

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: АНАЛИЗ СОСТАВА, МОРФОЛОГИИ, ИК И ЯМР СПЕКТРОВ

© 2025 г. П. С. Гордиенко¹, Е. И. Войт¹, С. Б. Ярусова^{1,2,*}, Е. А. Нехлюдова^{1,2},
А. Б. Слободюк¹, В. Г. Курявый¹, В. А. Машенко¹, Н. В. Полякова¹

¹ Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Владивосток, 690022 Россия

² Владивостокский государственный университет,
Владивосток, 690014 Россия
*e-mail: yarusova_10@mail.ru

Поступило в редакцию 25 апреля 2025 г.

После доработки 24 июня 2025 г.

Принято к печати 14 июля 2025 г.

В работе представлены данные по синтезу наноструктурированных алюмосиликатов (цеолитов) натриевой и калиевой форм с мольным соотношением $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{--}10$ из водных растворов при температуре не выше 95°C. Приведены результаты исследований элементного состава, морфологии наночастиц, удельной поверхности полученных рентгеноаморфных алюмосиликатов, получены и проанализированы инфракрасные спектры и спектры ядерного магнитного резонанса.

Ключевые слова: наноструктурированный алюмосиликат, цеолит, морфология, ИК спектроскопия, спектроскопия ЯМР

DOI: 10.31857/S0044460X25070098, **EDN:** SPYSHP

ВВЕДЕНИЕ

Природные цеолиты являются широко распространенными минералами, для которых характерен изоморфизм, связанный с замещением атомов кремния в тетраэдрической координации с кислородом SiO_4^{4-} в большинстве случаев на алюминий Al^{3+} . В организации структуры цеолитов с различным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ основная роль принадлежит тетраэдрическим анионам, связанным через кислородные мостики в цепи, ленты, кольца, плоскости. Зачастую связанные через кислородные мостики основные тетраэдрические элементы структуры цеолитов способны образовывать 4-, 6-, 8-, 10- или 12-членные кольца. При этом в структуре формируются наноразмерные полости с входными кис-

лородными «окнами» различных размеров, через которые в полости могут входить как катионы, так и нейтральные молекулы соответствующих размеров. Следует отметить, что катионы щелочных или щелочноземельных металлов в структуре цеолитов, компенсирующие дополнительный отрицательный заряд аниона, образованный вследствие замещения иона кремния в тетраэдре алюминием, играют значительную роль в формировании структуры цеолитов. В зависимости от природы катиона (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} и др.), их ионных радиусов, координационного числа по кислороду изменяется локальное расположение тетраэдров, каталитические, сорбционные и физические свойства. В состав синтетических цеолитов могут входить как молекулы воды, так и другие молекулы (это определяется условиями

синтеза), которые могут быть удалены при определенных температурах обжига без нарушения исходной структуры [1–4].

Многие свойства цеолитов как солей слабых полиалюмокремниевых кислот связаны с возможностью катионного обмена при их обработке в водных растворах солей более сильных кислот. Этот механизм определяет сорбционные свойства цеолитов по отношению ко многим катионам, присутствующим в растворах. Наличие в структуре цеолитов наноразмерных «окон» используется для разделения (абсорбции) газов, молекул некоторых растворимых органических веществ и в катализе. Цеолиты нашли широкое применение в качестве адсорбентов тяжелых металлов, долгоживущих радионуклидов, при очистке газов от паров воды, аммиака, сернистого газа, сероводорода, углекислого газа, меркаптанов, при осушке полярных и неполярных растворителей, при очистке природного газа, ионообменных материалов и моющих добавок, особенно в нефтепереработке и нефтехимии [5–13].

Синтетические цеолиты используются чаще, чем природные цеолиты, благодаря их более высокой чистоте и неизменно однородному размеру частиц, чем обусловлен ежегодный темп роста рынка синтетических цеолитов на 4.2% [14].

Для исследователей остается актуальным вопрос определения взаимосвязи условий синтеза, состава, структуры, морфологии и свойств алюмосиликатов. На формирование цеолита определенного типа, его размер, морфологию частиц, плотность оказывают влияние многие параметры: соотношение Si/Al, соотношение твердой и жидкой фаз, щелочность, время, температура кристаллизации и др. Выбор щелочного металла также может повлиять на процесс кристаллизации и размер пор синтезированных цеолитов [15–17]. При этом, как правило, рассматриваются ряды природных минералов или синтетических материалов с заданным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ является ключевым параметром, определяющим кислотно-основные, структурные, текстурные и, например, каталитические свойства аморфных кристаллических (микро- и мезопористых) алюмосиликатов [18–20].

Известны высокотемпературные [21] и автоклавные методы синтеза синтетических цеолитов [22, 23]. Так, в работе [24] синтезированы алюмоси-

ликаты калия при различных мольных соотношениях K/(Al+Si) и Al/Si с последующим исследованием их каталитической активности при газификации нефтяного кокса. Исходные компоненты (KOH , Al_2O_3 и SiO_2) подвергали двухступенчатому нагреву до 900°C , затем до 1100°C . После полного расплавления образцы закаливали, охлаждали, сушили, измельчали и промывали. В исследовании [25] для получения катализаторов на основе цеолитов Cu-SSZ-13 с соотношением Si/Al 5, 10 и 20, использован простой и недорогой метод интерцеолитной конверсии. Исходный цеолит SSZ-13 с различным соотношением Si/Al получали конверсией цеолита Y ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$) в условиях его гидротермальной обработки при 150°C в течение 2 сут. Предварительно к цеолиту Y добавляли раствор гидроксида калия определенной концентрации, золь кремнезема JN-40 и небольшое количество N,N,N-триметил-1-адамантиламмония гидроксида.

