

Влияние условий синтеза на формирование фосфатов титана и их сорбционные свойства

М. В. Маслова, Л. Г. Герасимова

Изучено влияние расхода и концентрации фосфорной кислоты на состав и свойства формирующихся фаз. Показано что лучшей сорбционной активностью обладают продукты, полученные с использованием 85 и 65 масс. % фосфорной кислоты. Основная фаза в таких осадках — гидрофосфат титана — $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, поровая система которого представлена широкими и узкими мезопорами, что способствует поглощению катионов разных размеров без существенных стерических затруднений. Использование разбавленной кислоты ведет к осаждению гидроксоформы гидрофосфата титана $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) установлено, что с увеличением расхода фосфорной кислоты идет прогрессивное замещение оксидных (гидроксидных) лигандов $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}(\text{Ti}-\text{OH})$ на HPO_4^{2-} группы, что способствует повышению сорбционной способности конечных продуктов.

Ключевые слова: фосфат титана, сорбционная способность, поверхностные свойства.

Введение

В последнее время возрос интерес к фосфатам титана (TiP), как ионообменным материалам, способным эффективно очищать водные растворы от радионуклидов, катионов цветных тяжёлых металлов. Структура фосфатов титана и соответственно его функциональные свойства, в частности сорбционная способность, зависят от условий синтеза фосфатного прекурсора: исходного соотношения реагентов, состояния ионов в исходных растворах этих реагентов, способов и условий их осаждения, продолжительности созревания геля, условий его промывания и высушивания [1 – 3]. Температура, кислотность среды, время синтеза — главные факторы, определяющие структуру и свойства фосфатов титана.

Способы получения TiP и его свойства достаточно подробно описаны в [4 – 6]. Чаще всего, синтез титанофосфатного прекурсора осуществляется методом осаждения из растворов солей титана(IV), в которые вводится ортофосфорная кислота [7 – 10]. Другой способ основан на обработке свежесозданного гидроксида титана(IV) ортофосфорной кислотой [11]. Реже синтез проводят из растворов с низкой концентрацией реагентов (золь-гель метод) [12 – 17]. Последующие операции обработки

прекурсоров связаны с переводом сорбционного материала в состояние, удобное для эффективного использования.

В зависимости от условий осаждения можно получать аморфные или кристаллические продукты с разным отношением $\text{P}:\text{Ti}$. Чем больше это соотношение, тем больше обменных протонов содержит материал и тем большей сорбционной емкостью он обладает. На сегодняшний день известно более 30 видов фосфата титана разных химических композиций и структуры.

Аморфные TiP получают при быстром осаждении кислых растворов титана(IV) разбавленной фосфорной кислотой [15]. Независимо от расхода фосфорной кислоты в конечных продуктах отношение $\text{P}:\text{Ti}$ меньше 2 [18]. Такие гели могут быть представлены общей формулой $\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{HPO}_4)_{2-0,5x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Они имеют развитую удельную поверхность и неупорядоченную структуру, что позволяет им проявлять ионообменную способность к катионам больших размеров. Последующее нагревание синтезированного аморфного геля в среде концентрированной фосфорной кислоты позволяет перевести продукт в кристаллическое состояние. Подбирая условия синтеза можно получить материалы различной структуры.

Несмотря на интенсивные исследования, проводимые в области синтеза кристаллических фосфатов

титана, они не нашли применения в промышленности в связи со сложностью синтеза, а следовательно высокой ценой конечных продуктов. Такие сорбционные материалы имеют низкую удельную поверхность порядка 30–50 м²/г и небольшой общий объем пор при строгой упорядоченности структуры, и, как следствие, проявляют селективные свойства к катионам малых размеров. Например, эффективно удаляя катионы калия, натрия и лития из водных сред, они с трудом обменивают катионы цезия и цветных металлов [19].

Возрождение интереса к получению аморфных материалов обусловлен простотой их синтеза, который протекает в мягких условиях, а, следовательно, более экологически привлекателен. Кроме того, аморфные материалы легче подвергаются гранулированию.

Как правило, такие материалы имеют слабо сформированную слоистую структуру. Неупорядоченность структуры ведет к появлению большого числа активных сорбционных центров, расположенных на большом расстоянии друг от друга. Образующаяся система пор и каналов позволяет без значительных стерических затруднений включать в ионообменные процессы катионы больших размеров [20–22].

Варьируя условия синтеза можно получать продукты с разным соотношением фосфора и титана. Как правило, это отношение меньше 2 и определяется количеством гидроксильных групп в конечном продукте. Наряду с ОН-группами в аморфных соединениях присутствуют гидро- HPO_4^{2-} и дигидро- $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ фосфатные группы. Катионообменная способность материалов увеличивается с ростом количества фосфора в составе TiP , в то время как анионообменная способность определяется числом гидроксильных групп, связанных с титаном [23, 24].

Для получения аморфных соединений с воспроизводимыми свойствами необходимо уделять тщательное внимание каждой стадии процесса.

Цель данной работы — исследование влияния концентрации и расхода фосфорной кислоты на состав и свойства формирующегося фосфата титана.

Материалы и методы

Для синтеза фосфата титана использовали титаносодержащий раствор, состава (г/л): TiO_2 — 99,6, H_2SO_4 — 500, который нагревали до 70 °С, и при перемешивании вводили фосфорную кислоту заданной концентрации из расчета достижения мольного отношения $\text{TiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5 = 1:1$. Суспензию выдерживали 2 ч и оставляли на 12 ч без перемешивания и нагревания для формирования структуры осадка.

Осадок, полученный при фильтровании суспензии, промывали дистиллированной водой до значения pH 3–3,5, или вначале водой, а затем 0,02 н раствором NaOH для перевода в Na-форму. Отмытый осадок сушили при температуре 20 °С (на воздухе) или при 60 °С. Состав твердых фаз устанавливали рентгенофлуоресцентным анализом с использованием спектроскопа МАКС-GV.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезируемых образцов проводили с использованием дифрактометра Siemens D 5000 с монохромным $\text{Cu } K_\alpha$ -излучением ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Для характеристики поверхностных свойств фосфатов титана использовали анализатор поверхности Micrometrics ASAP 2000. Удельную поверхность и общий объем пор определяли методом Браннауэра – Эммета – Тейлора (БЭТ) по изотермам сорбции/десорбции азота. Распределение пор по размерам рассчитывали по методу термодесорбции азота методом Баррета – Джойнера – Халенда (БДХ), микропористость структуры определяли по зависимости объема адсорбированного азота от толщины пленки адсорбата (t-plot метод). Предварительно все образцы дегазировали при температуре 373 К в течение 4 ч. Низкая температура дегазации обусловлена предотвращением возможных структурных изменений в образцах. ИК-спектры образцов регистрировали с помощью спектрометра Perkin-Elmer FT-IR 2000 в диапазоне 370–4000 см⁻¹. ЯМР 31Р анализ проводили на Varian/Chemagnetics InfinityPlus CMX-360 ($B_0 = 8,46 \text{ Тл}$) спектрометре при частоте вращения 10 кГц. В качестве объекта сравнения использовали 85 % H_3PO_4 [25]. Деконволюцию спектров выполняли с использованием программ Spinsight и DMfit program.

Сорбционную способность исследуемых образцов определяли в статических условиях по следующей методике. В 20 мл раствора, содержащего 10⁻³ моль/л катиона сорбируемого металла, добавляли опытный образец сорбента, количество которого соответствовало отношению Т:Ж = 1:200. Контакт компонентов осуществляли с помощью прибора GFL-3005 в течение 8 ч. Затем отработанный материал отделяли от очищаемого раствора фильтрованием. В фильтрате определяли остаточное содержание катионов и рассчитывали степень поглощения элемента (в %), а также коэффициент распределения между жидкой и твердой фазой (K_d) [26]

$$K_d = \frac{C - C_e}{C_e} \cdot \frac{V}{m},$$

где C и C_e — исходная и равновесная концентрация элемента в растворе, мг/л; V — объем раствора, мл; m — масса сорбента, г.

