL3 с раствором $\text{CsCl} + \text{NaOH}$ (рис. 5). Иными словами, имеют место затухающие автоколебания состава раствора и сорбента, очевидно, обусловленные конкуренцией процессов интеркаляции катионов между титаносиликатными наноблоками SL3 и протонированием последних по схеме: $M^+ + [\text{TiO}_6]^{8-} \rightarrow \square + [\text{TiO}_5(\text{OH})]^{7-}$.

Результаты электронной микроскопии модифицированных титаносиликатных продуктов SL3:Cs и SL3:Ag свидетельствуют о полном сохранении морфологии розеток (рис. 3в) и однородном распределении внедренных катионов в объеме кристаллов SL3:M. По данным микрозондового EDS-анализа (таблица), состав полученных соединений соответствует следующим формулам:



Рентгенофазовый анализ обоих соединений показал, что их кристаллические структуры близки со структурой SL3 с большим или меньшим увеличением параметра a вследствие раздвигания соседних титаносиликатных наноблоков сорбируемыми катионами и водой. В частности, уточнение кристаллической структуры SL3:Ag методом Ритвельда выявило пространственную группу $P2_1/c$ и параметры элементарной ячейки: a — 23,780(4) Å, b — 8,730(2) Å, c — 5,194(2) Å, β — 100,93(3)°, V — 529,3(3) Å³ ($R=9\%$).

При взаимодействии SL3:Ag с раствором KI катионы Ag^+ диффундируют к поверхности твердой фазы, где образуют мельчайшие кристаллы AgI (рис. 3з), подобно тому, как это происходило в ходе экспериментов с K3:Ag (рис. 2з). При взаимодействии SL3:AgI с 15,81 M раствором азотной кислотой кристаллы AgI растворяются, а SL3 возвращается к своему изначальному состоянию без потери кристаллическости.

Выводы

Разработана методика гидротермального синтеза монофазного АМ-4, включающая промежуточное охлаждение. Установлено что, в ходе синтеза происходит последовательное образование фаз: натисит → ситинакит → АМ-4.

Показано, что трансформация каркасного титаносиликата АМ-4 в слоистый титаносиликат SL3 происходит в кислых растворах вследствие замещения $M^+ + [\text{TiO}_6]^{8-} \rightarrow \square + [\text{TiO}_5(\text{OH})]^{7-}$.

Установлено, что кристаллическая структура SL3 подобна структурам L3 и K3, образованным путём протонирования, соответственно, линтисита и кукисумита, и составлена из электронейтральных наноблоков $\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$, удерживаемых водородными связями.

Внедрение между наноблоками $\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ катионов одно- и двухвалентных элементов, а также молекул воды приводит к соответствующему увеличению параметра a элементарной ячейки.

Подтверждено, что при взаимодействии соединения SL3:Ag с раствором KI катионы Ag^+ диффундируют к поверхности твёрдой фазы, где образуют кристаллы AgI, удаление которых раствором азотной кислоты возвращает SL3 в исходное состояние.

Все установленные преобразования происходят без потери кристалличности розеток по схеме “монокристалл в монокристалл” и обуславливают перспективы использования SL3 в качестве многократно регенерируемой кристаллической матрицы для подвижных катионов щелочных и щелочноземельных элементов (сорбенты, элементы питания, наноконтейнеры и др.), устойчивой во всём диапазоне pH.

Авторский коллектив выражает глубокую признательность А. В. Базай, Л. Г. Герасимовой (ЦНМ КНЦ РАН), В. Н. Коровину, И. Р. Елизаровой и С. В. Дрогобужской (ИХТРЭМС КНЦ РАН) за помощь в исследованиях, а также рецензенту за замечания и советы по исправлению рукописи. Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН “Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны Российской Федерации” и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Г. О. Калашиникова).