Актуальным направлением остается поиск низкотемпературных (до 100°C) методов получения материалов с заданными функциональными свойствами, в том числе и с высокими сорбционными свойствами. Методы низкотемпературного химического синтеза привлекают значительное внимание как методы повышения энергоэффективности по сравнению с высокотемпературными твердофазными и гидротермальными методами [26].

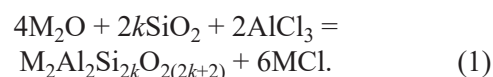
Ранее авторами [27–29] представлены сорбционные характеристики наноструктурированных алюмосиликатов калия и натрия с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ состава $\text{M}_2\text{Al}_2\text{Si}_x\text{O}_{2(x+4)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{M} = \text{K}^+, \text{Na}^+$; $x = 2\text{--}10$), а также их модифицированных форм. Показано, что получаемые из водных многокомпонентных систем соединения указанного состава характеризуются высокими значениями сорбционной емкости по отношению к ионам Cs^+ . Необходимо было обобщить и систематизировать исследования по закономерностям формирования полученных рентгеноаморфных алюмосиликатов в зависимости от соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, включая исследование фазового, элементного состава, морфологии наночастиц, определение удельной поверхности и анализ ИК и ЯМР спектров. Целью настоящей работы является исследование закономерностей формирования аморфных наноструктурированных алюмосиликатов с заданным соотношением компонентов $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

состава $M_2Al_2Si_xO_{2(x+4)} \cdot nH_2O$ (где $M = K^+, Na^+$; $x = 2-10$) с применением физико-химических методов (ИК, ЯМР ^{27}Al , ^{23}Na , ^{29}S спектроскопия, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образцы алюмосиликатного состава $M_2Al_2Si_{2k}O_{2(2k+2)} \cdot nH_2O$ (где $M = K, Na$; $k = 1, 2, 3, 4, 5$) с заданным соотношением компонентов $SiO_2:Al_2O_3 = 2-10$ синтезировали путем растворения кремнезема в гидроксиде натрия (или калия) с получением жидкого стекла с заданным силикатным модулем $M_{ж} = SiO_2/M_2O$ (где M – щелочной металл) с последующим смешением раствора жидкого стекла с раствором хлорида алюминия. Под силикатным модулем подразумевается мольное соотношение окислов $SiO_2/Na_2O(K_2O)$. Соотношения компонентов рассчитывали таким образом, чтобы получать алюмосиликаты с заданным значением $k = SiO_2/Al_2O_3$ и конечным значением pH раствора, равным 7 [30]. Выбранные условия выполняются, если приготовленный раствор жидкого стекла имеет модуль $M_{ж} = 1/2k$,

а компоненты взяты согласно стехиометрическим коэффициентам уравнения (1):



Следует отметить, что при $M_{ж} > 1/2k$ получение из растворов жидкого стекла алюмосиликата с заданным отношением k без изменения модуля жидкого стекла не представляется возможным, а синтез алюмосиликатов с меньшим модулем $M_{ж} < 1/2k$ всегда приводит к избытку гидроксида щелочного металла в растворе.

Элементный состав, удельная поверхность синтезированных образцов и содержание в них кристаллизационной воды приведены в табл. 1. Полученные образцы представляют собой мелкодисперсные порошки с развитой поверхностью, состоящие из плотноупакованных наночастиц размером 15–35 нм, сросшихся в агломераты размером не более 100 нм (рис. 1). Принципиальных различий в морфологии образцов цеолитов калиевой и натриевой форм не

Таблица 1. Состав, удельная поверхность алюмосиликатов.

Формула	$H_2O_{\text{крист}}$, моль	Элементный состав, мас%				Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$, м ² /г
		K	Na	Si	Al	
KAlSiO ₄	0.94	27.2	–	37.7	35.1	165.2
KAlSi _{1.5} O ₅	1.2	23.1	–	47.2	29.6	185.8
KAlSi ₂ O ₆	1.1	27.7	–	48.4	25.4	233.3
KAlSi _{2.5} O ₇	1.4	20.7	–	57.1	22.1	321.3
KAlSi ₃ O ₈	1.6	20.9	–	60.0	19.1	266.1
KAlSi _{3.5} O ₉	1.35	17.9	–	64.1	18.1	145.5
KAlSi ₄ O ₁₀	1.9	20.6	–	63.7	15.7	292.8
KAlSi _{4.5} O ₁₁	2.3	14.1	–	70.8	14.9	128.5
KAlSi ₅ O ₁₂	2.5	15.5	–	69.2	10.2	279.5
NaAlSiO ₄	1.5	–	18.7	42.1	39.0	101.4
NaAlSi _{1.5} O ₅	2.0	–	15.7	49.7	31.5	119.7
NaAlSi ₂ O ₆	1.9	–	13.3	56.8	29.8	167.6
NaAlSi _{2.5} O ₇	3.3	–	13.9	59.7	26.3	194.2
NaAlSi ₃ O ₈	2.3	–	13.7	63.5	22.6	180.7
NaAlSi _{3.5} O ₉	2.8	–	12.7	66.7	20.5	255.7
NaAlSi ₄ O ₁₀	2.9	–	9.5	70.9	19.5	248.2
NaAlSi _{4.5} O ₁₁	3.8	–	9.7	73.2	17.1	265.7
NaAlSi ₅ O ₁₂	3.5	–	6.9	77.0	16.1	302.2