Таблица 1

Химический состав и сорбционные характеристики фосфата титана, выделенного при разных концентрациях H_3PO_4

H_3PO_4 , %	Состав фильтратов, г/л		Состав прокаленных осадков, %			TiO_2 : P_2O_5 , моль	K_d , мл/г	
	TiO_2	P_2O_5	TiO_2	P_2O_5	Fe_2O_3		Cs^+	Sr^{2+}
85	—	132,94	52,00	47,51	0,49	1:0,50	4100	5200
65	—	94,52	52,81	46,71	0,48	1:0,49	1000	1500
45	—	76,97	54,57	44,95	0,48	1:0,46	205	233
25	0,2	63,13	57,72	41,76	0,52	1:0,41	177	206

Чем больше значение K_d , тем выше сорбционная способность вещества.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлен химический состав продуктов, осажденных фосфорной кислотой. Снижение концентрации осадителя ведет к уменьшению содержания фосфора в конечных продуктах.

При использовании 85 % и 65 % H_3PO_4 TiP представляют собой порошки со слабо выраженной кристаллической структурой. Дальнейшее снижение концентрации H_3PO_4 ведет к формированию в процессе синтеза преимущественно рентгеноаморфного осадка. По данным РФА фосфаты титана, полученные при осаждении 85 % H_3PO_4 и прокаленные до 850 °С, представляют собой чистую фазу TiP_2O_7 (рис. 1). При использовании 65 % кислоты в конечном прокаленном продукте наряду с пирофосфатной фазой появляется фаза, идентифицированная как $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$, количество которой не

превышает 10 масс. %. При дальнейшем снижении концентрации осадителя доля этой фазы возрастает и при использовании 25 % фосфорной кислоты фаза $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ является преобладающей в составе конечного осадка.

На термограмме осадка, выделенного с использованием 85 % H_3PO_4 , наблюдается один экзотермический эффект, связанный с образованием пирофосфата титана [27, 28] (рис. 2). В остальных случаях ТГА-кривые характеризуются наличием 2-х экзотермических пиков в области изменения температур 718 и 732 °С, соответствующих трансформации фосфатов титана в фазы $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ и TiP_2O_7 . Согласно кривым потери массы при использовании концентрированной фосфорной кислоты теряется 2,1 моль H_2O , в случае 25 % H_3PO_4 , потери массы соответствуют 3,6 молям H_2O .

Изотермы адсорбции/десорбции N_2 исследованных образцов относятся к IV типу с петлей гистерезиса при отношении давлений $p/p_0 = 0,85$ что свидетельствует о существовании пор большого размера (рис. 3). Результаты стандартного анализа изотерм адсорбции-десорбции приведены в табл. 2.

Согласно полученным данным, снижение концентрации осадителя способствует увеличению общего объема пор и среднего диаметра пор, при этом доля микропор уменьшается. Кривая распределения пор для образца, осажденного 85 % H_3PO_4 ,

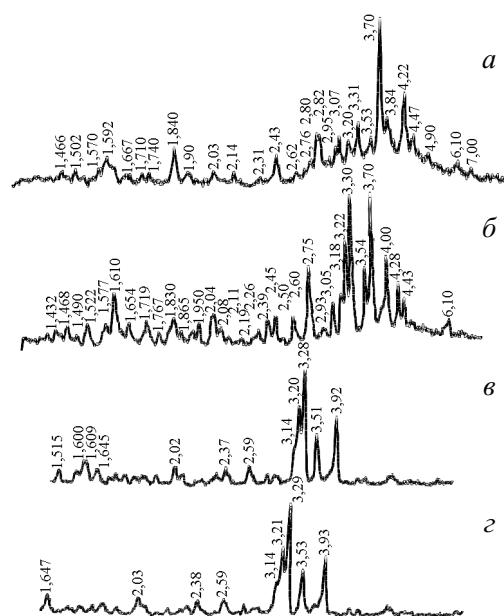


Рис. 1. РФА анализ образцов фосфата титана, выделенных с использованием H_3PO_4 концентрации, %: а – 25, б – 45, в – 65, г – 85.

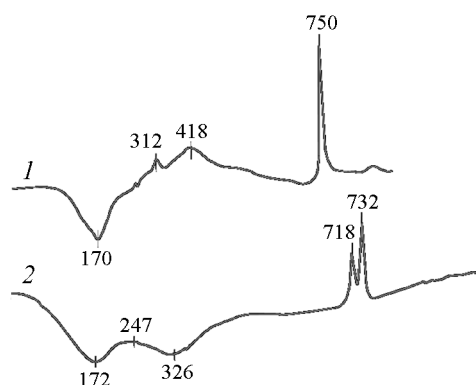


Рис. 2. Термограммы осадков, выделенных из сернокислых растворов титана (IV) фосфорной кислотой концентрации, %: 1 – 85, 2 – 45.

Таблица 2

Поверхностные свойства фосфатов титана

Содержание H_3PO_4 , %	Удельная поверхность пор, $S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Общий объем пор, $V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Доля микропор, $V_{\text{микропор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний диаметр пор, $D_{\text{ср}}$, нм
85	80,9	0,5431	0,0032	23,0
65	111,4	0,6296	0,0020	23,4
45	122,0	0,6345	0,0015	25,4
25	126,2	0,7094	0,0012	27,4

Таблица 3

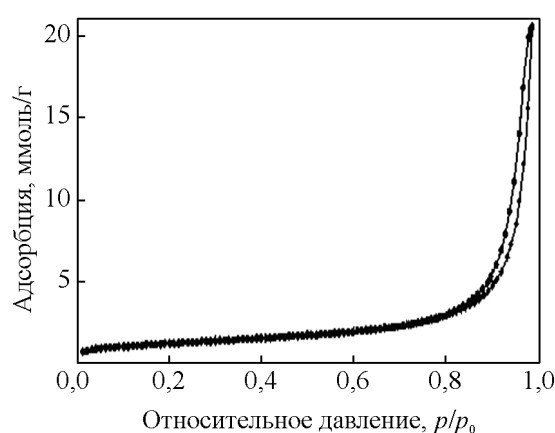
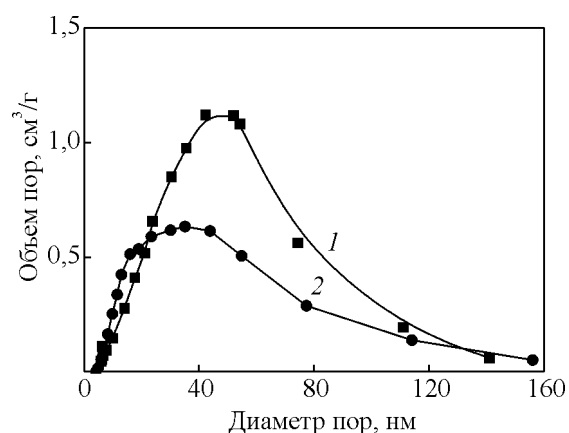
Условия синтеза, состав и сорбционные свойства конечных продуктов

№	Условия синтеза		Состав осадка			Сорбционная способность, мг/г	
	$\text{TiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$, моль	$\text{TiO}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$, г/л	TiO_2 , %	P_2O_5 , %	$\text{TiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$, моль	Sr^{2+}	Cs^+
1	1:1	70:343	34,94	34,09	1:0,48	69	166,2
2	1:1	85:420	35,83	35,06	1:0,50	104	166,3
3	1:1	102:500	38,58	34,78	1:0,51	65	166,1
4	1:1,5	70:343	31,95	36,66	1:0,52	67	166,0
5	1:1,5	85:420	37,49	34,96	1:0,53	62	166,1
6	1:1,5	102:500	37,52	35,10	1:0,55	54	168,2
7	1:2	70:343	35,30	35,71	1:0,53	64	168,9
8	1:2	85:420	39,54	34,79	1:0,56	61	169,4
9	1:2	102:500	35,90	36,04	1:0,56	52	169,9

представляет собой широкую кривую низкой интенсивности, свидетельствующую о значительной неоднородности поровой системы (рис. 4, кривая 2). Использование разбавленной фосфорной кислоты ведет к сужению кривой распределения, но и в этом случае поровая система представлена широкими и узкими мезопорами (рис. 4, кривая 1). Такая пористость способствует проявлению универсальных ионообменных свойств сорбента, то есть способность поглощать катионы различных размеров без существенных стерических затруднений.