Литература

- Ivanyuk G.Yu., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A. Where are new minerals hiding? The main features of rare mineral localization within alkaline massifs. *Minerals as Advanced Materials II* (Ed. S.V. Krivovichev). Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2012. p. 13 – 24.
- Николаев А.И., Иванюк Г.Ю., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Селиванова Е.А., Спиридонова Д.В., Коноплева Н.Г. Нанопористые титаносиликаты: кристаллохимия, условия локализации в щелочных массивах и перспективы синтеза. *Вестник Кольского научного центра РАН*, 2010, № 3, с. 51 – 62.
- Clearfield A., Bortun L.N., Bortun A.I. Alkali metal ion exchange by the framework titanium silicate $M_2Ti_2O_3SiO_4 \cdot nH_2O$ ($M = H, Na$). *Reactive & Functional Polymers*. 2000, v. 43, p. 85 – 95.
- Yakovenchuk V.N., Selivanova E.A., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Ya.A., Spiridonova D.V., Kasikov A.G., Ivanyuk G.Yu. Ivanyukite-group minerals: crystal structure and cation-exchange properties. *Minerals as Advanced Materials II* (Ed. S.V. Krivovichev). Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2012, p. 205 – 211.
- Anson A., Lin C.C.H., Kuznicki T.M., Kuznicki S.M. Separation of ethylene/ethane mixtures by adsorption on

small-pored titanosilicate molecular sieves. *Chemical engineering science*, 2012, v. 65, p. 807 – 811.

- Ferraris G. Heterophyllosilicates, a potential source of nanolayers for material science. *Minerals as Advanced Materials I*. Ed. S.V. Krivovichev. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2008, p. 157 – 163.
- Perez – Carvajal J., Lalueza P., Casado C., et al. Layered titanosilicates JDF-L1 and AM – 4 for biocide applications. *Applied Clay Science*, 2012, v. 56, p. 30 – 35.
- Merlino S., Pasero M., Khomyakov A.P. The crystal structure of lintsite, $Na_3LiTi_2[Si_2O_6]_2O_2 \cdot 2H_2O$, a new titanosilicate from Lovozero (USSR). *Zeitschrift fur Kristallographie*, 1990, v. 193, p. 137 – 148..
- Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Ya.A., Selivanova E.A., Ivanyuk G.Yu. Microporous titanosilicates of the lintsite-kukisvumite group and their transformation in acidic solutions. *Minerals as Advanced Materials II* (Ed. S.V. Krivovichev). Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2012, p. 229 – 238.
- Kalashnikova G.O. Selivanova E.A., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya., Chernyat'eva A.P., Krivovichev S.V., Ivanyuk G.Yu. Titanosilicate nanopuzzle based on single-crystal-to-single-crystal transformation of kukisvumite $\rightarrow Ti_2Si_4O_{10}(OH)_4$. *Minerals as advanced materials III*, International workshop, Kirovsk, 25 – 29.06.2013, p. 45 – 48.
- Dadachov M.S., Rocha J., Ferreira A., Lin Z., Anderson M.W. *Ab initio* structure determination of layered sodium titanium silicate containing edge-sharing titanate chains (AM-4) $Na_3(Na,H)Ti_2O_2[Si_2O_6]_2 \cdot 2H_2O$. *Chem. Commun*, 1997, p. 2371 – 2372.
- Kostov-Kytin V., Ferdov S., Kalyachev Yu., Mihailova B., Petrov O. Hydrothermal synthesis of microporous titanosilicates. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, v. 105, p. 232 – 238.
- Спиридонова Д.В., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н. Синтез и структура $Ti_2(OH)_2[Si_4O_{10}(OH)_2](H_2O)_2$ — нового слоистого титаносиликата. Тезисы VI национальной кристаллохимической конференции, Суздаль, 1 – 4 июля 2011 г., с. 148 – 149.
- Стыро Б.И., Недвецкайте Т.Н., Филистович В.И. Изотопы йода и радиационная безопасность. СПб: Гидрометеоиздат, 1992, 130 с.

References

- Ivanyuk G.Yu., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A. Where are new minerals hiding? The main features of rare mineral localization within alkaline massifs. *Minerals as Advanced Materials II*. Ed. S.V. Krivovichev, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2012, pp. 13 – 24.
- Nikolaev A.I., Ivanyuk G.Yu., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A., Gerasimova L.G., Maslova M.V., Selivanova E.A., Spiridonova D.V., Konoplyova N.G. *Nanoporistye titanosilikaty: kristallokhimiya, usloviya lokalizatsii v shchelochnykh massivakh I perspektivy sinteza* [Nanoporous titanosilicates: crystal chemistry, conditions of localization in alkali massif and