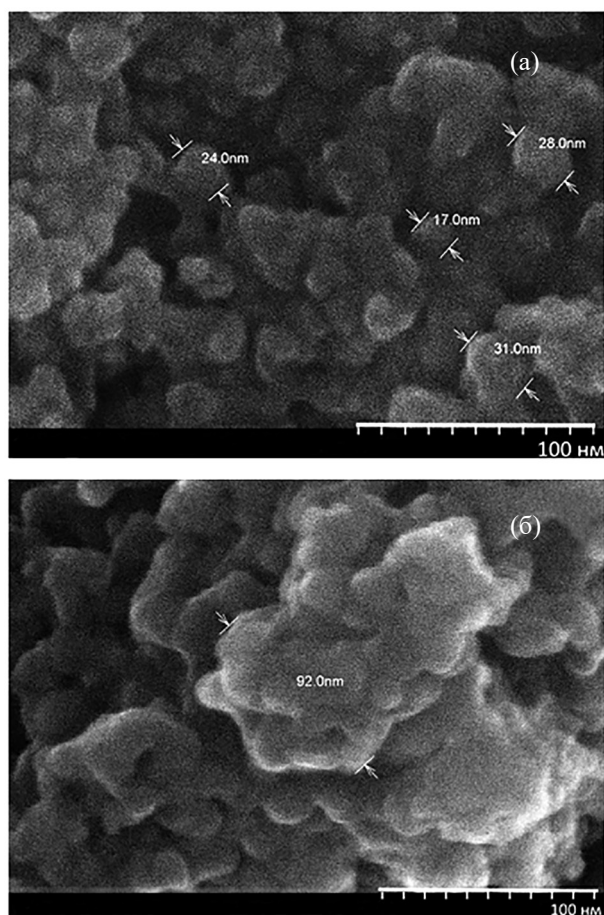


Рис. 1. СЭМ-Изображения микрочастиц алюмосиликатов с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 5: (а) – алюмосиликат калия; (б) – алюмосиликат натрия.

установлено. В натриевом ряду исследуемых алюмосиликатов наблюдается увеличение удельной поверхности с увеличением отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (приблизительно в 3 раза). Для калиевого ряда наблюдается тенденция к увеличению удельной поверхности до $300 \text{ м}^2/\text{г}$.

На рентгенограммах образцов алюмосиликатов с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 2–10, наблюдаются широкие максимумы в диапазоне малых углов 2Θ (рис. 2). Отсутствие четких брэгговских пиков подтверждает рентгеноаморфность образцов, что определяется их низкой степенью кристаллизации и наноразмерностью кристаллитов. Установлено, что с ростом соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равного 2, 4, 6, 8, 10, последовательно увеличиваются расстояния между образовавшимися наночастицами, что

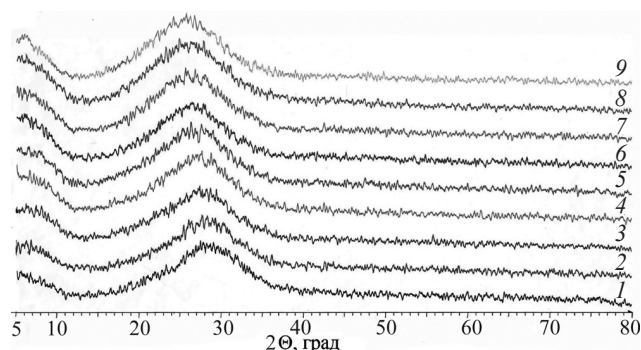


Рис. 2. Дифрактограммы алюмосиликатов натрия с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 1 – 2, 2 – 3, 3 – 4, 4 – 5, 5 – 6, 6 – 7, 7 – 8, 8 – 9, 9 – 10.

видно из приведенных на рис. 2 рентгенограммах по смещению рентгеноаморфного гало в сторону малых углов. Аналогичная закономерность была установлена и описана авторами [31], при анализе рентгенограмм гелей алюмосиликатов натрия с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 2 до 6, полученных из водных растворов силиката натрия и нитрата алюминия при $2\text{--}20^\circ\text{C}$, где наблюдался сдвиг рентгеноаморфного гало в сторону меньших значений 2Θ с увеличением соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. С увеличением содержания силикатных тетраэдров увеличивается смещение асимметричных валентных колебаний $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ в высокочастотную область (рис. 3).

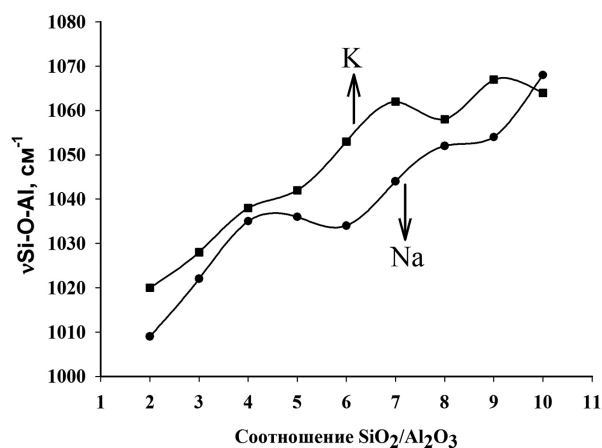


Рис. 3. Изменение частоты асимметричных валентных колебаний Si-O-Al в алюмосиликатах от соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Для некоторых образцов калиевого ряда алюмосиликатов данные по сорбционным свойствам приведены в работах [28, 32]. В работе [27] интерпретированы спектры ЯМР. Наблюдаемые отличия в величинах усредненных расстояний между образовавшимися наночастицами алюмосиликатов натриевого и калиевого рядов следует связать с различием размеров ионных радиусов натрия и калия 1.16 и 1.52 Å, соответственно, с изменением соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и размером образовавшихся наночастиц. Катионы Na^+ или K^+ включают в свою координацию кислород, принадлежащий алюмосиликатным тетрадрам.