Состав и поверхностные свойства синтезированных образцов оказывают влияние на их сорбционные свойства. Лучшей сорбционной активностью

обладают продукты, полученные с использованием 85 % и 65 % фосфорной кислоты (рис. 5). В этом случае осадки в основном состоят из гидрофосфата титана — $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который имеет в своем составе две функциональные группы, и соответственно, обладает высокой сорбционной способностью (теоретическая обменная емкость (ТОЕ) таких соединений — 7,75 мг-экв/г). При использовании разбавленной кислоты, осадки представлены в основном гидроксоформой гидрофосфата титана — $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, обладающих меньшей сорбционной способностью (ТОЕ — 4,67 мг-экв/г). В этом случае, коэффициент распределения снижается на порядок по сравнению с сорбентами, полученными

Рис. 3. Изотерма адсорбции-десорбции образца фосфата титана, осажденного 45 % H_3PO_4 .Рис. 4. Кривая распределения пор для образцов фосфата титана, выделенных с использованием H_3PO_4 концентрации, %: 1 — 25, 2 — 85.

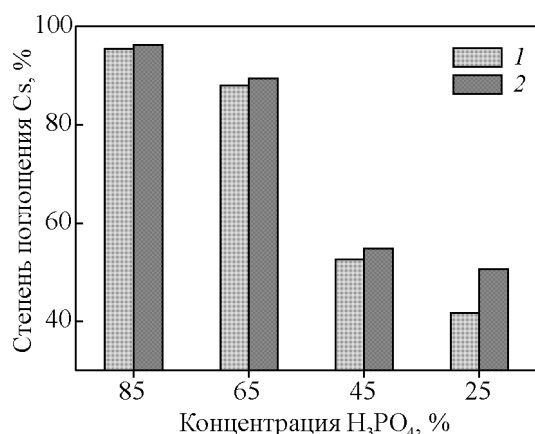


Рис. 5. Сорбционная способность фосфата титана по отношению к иону Cs: 1 — H-форма сорбента, 2 — Na-форма сорбента.

с использованием концентрированной кислоты (табл. 1).

Использование 85 % H_3PO_4 ведет к загустеванию реакционной массы, из-за чего возникают определенные трудности при отделении осадка. Снижение концентрации осадителя до 65 % H_3PO_4 практически не оказывает влияния на состав и сорбционные свойства конечного TiP, но приводит к увеличению скорости фильтрования, что ускоряет дальнейшую отмывку осадка от маточного раствора. Перевод сорбента в Na-форму незначительно увеличивает сорбционную способность продукта, но способствует повышению устойчивости сорбента к разрушению под воздействием очищаемых вод. Кроме того, щелочная промывка сорбента позволяет значительно сократить объемы промывных вод без изменения свойств сорбента. На основании физико-химических данных и сорбционных свойств конечных продуктов для дальнейшей работы была выбрана концентрация фосфорной кислоты 60–65 %.

Для изучения влияния расхода фосфорной кислоты на состав и свойства фосфата титана было выбрано несколько титаносодержащих растворов, отличающихся концентрацией титана(IV) и фосфора(V), но имеющих один и тот же кислотный фактор (концентрационное отношение $TiO_2:P_2O_5$) — 4,9. Расход осадителя соответствовал $TiO_2:P_2O_5 = 1:1-2$ (моль), концентрация фосфорной кислоты соответствовала 60 %. Данные по условиям синтеза и составу конечных продуктов представлены в табл. 3.

Полученные данные свидетельствуют как об определенном сходстве так и различии синтезированных фосфатов титана. Образцы, полученные при мольном расходе фосфорной кислоты 1–1,5 — рентгеноаморфны, более высокий расход ведет к

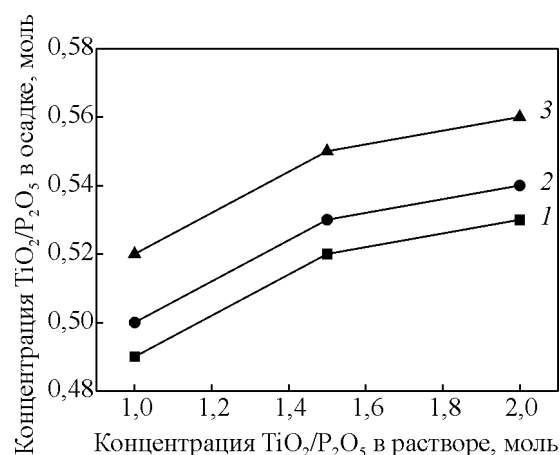


Рис. 6. Зависимость между составом исходных растворов и конечных продуктов. Концентрация TiO_2 в растворе, г/л: 1 — 70, 2 — 85, 3 — 102.

образованию TiP слабокристаллической структуры. Изучение таких структур рентгенографическими методами крайне затруднительно. Согласно данным химического анализа с повышением расхода фосфорной кислоты для растворов одного состава увеличивается количество фосфора в твердой фазе. Эта же тенденция наблюдается и при увеличении концентрации титана в исходном растворе (рис. 6). Такая закономерность может быть обусловлена как присутствием свободной H_3PO_4 в конечных продуктах, так и наличием разных типов функциональных фосфорсодержащих групп.

ЯМР исследования ^{31}P показали, что для всех образцов наблюдается широкий пик в области $-5 \div -40$ ppm, что связано с аморфной природой соединений и обусловлено перекрыванием сигналов от колебаний различных типов фосфатных групп (рис. 7). Математическое моделирование с помощью программы Spinsight позволило провести разло-

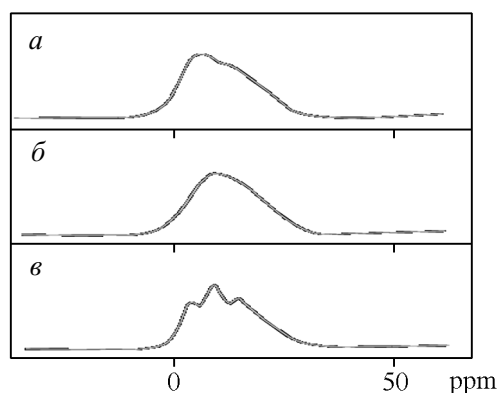


Рис. 7. ^{31}P ЯМР спектры фосфатов титана, выделенных при разном мольном составе исходных растворов $TiO_2:P_2O_5$: а — 1,0; б — 1,5; в — 2,0.

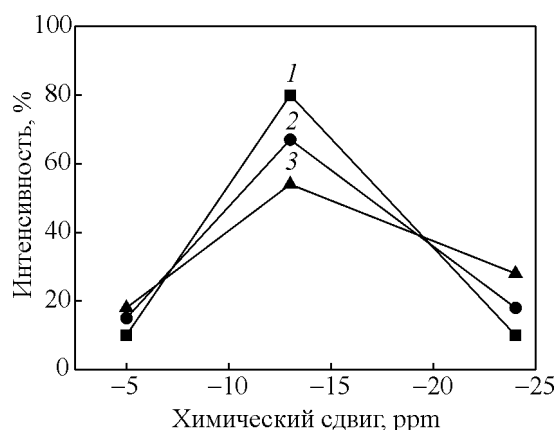


Рис. 8. Результаты анализа моделирования спектров ЯМР полученных для фосфатов титана с разным исходным отношением $\text{TiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$: 1 – 1,0, 2 – 1,5, 3 – 2,0.

жение спектров и выделить 3 пика в области $\approx -5, -13, -24$ ppm. Эти пики соответствуют разному окружению фосфора в конечных продуктах (рис. 8). Отсутствие характеристического отклика при 0 ppm, предполагает, что в образцах нет свободной H_3PO_4 .

Известно, что существует корреляция между химическим сдвигом и степенью связанности фосфора в фосфатных соединениях разной степени кристалличности [29]. По мере увеличения связанности фосфора химический сдвиг наблюдается в области $-5,3$ для $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$; $-9 \div -10,6$ ppm для $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ или HPO_4^{2-} ; $-15 \div -22$ ppm для HPO_4^{2-} и от -19 до $-32,9$ ppm для PO_4^{3-} [30, 31]. Любые незначительные отклонения от этих значений могут быть связаны с разной длиной водородной связи в исследуемых образцах [32].