- perspectives of synthesis]. *Vestnik Kolskogo nauchnogo tsentra RAN — The bulletin of Kola Science Centre* (in Rus), 2010, no 3, pp. 51 – 62.
3. Clearfield A., Bortun L.N., Bortun A.I. Alkali metal ion exchange by the framework titanium silicate $M_2Ti_2O_3SiO_4 \cdot nH_2O$ (M=H, Na). *Reactive & Functional Polymers*. 2000, vol. 43, pp. 85 – 95.
 4. Yakovenchuk V.N., Selivanova E.A., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Ya.A., Spiridonova D.V., Kasikov A.G., Ivanyuk G.Yu. Ivanyukite-group minerals: crystal structure and cation-exchange properties. *Minerals as Advanced Materials II*. Ed. S.V. Krivovichev. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2012, pp. 205–211.
 5. Anson A., Lin C.C.H., Kuznicki T.M., Kuznicki S.M. Separation of ethylene/ethane mixtures by adsorption on small-pored titanosilicate molecular sieves. *Chemical engineering science*. 2012, vol. 65, pp. 807 – 811.
 6. Ferraris G. Heterophyllosilicates, a potential source of nanolayers for material science. *Minerals as Advanced Materials I*. Ed. S.V. Krivovichev. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2008, pp. 157 – 163.
 7. Perez – Carvajal J., Lalueza P., Casado C., et al. Layered titanosilicates JDF-L1 and AM-4 for biocide applications. *Applied Clay Science*, 2012, vol. 56, pp. 30 – 35.
 8. Merlino S., Pasero M., Khomyakov A.P. The crystal structure of lintsite, $Na_3LiTi_2[Si_2O_6]_2O_2 \cdot 2H_2O$, a new titanosilicate from Lovozero (USSR). *Zeitschrift fur Kristallographie*, 1990, 193, pp. 137 – 148.
 9. Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Ya.A., Selivanova E.A., Ivanyuk G.Yu. Microporous titanosilicates of the lintsite-kukisvumite group and their transformation in acidic solutions. *Minerals as Advanced Materials II*. Ed. S.V. Krivovichev. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2012, pp. 229 – 238.
 10. Kalashnikova G.O. Selivanova E.A., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A., Chernyat'eva A.P., Krivovichev S.V., Ivanyuk G.Yu. Titanosilicate nanopuzzle based on single-crystal-to-single-crystal transformation of kukisvumite $Ti_2Si_4O_{10}(OH)_4$. *Minerals as advanced materials III*, International workshop Kirovsk, 25 – 29 June 2013, pp. 45 – 48.
 11. Dadachov M.S., Rocha J., Ferreira A., Lin Z., Anderson M.W. *Ab initio* structure determination of layered sodium titanium silicate containing edge-sharing titanate chains (AM-4) $Na_3(Na,H)Ti_2O_2[Si_2O_6]_2 \cdot 2H_2O$. *Chem. Commun.* 1997, pp. 2371 – 2372.
 12. Kostov-Kytin V., Ferdov S., Kalyachev Yu., Mihailova B., Petrov O. Hydrothermal synthesis of microporous titanosilicates. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2007, vol. 105, pp. 232 – 238.
 13. Spiridonova D. V., Krivovichev S. V., Yakovenchuk V. N. *Sintez i struktura $Ti_2(OH)_2[Si_4O_{10}(OH)_2](H_2O)_2$ — novogo sloistogo titanosilikata* [Synthesis and structure of the new layered titanosilicate $Ti_2(OH)_2[Si_4O_{10}(OH)_2](H_2O)_2$]. *Proc. VI National Chemical Conference of Crystals*, Suzdal, 1 – 4 June 2011, pp. 148 – 149.
 14. Styro B. I., Nedvetskayte T. N., Filistovich V. I. *Izotopy ioda i radiatsionnaya bezopasnost* [Iodine isotopes and radioactive safety]. St-Petersburg, Gidrometeoizdat Publ., 1992, 130 p.

Статья поступила в редакцию 26.03.2015 г.

Калашникова Галина Олеговна — Центр наноматериаловедения Кольского научного центра Российской академии наук (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 14), аспирант, младший научный сотрудник. E-mail: galka27_89@mail.ru.

Селиванова Екатерина Андреевна — Центр наноматериаловедения Кольского научного центра Российской академии наук (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 14), кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, специалист в минералогии и кристаллографии. E-mail: selivanova_e_a@mail.ru.

Пахомовский Яков Алексеевич — Центр наноматериаловедения Кольского научного центра Российской академии наук (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 14), кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, специалист в минералогии, электронной микроскопии и микронзондового анализа. E-mail: pakhom@geoksc.apatity.ru.