Спектры ЯМР ^{27}Al (рис. 4а) образцов $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_x\text{O}_{2(x+4)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ содержат два сигнала: при 50 м. д. (сильный) и около 0 (слабый), которые могут быть отнесены к тетра- и октакоординированным атомам алюминия соответственно [33]. Сигналы тетракоординированных атомов имеют большую интенсивность и хорошо заметны вследствие их меньшей ширины. Интенсивность сигналов увеличивается с ростом содержания кремния в образце, и для состава $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_9\text{O}_{22}$ определить наличие сигнала около 0 м. д. становится затруднительным.

Спектры ЯМР ВМУ (вращение под «магическим» углом) ^{29}Si исследованных соединений (рис. 4б) содержат по одному широкому сигналу, положение которого систематически зависит от состава образца и определяется соотношением структурных

фрагментов Si-O-Si и Si-O-Al . Если для состава $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_9\text{O}_{22}$ сигнал имеет сдвиг -98 м. д., то для $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ химический сдвиг составляет -90.4 м. д., что отражает общее упрочнение связи в тетраэдре с увеличением содержания кремния.

Аналогичным образом (систематически) зависит от состава положение сигнала в спектре ЯМР ВМУ ^{23}Na (рис. 4в). Кроме положения, последовательно изменяется и ширина сигнала, что может быть связано с уменьшением вклада диполь-дипольных взаимодействий ^{27}Al – ^{23}Na с увеличением содержания кремния в образцах.

Дополнительная информация о структуре синтезированных образцов получена с использованием ИК спектроскопии, чувствительной к ближнему и среднему порядку. Данный метод позволяет идентифицировать как кристаллические, так и аморфные материалы [34]. Положения полос в ИК спектрах синтезированных образцов состава $\text{M}_2\text{Al}_2\text{Si}_x\text{O}_{2(x+4)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{M} = \text{K}^+, \text{Na}^+$) приведены в табл. 2. Присутствие полос поглощения в областях 3465–3441 (ш. с), 1650–1634 (ср), 1170–1100 (пл), 1068–1009 (ш. с), 938–866 (ср. пл), 794–694 (ш. сл), 609–560 (ш. сл), 462–431 (ср) см^{-1} свидетельствует о наличии в структуре исследуемых образцов силикатных и алюмосиликатных группировок, а также молекул воды [34, 35].

Анализ ИК спектров позволяет выявить роль молекул H_2O в структуре полученных образцов и

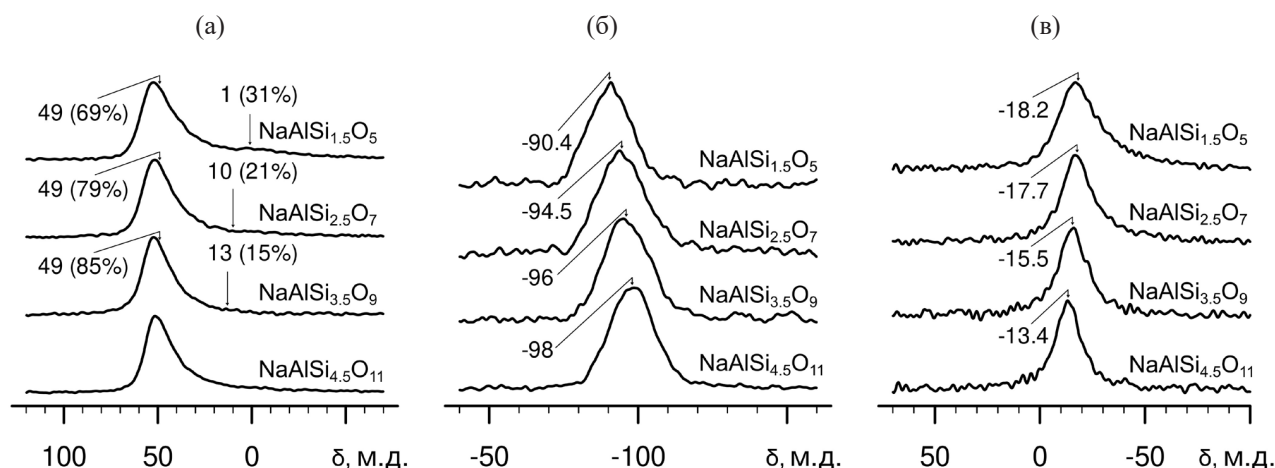


Рис. 4. Спектры ЯМР ВМУ: ^{27}Al (а), ^{29}Si (б), ^{23}Na (в) алюмосиликатов натрия.

Таблица 2. Положение полос поглощения (см^{-1}) в ИК спектрах образцов $\text{M}_2\text{Al}_2\text{Si}_x\text{O}_{2(x+4)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+$) и их отнесение.