Согласно полученным результатам для всех образцов наблюдается сигнал в области -5 ppm, который в [33, 34] относят к колебаниям дигидрофосфатных групп в соединениях следующего состава: $\text{TiPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{TiO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4)$. Для исследуемых образцов с увеличением расхода фосфорной кислоты интенсивность этого сигнала усиливается незначительно, и при мольном отношении $\text{TiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5 = 1:2,0$ доля дигидрофосфатных групп в конечных продуктах не превышает 18 %. При этом уменьшается сигнал при -24 ppm, который должен отвечать за колебания PO_4^{3-} групп. ИК спектроскопические исследования не подтвердили наличия в образцах фосфатных групп, колебания которых проявляются при $1100 - 1200 \text{ см}^{-1}$ (рис. 9) [35]. В [36] обнаружена взаимосвязь между химическим сдвигом и структурными параметрами неорганических фосфатных соединений. Смещение химического сдвига к низким значениям магнитного поля обуслов-

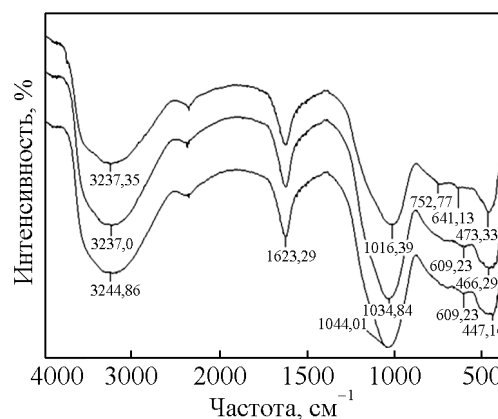


Рис. 9. ИК спектры образцов, полученных при исходном растворе $\text{TiO}_2 - 70 \text{ г/л}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 343 \text{ г/л}$ при соотношении $\text{TiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$: а – 1:1; б – 1:1,5; в – 1:2.

лено уменьшением сильной связи на кислород, то есть увеличением длины связи между титаном и фосфором. Поэтому пики, наблюдаемые при высоких химических отклонениях, могут быть связаны с фосфатами с большим расстоянием $\text{Ti} - \text{P}$. Очевидно, что с повышением кислотности среды часть коротких $\text{Ti} - \text{O}$ связей, относящихся к терминальным $\text{Ti} - \text{OH}$ группам, замещается длинными $\text{P} - \text{O} - \text{Ti}$ связями. И, вероятнее всего, фосфор, регистрируемый при данном химическом сдвиге, относится к HPO_4^{2-} группам. Химический сдвиг при ≈ -13 ppm также относится к HPO_4^{2-} группам, в которых связь между титаном и фосфором осуществляется через $\text{P} - \text{O} - \text{Ti} - \text{OH}$ связь. Данные ИК спектроскопии (рис. 9) показали наличие $\text{Ti} - \text{OH}$ групп в образцах, колебания которых проявляются при $700 - 750 \text{ см}^{-1}$ [37, 38].

Анализ ИК спектров фосфатов титана, выделенных из раствора состава $\text{TiO}_2 - 70 \text{ г/л}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 343 \text{ г/л}$ свидетельствует, что с увеличением расхода P_2O_5 колебания $\text{P} - \text{O} - \text{Ti}$ (1000 см^{-1}) смещаются в коротковолновую область. Чем выше энергия связи между титаном и фосфором, тем больше величина смещения и тем прочнее связь. Колебания функциональных POH групп (470 см^{-1}) смещаются в длинноволновую область, что свидетельствует об ослаблении связи между фосфором и водородом. С повышением расхода фосфорной кислоты основные наблюдаемые тенденции сохраняются, но на спектрах исчезают пики, ответственные за колебания $\text{Ti} - \text{OH}$ связи.

Известно [39], что концентрация TiO_2 в исходном растворе и кислотность среды контролирует стадию депротонации частиц титана(IV) в растворе, поэтому в концентрированных по титану(IV) растворах преобладают мономерные TiO^{2+} формы. В разбавлен-

ных растворах увеличивается количество гидролизных форм $Ti(OH)^{3+}$, $Ti(OH)_2^{2+}$, конденсация которых происходит через образование $-Ti-O-Ti-$ связей. При добавлении фосфорной кислоты в твердой фазе наблюдается несимметричное распределение лигандов. С увеличением расхода фосфорной кислоты идет прогрессивное замещение оксидных (гидроксидных) лигандов $Ti-O-Ti$ ($Ti-OH$) на HPO_4^{2-} группы [40, 41], что проявляется в увеличении количества фосфатных групп, имеющих пик при -24 ppm.

Для подтверждения наличия терминальных $Ti-OH$ групп в синтезированных образцах последние обрабатывали раствором 1 М финилфосфоновой кислоты в течение 1 суток при комнатной температуре. Согласно [42, 43], финилфосфоновая кислота реагирует с титаном намного сильнее, чем фосфорная. В случае присутствия гидроксильных групп они будут быстро замещаться на финилфосфоновые группы. РФА анализ обработанных образцов показал (рис. 10), что при малом расходе фосфорной кислоты интенсивность пика при $2\theta = 6^\circ$, характеризующего фазу финилфосфоната титана, достаточно высока и снижается с увеличением расхода фосфорной кислоты и концентрации титана(IV).

Следовательно, в данных соединениях присутствует гидроксоформа TiP , количество которой зависит от условий синтеза.

Согласно данным [5, 7 – 18, 44, 45], фосфаты титана могут быть слоевой или каркасной структуры. Аморфные или слабокристаллические материалы, как правило, имеют слабо выраженную слоевую структуру. Для подтверждения слоевой структуры фосфатов металлов широко используют метод, основанный на их взаимодействии с аминами, которые способны реагировать с фосфатными группами, вызывая тем самым расширение слоев [46 – 49].

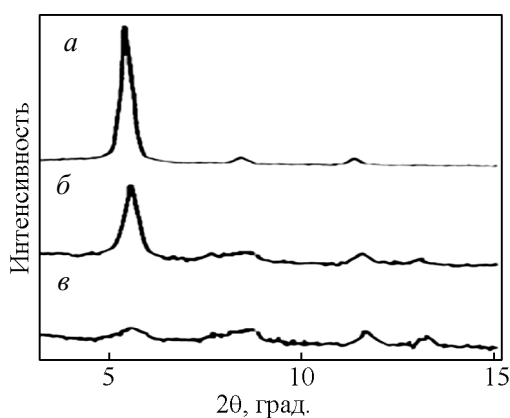


Рис. 10. РФА анализ образцов, полученных из растворов TiO_2 – 70 г/л, H_2SO_4 – 343 г/л при соотношении $TiO_2:P_2O_5$: а – 1:1; б – 1:1,5; в – 1:2.

Для эксперимента использован дипропиламин $C_6H_{13}NH_2$ и дибутиламин $C_8H_{17}NH_2$. Навеску фосфата титана заливали раствором амина из расчета 2 ммоль амина на 1 г образца и оставляли при перемешивании на 3 суток. После промывки водой и сушки при $105^\circ C$ был проведен РФА анализ образцов.

Существенных различий в РФА спектрах образцов фосфата титана, насыщенного дипропил- и дибутиламинами обнаружено не было. Во всех случаях наблюдается широкий размытый пик в области $2\theta = 8 - 12^\circ$, который свидетельствует о расширении межслоевого пространства, а, следовательно, о взаимодействии TiP с аминами. Изменения в структуре соединений регистрировали методом ИК спектроскопии.

Валентные колебания фосфатных групп при 1035 см^{-1} становятся менее разрешенными, в то время как интенсивность деформационных колебаний усиливается. Это свидетельствует о том, что фосфатные группы в образцах, насыщенных аминами, становятся более депротонированы. Депротонация фосфатных групп подтверждается и при анализе ЯМР спектров образцов (табл. 4).

Таблица 4

Данные ЯМР анализа образцов фосфата титана

Образец	Химический сдвиг, ppm
Исходный	-5,0, -13,4, -24,3
после насыщения $C_6H_{13}NH_2$	-0,3, -9,1, -20,2
после насыщения $C_8H_{17}NH_2$	-0,1, -8,3, -19,4

Существует строгая корреляция между смещением химического сдвига для протонированных и депротонированных фосфатных групп [50]. Смещение значений в высокую область магнитного поля подтверждает депротонацию фосфатных групп. H^+ фосфатных групп, расположенных в межслоевом пространстве взаимодействуют с аминами, вызывая расширение слоев [51]. Полученные данные свидетельствуют, что синтезированные фосфаты титана имеют слоевую структуру. Несмотря на то, что слои сформированы нечетко, низкомолекулярные амины способны проникать в межслоевое пространство.