Житова Елена Сергеевна — Санкт-Петербургский государственный университет, институт наук о Земле (199155, Ленинградская обл., г. Санкт-Петербург, пер. Декабристов, д.16), аспирант, инженер-исследователь, специалист в минералогии и кристаллографии. E-mail: zhitova_es@mail.ru.

Яковенчук Виктор Нестерович — Центр наноматериаловедения Кольского научного центра Российской академии наук (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 14), кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, специалист в области минералогии. E-mail: yakovenchuk@geoksc.apatity.ru.

Иванюк Григорий Юрьевич — Центр наноматериаловедения Кольского научного центра Российской академии наук (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 14), доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области геохимии и минералогии. E-mail: ivanyuk@geoksc.apatity.ru.

Николаев Анатолий Иванович — Центр наноматериаловедения Кольского научного центра Российской академии наук (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 14), доктор технических наук, профессор, член корреспондент РАН, заведующий отделом, специалист в области синтеза неорганических соединений и переработки ниобиевого, танталового и титанового сырья, E-mail: nikol_ai@chemy.kolasc.net.ru.

Synthesis of new functional materials by the self-assembly of titanosilicate nanolayers $Ti_2Si_4O_{10}(OH)_4$

G. O. Kalashnikova, E. A. Selivanova, Ya. A. Pakhomovsky, E. S. Gitova,
V. N. Yakovenchuk, G. Yu. Inanyuk, A. I. Nikolaev

Synthetic analogues of the framework lintsite-type titanosilicates were prepared from layered titanosilicate SL3, $Ti_2Si_4O_{10}(OH)_4$, a protonated form of the framework titanosilicate AM-4 (Aveiro-Manchester-4). The new method of synthesis of these materials by means of reversible "single crystal to single crystal" schema is illustrated on the example of SL3:Cs and SL3:Ag that can be used for iodine sorption from aqueous solutions.

Keywords: lintsite, framework titanosilicate, hydrothermal synthesis, protonation, self-organization, recyclable sorbent, iodine.

Kalashnikova Galina — Nanomaterial Research Center, Kola Science Center of Russian Academy of Science (14, Fersmana st., Apatity, Murmansk reg. 184209 Russia), postgraduate student, junior researcher. E-mail: galka27_89@mail.ru.

Selivanova Ekaterina — Nanomaterial Research Center, Kola Science Center of Russian Academy of Science (14, Fersmana st., Apatity, Murmansk reg. 184209 Russia), Ph.D. (geology and mineralogy), researcher, the specialist in mineralogy and crystallography. E-mail: selivanova_e_a@mail.ru.

Pakhomovsky Yakov — Nanomaterial Research Center, Kola Science Center of Russian Academy of Science (14, Fersmana st., Apatity, Murmansk reg. 184209 Russia), Ph.D. (geology and mineralogy), senior researcher; the specialist in mineralogy, electron microscopy and microprobe analyses. E-mail: pakhom@geoksc.apatity.ru.

Zhitova Elena — St. Petersburg State University, Institute of Earth Sciences (16, Dekabristov, St. Petersburg, 199155, Russia), postgraduate student, PhD, engineer-researcher, specialist in mineralogy and crystallography. E-mail: zhitova_es@mail.ru.

Yakovenchuk Victor — Nanomaterial Research Center, Kola Science Center of Russian Academy of Science (14, Fersmana st., Apatity, Murmansk reg. 184209 Russia), Ph.D. (geology and mineralogy), senior researcher, specialist in the field of mineralogy and crystallography. E-mail: yakovenchuk@geoksc.apatity.ru.

Ivanyuk Grigoriy — Nanomaterial Research Center, Kola Science Center of Russian Academy of Science (14, Fersmana st., Apatity, Murmansk reg. 184209 Russia), Dr Sci (geology and mineralogy), leader researcher, specialist in geochemistry and mineralogy. E-mail: ivanyuk@geoksc.apatity.ru.

Nikolaev Anatoliy — Nanomaterial Research Center, Kola Science Center of Russian Academy of Science (14, Fersmana st., Apatity, Murmansk reg. 184209 Russia), Doctor of Science (Eng), professor, corresponding member of the Russia Academy of Sciences, head of Nanomaterial Research Center, specialist in synthesis of inorganic compounds and rare metal minerals processing. E-mail: nikol_ai@chemy.kolasc.net.ru.