Образец	$\nu(\text{O}-\text{H})$	$\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$	$\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$	$\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Al})$	$\nu_{\text{as}}[\text{Si}(\text{Al})-\text{O}^-]$ $\nu_{\text{as}}[\text{Si}(\text{Al})-\text{O}-\text{H}]$	$\nu_{\text{as}}[\text{Si}-\text{Si}(\text{Al})]$	$\delta[\text{Si}-\text{Si}(\text{Al})]$	$\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$
	ш. с	ср	пл	ш. ср	ср. пл	ш. ср	ш. сл	ср
$\text{NaAlSiO}_4 \cdot 1.58\text{H}_2\text{O}$	3444	1644	—	1009	866	702	586	448
$\text{NaAlSi}_{1.5}\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3458	1643	1114	1022	900	713	587	450
$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 1.9\text{H}_2\text{O}$	3446	1644	1151	1036	911	715	595	455
$\text{NaAlSi}_{2.5}\text{O}_7 \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}$	3463	1642	1133	1036	911	709, 769	567	447
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$	3458	1648	1151	1033	907	713, 770	564	447
$\text{NaAlSi}_{3.5}\text{O}_9 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$	3462	1641	1156	1044	919	715, 770	563	447
$\text{NaAlSi}_4\text{O}_{10} \cdot 2.95\text{H}_2\text{O}$	3453	1642	1153	1052	927	713, 774	560	445
$\text{NaAlSi}_{4.5}\text{O}_{11} \cdot 3.8\text{H}_2\text{O}$	3453	1641	1156	1054	930	720, 785	559	452
$\text{NaAlSi}_5\text{O}_{12} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	3454	1644	1165	1068	928	718, 794	560	458
$\text{KAlSiO}_4 \cdot 0.94\text{H}_2\text{O}$	3465	1650	—	1020	890	694	587	431
$\text{KAlSi}_{1.5}\text{O}_5 \cdot 1.24\text{H}_2\text{O}$	3459	1650	1110	1028	884	695	609	448
$\text{KAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 1.13\text{H}_2\text{O}$	3442	1641	1133	1038	911	710	590	448
$\text{KAlSi}_{2.5}\text{O}_7 \cdot 1.43\text{H}_2\text{O}$	3462	1643	1144	1042	922	706	588	446
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$	3441	1642	1148	1053	924	719, 777	581	450
$\text{KAlSi}_{3.5}\text{O}_9 \cdot 1.35\text{H}_2\text{O}$	3457	1634	1148	1062	937	720, 789	571	461
$\text{KAlSi}_4\text{O}_{10} \cdot 1.87\text{H}_2\text{O}$	3441	1643	1161	1058	923	720, 786	584	453
$\text{KAlSi}_{4.5}\text{O}_{11} \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$	3444	1633	1159	1067	938	724, 791	575	462
$\text{KAlSi}_5\text{O}_{12} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	3461	1644	1151	1064	931	719, 790	560	455

охарактеризовать водородные связи [36]. Широкая диффузная полоса валентных колебаний $\nu(\text{O}-\text{H})$ молекул H_2O в диапазоне $3700-3030 \text{ см}^{-1}$, имеет максимум в области $\sim 3440-3465 \text{ см}^{-1}$. Ее сдвиг по отношению к аналогичным колебаниям жидкой воды (3650 см^{-1}) свидетельствует об образовании водородных связей $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ молекулами H_2O , размещенными в наноразмерных полостях. Вероятно, молекулярная (цеолитная) вода образует средние по силе водородные связи $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$, направленные на атомы кислорода в мостиках $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Al})$, что позволяет говорить о присутствии в наноразмерных полостях, ассоциированных между собой водородными связями молекул воды. Увеличенная полуширина и неразрешенность полосы $\nu(\text{O}-\text{H})$ подтверждает наличие разных по прочности водородных связей и их разнонаправленный характер в структуре. Изменение положения полос деформационных колебаний $\delta(\text{H}_2\text{O})$ от 1650 до 1633 см^{-1} свидетельствует о небольшом ослаблении сил водородных связей [36, 37].

С увеличением соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ наиболее заметно данное изменение для калиевых образцов.

Анализ спектров по частоте ниже 1200 см^{-1} выполнен, исходя из предположения, что по положению характеристических полос можно оценить локальное окружение атомов Si и Al. В ходе рассуждений проведено сравнение спектров синтезированных образцов, кристаллических фаз диоксида кремния [34, 38–40].

Детальная структура большинства распространенных форм диоксида кремния хорошо известна и была рассмотрена в работе [38]. Структуры основных форм кварца (α - и β - SiO_2) различаются изменением положений тетраэдров друг относительно друга. Способ соединения тетраэдров в решетке всех полиморфных модификаций подобный – через кислородные мостики $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, но взаимная ориентация тетраэдров и общая симметрия их положения отличаются. Структуры высоко- и низкотемпературных форм тридимита и

кристаллита можно представить состоящими из связанных вершинами Si–O–Si слоев тетраэдров [SiO₄] с образованием гексагональных колец, отличающихся формой и взаимным расположением.

В ИК спектрах всех исследуемых алюмосиликатов наблюдаются три основных полосы ~1000–1100, 750–800, 430–460 см^{–1} с подобным положением и интенсивностью, которые интерпретированы как колебания: растяжение, изгиб и качание [34, 40, 41]. В целом, спектры всех изучаемых образцов содержат три основные полосы характеристических колебаний тетраэдрических групп [(Si,Al)O₄], а положение полос зависит от соотношения SiO₂/Al₂O₃ (табл. 2). Наиболее интенсивную и широкую полосу с максимумом 1068–1006 см^{–1} относят к валентным асимметричным колебаниям с преимущественным вкладом $\nu_{as}(\text{Si–O–Al})$, а высокочастотную составляющую 1110–1165 см^{–1} – к колебаниям $\nu_{as}(\text{Si–O–Si})$. Большая полуширина полосы валентных колебаний связана с рентгеноаморфностью образцов (вероятно, ближний порядок сохраняется, как в стекле). По мере роста соотношения SiO₂/Al₂O₃ наблюдается смещение полосы $\nu_{as}[\text{Si–O–Si(Al)}]$ в высокочастотную область, отражающее упрочнение кремнийалюминиевого каркаса. Небольшое отличие положения полос $\nu_{as}[\text{Si–O–Si(Al)}]$ аналогичного состава для натриевой и калиевой форм алюмосиликатов обусловлено природой и разницей в величинах ионных радиусов катионов Na⁺ и K⁺ (1.16 и 1.52 Å) и определяется отличием взаимодействия M–O (M = K⁺, Na⁺) и, соответственно, влияет на длины связей Si(Al)–O в решетке.