Анализ поверхностных свойств синтезированных фосфатов титана показал (табл. 5), что с увеличением расхода фосфорной кислоты поровая структура образцов становится более однородной, при этом уменьшается удельная поверхность и общий объем пор за счет усиления слоевой структуры соединения и увеличивается средний диаметр пор за счет преобладания крупных мезопор. Доля микропор незначительна для всех изучаемых образцов.

Таблица 5

Поверхностные свойства синтезированных продуктов

Условия синтеза		Удельная поверхность пор, $S_{уд}$, м ² /г	Общий объем пор, $V_{пор}$, см ³ /г	Доля микропор, $V_{микропор}$, см ³ /г	Средний диаметр пор, $D_{ср}$, нм
TiO ₂ :H ₂ SO ₄ , г/л	TiO ₂ :P ₂ O ₅ , моль				
70:343	1:1	81,03	0,6278	0,0024	28,4
70:343	1:1,5	79,83	0,5251	0,0014	30,4
70:343	1:2	75,12	0,5837	0,0020	31,7
85:420	1:1	85,28	0,6937	0,0025	24,4
85:420	1:1,5	84,08	0,6120	0,0025	25,5
85:420	1:2	83,91	0,6727	0,0028	33,7
102:500	1:1	80,1	0,6580	0,0024	24,7
102:500	1:1,5	78,50	0,6136	0,0023	25,7
102:500	1:2	70,23	0,6288	0,0023	32,9

Сорбционная способность синтезированных образцов по отношению к катиону цезия незначительно увеличивается по мере повышения расхода осадителя и исходной концентрации титана(IV) в растворе (табл. 3), при этом емкость по катиону стронция уменьшается за счет упорядочивания слоевой структуры и уменьшения количества транспортных пор. Очевидно, что повышение расхода фосфорной кислоты выше мольного отношения TiO₂:P₂O₅ = 1:1 нерационально, поскольку с одной стороны ведет к появлению стерических затруднений при прохождении крупных катионов, и с другой — сопровождается появлением большого объема кислых стоков, требующих утилизации.

Выводы

Изучено влияние расхода и концентрации фосфорной кислоты на состав и свойства формирующихся фаз. Лучшей сорбционной активностью обладают продукты, полученные с использованием 85 % и 65 % фосфорной кислоты. В этом случае осадки в основном состоят из гидрофосфата титана — Ti(HPO₄)₂·H₂O, поровая система таких продуктов представлена широкими и узкими мезопорами, что способствует поглощению катионов разных размеров без существенных стерических затруднений. При использовании разбавленной кислоты, осадки представлены в основном гидроксоформой гидрофосфата титана Ti(OH)₂(HPO₄)₂·2H₂O. Методом ЯМР установлено, что с увеличением расхода фосфорной кислоты идет прогрессивное замещение оксидных (гидроксидных) лигандов Ti — O — Ti (Ti — OH) на HPO₄²⁻ группы. При этом увеличивается доля гидроксофосфата титана в составе сорбента, что отражается на сорбционной способности конечных продуктов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Ведущей научной школы 487.2014.3

Литература

- Serre C., Taulelle F., Ferey G. Rational design of porous titanophosphates. Chem. Commun., v. 203, p. 2755 – 2765.
- Clearfield A. Role of ion-exchange in solid-state chemistry. Chem.Rev., 1988, v. 88, p. 125 – 148.
- Cheetham A., Ferey G., Loiseau T. Open-framework inorganic materials. Angew. Chem. int. ed., 1999, v. 38, p. 3268 – 3292.
- Bruque S., Aranda M.A.G., Losilla E. R., Olivera-Pastor P., Maireles-Torres P. Synthesis, optimization and crystal structures of layered metal(IV) hydrogen phosphates, α -M(HPO₄)₂·H₂O (M = Ti, Sn, Pb). Inorg. Chem., 1995, v. 34, p. 893 – 899.
- Maheria K., Chudasama U. Synthesis and characterization of a new phases of titanium phosphate and its application in separation of metal ions. Ind.J.Chem.Tech., 2007, v. 14, p. 423 – 426.
- Clearfield A. Inorganic Ion Exchangers: A technology ripe for development. Ind. Eng. Chem. Res., 1995, v. 34, p. 2865 – 2872.
- Ludmany A., Tokor G., Nady L.G. Preparation, qualification and application of titanium phosphate inorganic sorbents. Radiochem. Radioanal. Letter., 1980, v. 45, no. 6, p. 387 – 389.
- Димова Л.М. Неорганические ионообменники Иркутск: Изд-во ИГУ, 2012, 62 с.
- Sun F., Wang R., Jiang H., Zhou W. Synthesis of sodium titanium phosphate at ultra-low temperature. Res.Chem. Intermed., 2013, v. 39, p. 1857 – 1864.
- Nilchi A., Maragheh M.G., Khanchi A., Farajzadeh M.A., Aghaei A.A. Synthesis and ion-exchange properties of crystalline titanium and zirconium phosphates. J. Radioanal. Nuclear Chem., 2004, v. 261, no. 2, p. 393 – 400.
- Локшин Э.П., Иваненко В.И., Удалова И.А., Калинин В.Т. Физико-химическое обоснование использования TiOHPO₄ для очистки жидких ра-