К колебанию качания, связанному с внеплоскостным изгибом $\delta(\text{Si–O–Si})$, в спектрах полиморфов SiO₂ относят полосу в области частот 470–480 см^{–1} [41]. Ее положение в спектрах исследуемых алюмосиликатов находится в диапазоне ~430–462 см^{–1} для калиевого ряда и ~445–458 см^{–1} для натриевого ряда (табл. 2). Для калиевого ряда образцов диапазон несколько шире, что свидетельствует об увеличении параметров решетки под влиянием катионов K⁺. Заметно, что поперечные колебания кислорода в мостике Si–O–Si происходят с более высокой частотой, чем в Si–O–Al.

Наличие плеча ~866–938 см^{–1} на полосе $\nu_{as}[\text{Si–O–Si(Al)}]$, по данным работ [34, 41, 42], соответствует валентным колебаниям концевых (немостиковых) связей Si–O[–]. Подобную полосу часто связывают

с валентными колебаниями групп $\nu_{as}[\text{Si(Al)–OH}]$ (поверхностные силанольные группы) и относят к дефектам, возникающим вследствие гидролиза поверхности алюмосиликатов [43]. Таким образом, сохранение плеча небольшой интенсивности в области 866–931 см^{–1} в ИК спектрах всех исследуемых образцов и его смещение в высокочастотную область при увеличении содержания кремнезема может быть подтверждением разорванности некоторых мостиковых связей Si–O–Si(Al) в решетке.

В целом, сходство между спектрами кристаллических форм силикатов и изучаемых образцов указывает на наличие в структуре тетраэдрических групп [(Si,Al)O₄], связанных мостиковыми связями, а подобие силовых постоянных связей Al–O и Si–O определяет в спектрах близкое положение полос, соответствующих колебаниям алюмосиликатного каркаса.

Появление на фоне характеристических полос поглощения тетраэдрических групп [(Si,Al)O₄] дополнительной полосы с максимумом ~610–560 см^{–1} в спектрах алюмосиликатов отнесено к внешним колебаниям кристаллической решетки, характеризующим связи между тетраэдрическими единицами (псевдорешеточные колебания) [34, 41]. Подобная полоса ~590–560 см^{–1} была найдена в спектре могонита – одного из микрокристаллических полиморфов SiO₂ [44], и авторы объяснили ее дефектностью кристаллической решетки (двойникованием), и пришли к заключению о соответствии этого колебания со средним порядком. Основным доводом отнесения служил факт присутствия колец из связанных вершинами тетраэдров в структуре могонита и отсутствии их в кварце. Кроме того, поглощение ~570–550 см^{–1} зарегистрировано у цеолита типа ZSM и так же объяснено образованием в решетке 4-членных колец [45].

Более точно размерность колец алюмосиликатного каркаса в решетке исследуемых образцов можно оценить, только лишь сравнив спектры некоторых каркасных минералов и полевых шпатов, кристаллизующихся в оксидных системах M₂O–Al₂O₃–SiO₂–nH₂O (M = Na⁺, K⁺) с отношением O/(Si,Al) = 2 (табл. 3). Большое число ИК спектров кристаллических природных алюмосиликатных минералов опубликовано в базе данных RUFF [46]. А подобный метод сравнения спектров часто используется при анализе спектров алюмосиликатов [34, 47].

Таблица 3. Состав и некоторые структурные характеристики каркасных минералов с отношением O/(Si, Al) = 2.

Название	Идеализированный состав	Сингония	Пространственная группа	Окна
Нефелин	(K,Na)AlSiO ₄	Гексагональная	$P6_3$	6
Анальцит	NaAlSi ₂ O ₆ ·H ₂ O	Тетрагональная	$P\bar{1}$	4, 6, 8
Альбит	NaAlSi ₃ O ₈	Триклинная	$P\bar{1}$	4, 6, 8
Na-клиноптилолит	Na ₆ (Al ₆ Si ₃₀)O ₇₂ ·20H ₂ O	Моноклиная	$C2/m$	4, 5, 8, 10
Кальсилит	KAlSiO ₄	Гексагональная	$P6_3$	6
Лейцит	KAlSi ₂ O ₆	Тетрагональная	$I41/a$	4, 6
Микроклин	KAlSi ₃ O ₈	Триклинная	$P\bar{1}$	4, 6
Ортоклаз	KAlSi ₃ O ₈	Моноклиная	$C2/m$	4, 6, 8

Согласно структурной классификации природных алюмосиликатных минералов, основанной на степени разделения анионов кислорода между соседними тетраэдрами, при отношении O/(Si,Al) = 2 образуется класс тектосиликатов. Основу их кристаллической структуры составляет трехмерный каркас, в котором все четыре атома кислорода тетраэдра связаны с соседними. Степень замещения Si⁴⁺ катионами Al³⁺ достигает 50%. Катионы Na⁺ и K⁺ занимают полости в каркасе и уравнивают заряд Al³⁺ в тетраэдрической координации.

Несмотря на то, что тетраэдр является первичной структурной единицей, в минералах выделяют и вторичные структурные фрагменты, описывающие средний порядок. Вторичные единицы объединяются друг с другом, образуя рыхлую структуру, пронизанную каналами и пустотами. Например, поиск связи первичной и вторичной структур с колебательными спектрами проведен исследователями в работе [47] при сравнении спектров цеолитов из разных структурных групп. Авторы показали, что одновременное появление в спектрах полос в диапазонах 700–790 и 540–620 см⁻¹ характерно для четырех и шестичленных циклов в структуре. Подобный набор полос присутствует в спектрах природных минералов, относящихся к вторичным строительным группам S4R и 4-4=1 в цеолитах по международной классификации [48, 49], имеющих в составе 4-членные кольца.

В ряду природных соединений состава Na₂O–Al₂O₃–SiO₂–*n*H₂O с известной структурой можно рассмотреть нефелин (NaAlSiO₄), анальцит (NaAlSi₂O₆·H₂O), альбит и Na-клиноптилолит

Na₆(Si₃₀Al₆)O₇₂·20H₂O, а в системе с калием – кальсилит (KAlSiO₄), лейцит (KAlSi₂O₆), микроклин и ортоклаз (KAlSi₃O₈) (табл. 3). Алюмосиликатная сеть этих минералов состоит из связанных тетраэдров [Si(Al)O₄], и отношение Si/Al в рядах последовательно увеличивается.

Гексагональная форма нефелина и кальсилита (MAlSiO₄) представляет собой структуру с 6-членными кольцами тетраэдров. Строение лейцита (KAlSi₂O₆) структурно не связано с полиморфами кремнезема, однако лейцитная сеть имеет в структуре 4- и преимущественно 6-членные кольца. Анальцит (NaAlSi₂O₆·H₂O) с соотношением SiO₂/Al₂O₃ = 4 является природным цеолитом с нерегулярными каналами, также состоящими из преимущественно 6-членных и небольшого количества 4- и 8-членных искаженных колец, связанных в каркас. Таким образом, каркасы лейцита и анальцита с преимущественно 6-членными кольцами должны иметь сходство с тридимитом или кристобалитом. Структура сети ортоклаза и микроклина (MAlSi₃O₈) состоит из 4-, 6- и 8-членных колец, при этом доминируют в структуре взаимосвязанные 4-членные кольца.

В решетках нефелина и кальсилита MAlSiO₄ (SiO₂/Al₂O₃ = 2) присутствуют только мостики Si–O–Al, поэтому в их ИК спектрах полоса ~800 см⁻¹ [ν(Si–O–Si)] [34] не наблюдается, а проявляются полосы ~680 см⁻¹ с затянутым плечом до 700 см⁻¹ (относится к связи Si–O–Al) и слабые максимумы ~620 и 580 см⁻¹, которые было предложено рассматривать как характерные для колебаний 6-членных колец [47]. В спектре тридимита (моноклинный)

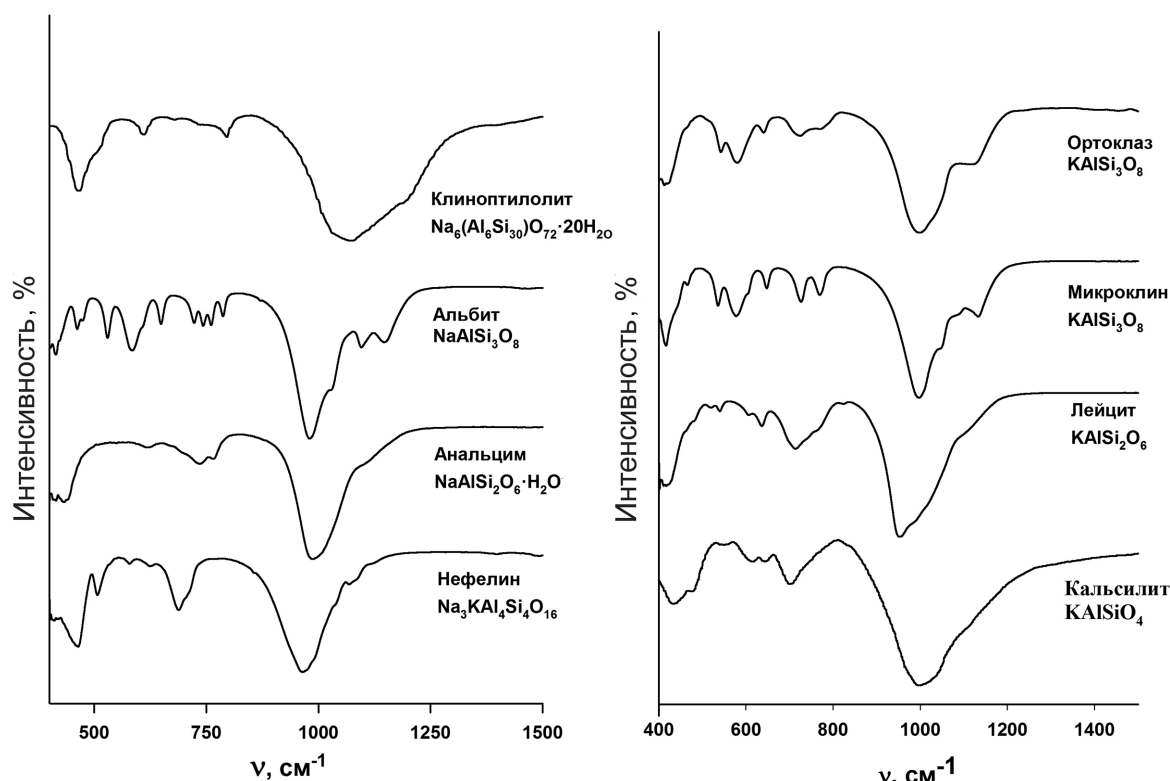


Рис. 5. ИК спектры минералов из базы данных RUFF [46].