- диоактивных отходов. Радиохимия. 2003, т. 45, № 4, с. 357 – 361.
12. Иваненко В.И., Удалова И.А., Локшин Э.П., Маслобоев В.А. Образование твердых фаз фосфатов титана(IV) в водных растворах. ЖПХ, 1999, т. 72, № 8, с. 1250 – 1255.
13. Егорькова О.В., Орлова А.И., Петьков В.И. Получение и изучение строения комплексных ортофосфатов циркония и щелочных элементов. 2. Циркониевые фосфаты калия и рубидия. Радиохимия. 1996, т. 38, № 6, с. 481 – 483.
14. Шарыгин Л.М., Калягина М.Л., Боровков С.И. Зольгель технология получения сферогранулированного фосфата циркония (IV). ЖПХ, 2005, т. 78, вып. 2, с. 229 – 234.
15. Бортун А.И., Малиновский Г.А., Хайнаков С.А., Беляков В.Н. Амфотерные свойства ионитов на основе фосфатов титана и циркония с малым содержанием фосфора. Укр. Хим. ж., 1990, т. 59, № 1, с. 7 – 10.
16. Стрелко В.В. Новые неорганические иониты и возможности их применения для очистки производственных растворов и промстоков. В сб. Роль химии в охране окружающей среды. Киев: Наукова Думка, 1983, с. 179 – 189.
17. Hogarth, Muir S.S., Whittaker A.K., Costa J.C., Drennan J., Lu G.Q. Proton conductivity mechanism and the stability of sol-gel titanium phosphates. Solid state ionics. 2007, v. 177, p. 3389 – 3394.
18. Clearfield A., Nancollas G.H., Blessing R.H. Ion-exchange and solvent extraction. New York, 1973, 354 p.
19. Llavona R., Suarez M., Garsia J.R., Rodriguez J. Lamellar inorganic ion exchangers. Alkali metal ion exchange on α - and χ -titanium phosphates. Inorg. Chem., 1989, v. 28, p. 2863 – 2868.
20. Ahrlund S., Albertsson J., Oskarsson A., Niclasson A. Inorganic ion exchangers – VII. The sorption of first-row transition metal ions on a zirconium phosphate gel of low crystallinity and a study of the reproducibility of the gel. J. Inorg. Nucl. Chem. 1970, v.32, no. 6, p. 2069 – 2078.
21. Ahrlund S., Bjork N.-O., Blessing R., Hermans R. Inorganic ion exchangers – IX. The sorption of divalent transition metal ions on semi-crystalline zirconium phosphate. J. Inorg. Nucl. Chem., 1974, v. 36, no. 10, p. 2377 – 2383.
22. Behrens E.A., Clearfield A. Titanium silicates, $M_3HTi_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$ ($M = Na^+, K^+$), with three-dimensional tunnel structures for the selective removal of strontium and cesium from wastewater solutions. Microp. Mater., 1997, v. 11, no. 1 – 2, p. 65 – 75.
23. Bortun A.I., Malinovskii G.A., Khainakov S.A., Belyakov V.N. Amphoteric properties of titanium and zirconium phosphates with low phosphorus content. Soviet Progress in Chemistry, 1990, v. 56, p. 6 – 10.
24. Рождественская Л.М., Дзясько Ю.С., Василюк С.Л., Беляков В.Н. Электрохимическое обессоливание разбавленных Cr(VI)-содержащих растворов с использованием неорганического наноструктурированного ионообменника. Сборник научных трудов “Вестник НТУ “ХПИ”: Химия, химическая технология и экология, 2008, № 16, с. 95 – 98.
25. Karaghiosoff K. Encyclopedia of nuclear magnetic resonance. Wiley: New Work, 1996, v. 6, 3612 p.
26. Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Чугунов А.С. Синтез и применение ионообменных материалов на основе фосфата титана. Сорбционные и хроматографические процессы, 2006, т. 6, вып. 6, ч. 2, с. 1006 – 1011.
27. Slade R.C.T., Knowles J.A., Jones D.J., Roziere J. The isomorphous acid salts α -Zr(HPO_4) $_2 \cdot H_2O$, α -Ti(HPO_4) $_2 \cdot H_2O$ and α -Zr($HAsO_4$) $_2 \cdot H_2O$ Comparative thermochemistry and vibrational spectroscopy. Solid State Ionics, 1997, v. 96, no. 1 – 2, p. 9 – 19.
28. Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Охрименко Р.Ф., Чугунов А.С. Изучение состава ионообменных материалов на основе фосфата титана. ЖПХ, 2006, т. 79, вып. 11, с. 1813 – 1817.
29. Lasso P., Schnabel B., Jager C., Sternberg U., Stachel D., Smith D.O. ^{31}P NMR investigations of binary alkaline earth phosphate glasses of ultra phosphate composition. J. Non-Cryst. Solid, 1992, v. 143, p. 265 – 273.
30. Jones D. J., Aptel G., Brandhorst M., Jacquin M., Jimenez-Jimenez J., et al. High surface area mesoporous titanium phosphate: synthesis and surface acidity determination. J. Mater. Chem., 2000, no. 10, p. 1957 – 1963.
31. Takahashi H., Takao O., Hosoe M. Characterization of semicrystalline titanium(IV) phosphates and their selectivity of cations and lithium isotopes. J. Mater. Chem., 2002, no. 12, p. 2513 – 2518.
32. Schmutz C., Barbois P., Ribot F., Taulelle F., Verdager M., Fernandez-Lorenzo C. EXAFS, Raman and ^{31}P NMR study of amorphous titanium phosphates. J. Non-Cryst. Solid, 1994, v. 170, p. 250 – 262.
33. Christensen A.N., Andersen E.G., Andersen I.G., Albery G. et al. X-ray powder diffraction study of layer compounds. The crystal structure of α -Ti(HPO_4) $_2 \cdot H_2O$ and a proposed structure for χ -Ti(H_2PO_4)(PO_4) $\cdot H_2O$. Acta Chem. Scand., 1990, v. 44, p. 865 – 872.
34. Li Y.J., Wittingham D.J. Hydrothermal synthesis of new metastable phases: preparation and intercalation of a new layered titanium phosphate. Solid State Ionics, 1993, v. 63 – 65, p. 391 – 395.
35. Crennell S.J., Owen J.J., Grey C.P., Cheetham A.K., et al. Isomorphous substitution in non-linear optical $KTiOPO_4$. Powder diffraction and magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of $(K_{1/2}, Na_{1/2})TiOPO_4$ and $(Rb_{1/2}, Na_{1/2})TiOPO_4$. J. Mater. Chem., 1991, v. 1, no. 1, p. 113 – 119.
36. Cheetham A.K., Clayden N.J., Dobson C.M., Jakeman R.J.B. Correlations between ^{31}P N.M.R. chemical shifts and structural parameters in crystalline inorganic phosphates. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, p. 195 – 197.
37. Sakka S., Miyaji F., Fukumi K. Study on the structure of $K_2O \cdot 2 TiO_2$ glass by X-ray radial distribution analyses. J. Non-Cryst. Solids, 1989, v. 101, no. 2 – 3, p. 171 – 177.
38. Черноуков Н.Г., Коршунов И.А., Жук М.И. О гидроксопроизводных титана состава $Ti(OH)PO_4$ и $Ti(OH)AsO_4$. Ж. Неорг. Химии, 1982, т. 27, вып. 12, с. 3049 – 3052.
39. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия подгруппы титана. Сульфаты и их растворы. Л.: Наука, 1980, 175 с.

40. Bortun A.I., Khainakov S.A., Bortun L.N., Poojary D.M. et al. Synthesis and characterization of two novel fibrous titanium phosphate $Ti_2O(PO_4)_2 \cdot 2 H_2O$. Chem. Mater., 1997, v. 9, no. 8, p. 1805 – 1811.
41. Долматов Ю.Д., Булавина З.Н. К исследованию структуры ионообменного фосфата титана(IV). ЖПХ, 1974, № 7, с. 1498 – 1503.
42. Bortun A., Strelko V.V., Jaimez E., Garcia J.R., Rodriguez J. Synthesis of semicrystalline materials by organic compound intercalation into amorphous titanium phosphate. Chem. Mater., 1995, v. 7, no. 2, p. 249 – 251.
43. Alberti G., Vivani R., Biswas R. K., Murcia-Mascaros S. Preparation and some properties of γ -zirconium phosphate benzenephosphonate. React. Polym., 1993, v. 19, no. 1 – 2, p. 1 – 12.
44. Bortun A., Khainakov S.A., Bortun L., Poojary M. Synthesis and characterization of two novel fibrous titanium phosphates $Ti_2O(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Chem.Mater., 1997, no. 9, p. 1805 – 1811.
45. Clearfield A., Kullberg L., Oskarsson A. J. On the mechanism of ion exchange in crystalline zirconium phosphates. XI. The variation in unit cell dimensions and sodium ion/hydrogen ion exchange behavior in highly crystalline α -zirconium phosphates. Phys. Chem., 1974, v. 78, no. 12, p. 1150 – 1153.
46. Maslova M.V., Rusanova-Naydenova D., Naydenov V., Antzutkin O.N., Gerasimova L.G. Extended study on the synthesis of amorphous titanium phosphates with tailored sorption properties. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012, v. 358, p. 2943 – 2950.
47. MacLachlan D.J., Morgan K.R. ^{31}P Solid-state NMR studies of the structure and amine-intercalated α -zirconium phosphate. Titration of α -zirconium phosphate with n-propylamine and n-butylamine. J.Phys. Chem., 1992, v. 96, p. 3458 – 3464.
48. Yamanaka S., Horibe Y., Tanaka M. Uptake of pyridine and n-butylamine by crystalline zirconium phosphate J.Inorg. Nucl. Chem., 1976, v. 38, no. 2, p. 323 – 326.
49. Menendez A., Barcena M., Jaimez E., Garcia J.R., Rodriguez J. Intercalation of n-akylamines by χ -titanium phosphate. Synthesis of new materials by thermal treatment of the intercalation compounds. Chem. Mater., 1993, v. 5, no. 8, p. 1078 – 1084.
50. MacLachlan D.J., Morgan K.R. ^{31}P Solid-state NMR studies of the structure and amine-intercalated α -zirconium phosphate with excess amine. J.Phys. Chem., 1990, v. 94, p. 7656 – 7661.
51. Maslova M.V., Rusanova D., Antzutkin O., Gerasimova L.G. Synthesis, characterization and sorption properties of amorphous titanium phosphate and silica-modified titanium phosphates. Inorganic chemistry, 2008, v. 47, no. 23, p. 11351 – 11360.
3. Cheetham A., Ferey G., Loiseau T. Open-framework inorganic materials. Angew. Chem. int. ed., 1999, vol. 38, pp. 3268 – 3292.
4. Bruque S., Aranda M.A.G., Losilla E.R., Olivera-Pastor P., Maireles-Torres P. Synthesis, optimization and crystal structures of layered metal (IV) hydrogen phosphates, α -M(HPO_4) $_2$ -H $_2$ O (M = Ti, Sn, Pb). Inorg. Chem., 1995, vol. 34, pp. 893 – 899.
5. Maheria K., Chudasama U. Synthesis and characterization of a new phases of titanium phosphate and its application in separation of metal ions. Ind. J. Chem. Tech., 2007, vol. 14, pp. 423 – 426.
6. Clearfield A. Inorganic Ion Exchangers: A technology ripe for development. Ind. Eng. Chem. Res., 1995, vol. 34, pp. 2865 – 2872.
7. Ludmany A., Tokor G., Nady L.G. Preparation, qualification and application of titanium phosphate inorganic sorbents. Radiochem. Radioanal. Letter., 1980, vol. 45, no. 6, pp. 387 – 389.
8. Dimova L.M. *Neorganicheskiye ionoobmenniki* [Inorganic ion exchangers]. Irkutsk, Russia, ISU Publ., 2012, 62 p.
9. Sun F., Wang R., Jiang H., Zhou W. Synthesis of sodium titanium phosphate at ultra-low temperature. Res. Chem. Intermed., 2013, vol. 39, pp. 1857 – 1864.
10. Nilchi A., Maragheh M.G., Khanchi A., Farajzadeh M.A., Aghaei A.A. Synthesis and ion-exchange properties of crystalline titanium and zirconium phosphates. J. Radioanal. Nuclear Chem., 2004, vol. 261, no. 2, pp. 393 – 400.
11. Lokshin E.P., Ivanenko V.I., Udalova I.A., Kalinnikov V.T. Fiziko-khimicheskoye obosnovaniye ispolzovaniya $TiOHPO_4$ dlya ochistki zhidkikh radioaktivnykh otkhodov [Physico-chemical justification for $TiOHPO_4$ use for liquid radioactive waste cleaning]. *Radiokhimiya — Radiochemistry*, 2003, vol. 45, no. 4, pp. 357 – 361.
12. Ivanenko V.I., Udalova I.A., Lokshin E.P., Masloboev V.A. Obrazovaniye tverdykh faz fosfatov titana(IV) v vodnykh rastvorakh. [Formation of titanium (IV) phosphates solid phases in water solutions]. *ZhPKh — Russian journal of applied chemistry*, 1999, vol. 72, no. 8, pp. 1250 – 1255.
13. Egorkova O.V., Orlova A.I., Petkov V.I. Polucheniye i izucheniye stroyeniya kompleksnykh ortofosfatov tsirkoniya i shchelochnykh elementov. 2. Tsirkoniyevye fosfaty kaliya i rubidiya [Preparation and study of complex zirconium orthophosphate and alkaline elements structure. 2. Zirconium phosphate, potassium and rubidium]. *Radiokhimiya — Radiochemistry*, 1996, vol. 38, no. 6, pp. 481 – 483.
14. Sharygin L.M., Kalyagina M.L., Borovkov S.I. Zol-gel tekhnologiya polucheniya sferogranulirovannogo fosfata tsirkoniya (IV) [Sol-gel technology for production of spherical zirconium phosphate (IV)]. *ZhPKh — Russian journal of applied chemistry*, 2005, vol. 78, iss. 2, pp. 229 – 234.
15. Bortun A.I., Malinovsky G.A., Khaynakov S.A., Belyakov V.N. Amfoternyye svoystva ionitov na osnove fosfatov titana i tsirkoniya s malym soderzhaniyem fosfora [Amphoteric properties of ion exchangers based on

References

1. Serre C., Taulelle F., Ferey G. Rational design of porous titanophosphates. Chem. Commun., v. 203, pp. 2755 – 2765.
2. Clearfield A. Role of ion-exchange in solid-state chemistry. Chem. Rev., 1988, vol. 88, pp. 125 – 148.

- titanium and zirconium phosphate with low phosphorus content]. *Ukrainsky khimichesky zhurnal — Ukrainian chemistry journal*, 1990, vol. 59, no. 1, pp. 7 – 10.
16. Strelko V.V. *Novye neorganicheskiye ionity i vozmozhnosti ikh primeneniya dlya ochistki proizvodstvennykh rastvorov i promstokov. V sb. Rol khimii v okhrane okruzhayushchey sredy*. [New inorganic ion exchangers and possibilities of their use for treatment of industrial fluids and wastes]. In book — The role of chemistry in environmental protection. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1983, pp. 179 – 189.
 17. Hogarth, Muir S.S., Whittaker A.K., Costa J.C., Drennan J., Lu G.Q. Proton conductivity mechanism and the stability of sol-gel titanium phosphates. *Solid state ionics*, 2007, vol. 177, pp. 3389 – 3394.
 18. Clearfield A., Nancollas G.H., Blessing R.H. Ion-exchange and solvent extraction. New York, 1973, 354 p.
 19. Llavona R., Suarez M., Garsia J.R., Rodriguez J. Lamellar inorganic ion exchangers. Alkali metal ion exchange on α - and χ -titanium phosphates. *Inorg. Chem.*, 1989, vol. 28, pp. 2863 – 2868.
 20. Ahrlund, S.; Albertsson, J.; Oskarsson A.; Niclasson, A. Inorganic ion exchangers – VII. The sorption of first-row transition metal ions on a zirconium phosphate gel of low crystallinity and a study of the reproducibility of the gel. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970, vol. 32, no. 6, pp. 2069 – 2078.
 21. Ahrlund S., Bjork N.-O., Blessing R., Hermans R. Inorganic ion exchangers – IX. The sorption of divalent transition metal ions on semi-crystalline zirconium phosphate. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1974, vol. 36, no. 10, pp. 2377 – 2383.
 22. Behrens E.A., Clearfield A. Titanium silicates, $M_3HTi_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$ ($M = Na^+, K^+$), with three-dimensional tunnel structures for the selective removal of strontium and cesium from wastewater solutions. *Microp. Mater.*, 1997, vol. 11, no. 1 – 2, pp. 65 – 75.
 23. Bortun A.I., Malinovskii G.A., Khainakov S.A., Belyakov V.N. Amphoteric properties of titanium and zirconium phosphates with low phosphorus content. *Soviet Progress in Chemistry*. 1990, vol. 56, pp. 6 – 10.
 24. Rozhdestvenskaya L.M., Dzyasko Yu.S., Vasilyuk S.L., Belyakov V.N. *Elektrokhimicheskoye obessolivaniye razbavlennykh Cr(VI)-soderzhashchikh rastvorov s ispolzovaniyem neorganicheskogo nanostrukturirovannogo ionoobmennika* [Electrochemical desalination of diluted Cr(VI)-containing solution using inorganic nano-structured ion exchanger]. *Vestnik NTU KhPI: Khimiya, khimicheskaya tekhnologiya i ekologiya — Bulletin of Kharkiv Polytechnic Institute: Chemistry, chemical technology and ecology*, 2008, no. 16, pp. 95 – 98.
 25. Karaghiosoff K. *Encyclopedia of nuclear magnetic resonance*, Wiley, New York, 1996, v. 6, 3612 p.
 26. Maslova M.V., Gerasimova L.G., Chugunov A.S. Sintez i primeneniye ionoobmennyykh materialov na osnove fosfata titana. Sorbtionnye i khromatograficheskiye protsessy [Synthesis and use of ion exchange materials based on titanium phosphate. Sorption and chromatographic processes]. 2006, vol. 6, no. 6, part 2, p. 1006 – 1011.
 27. Slade R.C.T., Knowles J.A., Jones D.J., Roziere J. The isomorphous acid salts α -Zr(HPO₄)₂·H₂O, α -Ti(HPO₄)₂·H₂O and α -Zr(HAsO₄)₂·H₂O Comparative thermochemistry and vibrational spectroscopy. *Solid State Ionics*, 1997, vol. 96, no. 1 – 2, pp. 9 – 19.
 28. Maslova M.V., Gerasimova L.G., Okhrimenko R.F., Chugunov A.S. Izucheniye sostava ionoobmennyykh materialov na osnove fosfata titana [Study of ion-exchange materials on titanium phosphate base]. *ZhPKh — Russian journal of applied chemistry*, 2006, vol.79, iss. 11, pp. 1813 – 1817.
 29. Lusso P., Schnabel B., Jager C., Sternberg U., Stachel D., Smith D.O. ³¹P NMR investigations of binary alkaline earth phosphate glasses of ultra phosphate composition *J. Non-Cryst. Solid*, 1992, vol. 143, pp. 265 – 273.
 30. Jones D. J., Aptel G., Brandhorst M., Jacquin M., Jimenez-Jimenez J., et al. High surface area mesoporous titanium phosphate: synthesis and surface acidity determination. *J. Mater. Chem.*, 2000, no. 10, pp. 1957 – 1963.
 31. Takahashi H., Takao O., Hosoe M. Characterization of semicrystalline titanium(IV) phosphates and their selectivity of cations and lithium isotopes. *J. Mater. Chem.*, 2002, no. 12, pp. 2513 – 2518.
 32. Schmutz C., Barboux P., Ribot F., Taulelle F., Verdager M., Fernandez-Lorenzo C. EXAFS, Raman and ³¹P NMR study of amorphous titanium phosphates. *J. Non-Cryst. Solid*, 1994, vol. 170, pp. 250 – 262.
 33. Christensen A.N., Andersen E.G., Andersen I.G., Albery G. et al. X-ray powder diffraction study of layer compounds. The crystal structure of α -Ti(HPO₄)₂·H₂O and a proposed structure for α -Ti(H₂PO₄)(PO₄)·H₂O. *Acta Chem. Scand.*, 1990, vol. 44, pp. 865 – 872.
 34. Li Y.J., Wittingham D.J. Hydrothermal synthesis of new metastable phases: preparation and intercalation of a new layered titanium phosphate. *Solid State Ionics*, 1993, vol. 63 – 65, pp. 391 – 395.
 35. Crennell S.J., Owen J.J., Grey C.P., Cheetham A.K., et al. Isomorphous substitution in non-linear optical KTiOPO₄. Powder diffraction and magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of (K_{1/2},Na_{1/2})TiOPO₄ and (Rb_{1/2},Na_{1/2})TiOPO₄. *J. Mater. Chem.*, 1991, vol. 1, no. 1, pp. 113 – 119.
 36. Cheetham A.K., Clayden N.J., Dobson C.M., Jakeman R.J.B. Correlations between ³¹P N.M.R. Chemical shifts and structural parameters in crystalline inorganic phosphates. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, pp. 195 – 197.
 37. Sakka S., Miyaji F., Fukumi K. Study on the structure of K₂O·2TiO₂ glass by X-ray radial distribution analyses. *J. Non-Cryst. Solids*, 1989, vol. 101, no. 2 – 3, pp. 171 – 177.
 38. Chernorukov N.G., Korshunov I.A., Zhuk M.I. O gidroksoproizvodnykh titana sostava Ti(OH)PO₄ i Ti(OH)AsO₄ [On hydro-oxy derivatives of titanium with Ti(OH)PO₄ and Ti(OH)AsO₄ compositions]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii — Russian journal of inorganic chemistry*, 1982, vol. 27, iss. 12, pp. 3049 – 3052.
 39. Godneva M.M., Motov D.L. *Khimiya podgruppy titana. Sulfaty i ikh rastvory* [Chemicals of titanium subgroup. Sulphates and their solutions]. Leningrad, Nauka Publ., 1980, 175 p.
 40. Bortun A.I., Khainakov S.A., Bortun L.N., Poojary D.M. et al. Synthesis and characterization of two novel fibrous

- titanium phosphate $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Chem. Mater., 1997, vol. 9, no. 8, pp. 1805 – 1811.
41. Dolmatov Yu.D., Bulavina Z.N. K issledovaniyu struktury ionoobmennogo fosfata titana (IV) [On study of ion-exchange titanium (IV) phosphate structure]. Zhurnal neorganicheskoi khimii — Russian journal of inorganic chemistry, 1974, no. 7, pp. 1498 – 1503.
42. Bortun A., Strelko V.V., Jaimez E., Garcia J.R., Rodriguez J. Synthesis of semicrystalline materials by organic compound intercalation into amorphous titanium phosphate. Chem. Mater., 1995, vol. 7, no. 2, pp. 249 – 251.
43. Alberti G., Vivani R., Biswas R. K., Murcia-Mascaros S. Preparation and some properties of γ -zirconium phosphate benzenephosphonate. React. Polym., 1993, vol. 19, no. 1 – 2, pp. 1 – 12.
44. Bortun A., Khainakov S.A., Bortun L., Poojary M. Synthesis and characterization of two novel fibrous titanium phosphates $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Chem. Mater., 1997, no. 9, pp. 1805 – 1811.
45. Clearfield A., Kullberg L., Oskarsson A. J. On the mechanism of ion exchange in crystalline zirconium phosphates. XI. The variation in unit cell dimensions and sodium ion/hydrogen ion exchange behavior in highly crystalline α -zirconium phosphates. Phys. Chem., 1974, vol. 78, no. 12, pp. 1150 – 1153.
46. Maslova M.V., Rusanova-Naydenova D., Naydenov V., Antzutkin O.N., Gerasimova L.G. Extended study on the synthesis of amorphous titanium phosphates with tailored sorption properties. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012, vol. 358, pp. 2943 – 2950.
47. MacLachlan D.J., Morgan K.R. ^{31}P Solid-state NMR studies of the structure and amine-intercalated α -zirconium phosphate. Titration of α -zirconium phosphate with n-propylamine and n-butylamine. J. Phys. Chem., 1992, vol. 96, pp. 3458 – 3464.
48. Yamanaka S., Horibe Y., Tanaka M. Uptake of pyridine and n-butylamine by crystalline zirconium phosphate. J. Inorg. Nucl. Chem., 1976, vol. 38, no. 2, pp. 323 – 326.
49. Menendez A., Barcena M., Jaimez E., Garcia J. R., Rodriguez J. Intercalation of n-alkylamines by β -titanium phosphate. Synthesis of new materials by thermal treatment of the intercalation compounds. Chem. Mater., 1993, vol. 5, no. 8, pp. 1078 – 1084.
50. MacLachlan D.J., Morgan K.R. ^{31}P Solid-state NMR studies of the structure and amine-intercalated α -zirconium phosphate with excess amine. J. Phys. Chem., 1990, vol. 94, pp. 7656 – 7661.
51. Maslova M.V., Rusanova D., Antzutkin O., Gerasimova L.G. Synthesis, characterization and sorption properties of amorphous titanium phosphate and silica-modified titanium phosphates. Inorganic chemistry, 2008, vol. 47, no. 23, pp. 11351 – 11360.

Статья поступила в редакцию 27.02.2015 г.

Маслова Марина Валентиновна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, д. 26а), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области синтеза сорбционных материалов. E-mail: maslova@chemy.kolasc.net.ru.

Герасимова Лидия Георгиевна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, д. 26а), доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области переработки титаносодержащего сырья. E-mail: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru.

Effect of synthesis conditions on the structure and properties of the titanium phosphate

M. V. Maslova, L. G. Gerasimova

The effect of consumption and concentration of phosphoric acid on chemical composition and sorption properties of the final materials is studied in detail. It is shown that the products obtained using 85 % and 65 % phosphoric acid have the sorption affinity. The precipitates mainly consist of titanium hydrophosphate — $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The porous system this material is represented by the wide and narrow mesopores which provide uptake the different sizes cations without significant steric hindrance. Using dilute acid lead to forming titanium hydroxophosphate — $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. ^{31}P NMR analysis shows a progressive substitution of oxide (hydroxide) ligands $\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti}$ ($\text{Ti} - \text{OH}$) by HPO_4^{2-} ligands when consumption of phosphoric acid is increased follow by increasing the sorption affinity of the final products.

Key words: titanium phosphate, adsorption affinity, surface properties.

Maslova Marina — *I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences (184209, Murmansk region, Apatity, "Academic town", 26a), PhD, senior researcher, expert in the field of synthesis of sorption materials, E-mail: maslova@chemy.kolasc.net.ru.*

Gerasimova Lidia — *I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences (184209, Murmansk region, Apatity, "Academic town", 26a), professor, leading researcher, expert in the processing of titanium-containing raw materials, e-mail: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru.*