также наряду с сильной 795 см^{-1} присутствуют ослабленные полосы $\sim 650, 580\text{ см}^{-1}$ [34, 42].

В структурах лейцита и анальцима ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$) наряду с мостиками Si–O–Si присутствуют и связи Si–O–Al. В ИК спектре анальцима полоса с максимумом $\sim 730\text{ см}^{-1}$ доминирует, но проявляется и вторая составляющая $\sim 767\text{ см}^{-1}$. Кроме того еще заметна слабая широкая полоса в области $\sim 620\text{ см}^{-1}$ (рис. 5). Подобный спектр лейцита подтверждает сходство их алюмосиликатных каркасов (рис. 5). Стоит также отметить некоторое сходство со спектром тридимита [34]. Таким образом, подтверждается присутствие 6-членных колец в решетке лейцита и анальцима.

В решетке ортоклаза (моноклинный), как и у изоструктурных альбита (триклинный) и микроклина (триклинный) состава MAlSi_3O_8 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6$), количество мостиковых связей Si–O–Si возрастает, но есть и связи Si–O–Al. Структура этих минералов не похожа ни на один полиморф SiO_2 , поэтому со спектрами кремнезема есть сходство только по трем

основным характеристическим полосам тетраэдра. Из псевдорешеточных колебаний в спектре ортоклаза наряду с дублетом $\sim 772\text{--}724\text{ см}^{-1}$, наблюдается узкая небольшой интенсивности полоса $\sim 643\text{ см}^{-1}$ и появляется усложненная интенсивная с основным максимумом $\sim 580\text{ см}^{-1}$, что может служить характеристикой четырехчленного кольца. И, несмотря на отличающуюся пространственную сингонию минералов состава MAlSi_3O_8 , их спектры очень похожи: прослеживаются общие группы полос вследствие подобного локального окружения атомов Si и Al и доминирования 4-членных колец в решетках. Эти наблюдения согласуются с выводами работ [34, 50] об отнесении мод $\sim 780\text{--}760\text{ см}^{-1}$ к колебаниям кольцевых структур, при которых сдвигаются преимущественно атомы Si, а O практически не сдвигаются в 4-членном кольце, а соответствие узкой ($\sim 650\text{ см}^{-1}$) и широкой интенсивной ($\sim 580\text{--}560\text{ см}^{-1}$) полос – к соответствующим деформациям колец. В спектре На-клиноптиолита (рис. 5) полосы псевдорешеточных колебаний имеют небольшую интенсивность.

В спектрах исследуемых образцов (табл. 2) при соотношении $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 > 5$ наблюдается расщепление полосы $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Si})$ на две компоненты ($\sim 795-770$ и $\sim 724-695 \text{ см}^{-1}$) и заметно изменение соотношения их интенсивностей: интенсивность высокочастотной составляющей растёт по мере увеличения соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Таким образом, расщепление полос является признаком реализации в структуре исследуемых образцов гетеросвязи $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$, и позволяет отнести высокочастотную составляющую к групповому колебанию $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Si})$, а низкочастотную к $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Al})$ в мостиках, соединяющих Si , Al -полиэдры. Факт наблюдения в спектрах кристаллических модификаций SiO_2 только полосы в области 800 см^{-1} подтверждает сделанное отнесение.

Вторая характерная особенность спектров синтезированных алюмосиликатных образцов – наличие небольшой уширенной полосы $610-560 \text{ см}^{-1}$, которая, как было сказано выше, может служить характеристикой размерности колец. Она имеет небольшую интенсивность и смещается от максимального значения при $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 2-4$ (~ 587 и 609 см^{-1} для образцов калия и 586 см^{-1} для натрия) в область низких частот до 560 см^{-1} по мере увеличения содержания кремния (табл. 2). Проследивая изменение ее положения, можно предположить, что присутствие интенсивной полосы в области 700 см^{-1} и ослабленной $\sim 609-585 \text{ см}^{-1}$ в спектрах образцов с большим содержанием алюминия, а именно при соотношении $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 4-6$ (табл. 2), соответствует присутствию в структуре либо 6-членных колец, либо увеличения координации атома Al и образования «модифицированной сетки кремнезема» [48], т. е. наблюдается некоторое сходство по виду спектра с кальситом и нефелином. Дальнейшее увеличение стехиометрического отношения $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 > 6$ приводит к появлению и росту интенсивности на фоне полосы $\sim 709-715 \text{ см}^{-1}$ высокочастотной составляющей $\sim 769-790 \text{ см}^{-1}$. Также заметно перемещение полосы $570 \rightarrow 560 \text{ см}^{-1}$, одновременно рост ее интенсивности и уширение. Проследивается некоторое сходство со спектрами минералов MAlSi_3O_8 . Таким образом, можно предположить увеличение количества 4-членных колец в структуре исследуемых образцов происходит при соотношении $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 > 6$.

Проведенный анализ ИК спектров позволяет предположить, что в структуре образцов состава

$\text{M}_2\text{Al}_2\text{Si}_x\text{O}_{2(x+4)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}^+, \text{Na}^+$) формируются преимущественно 4-членные кольца из связанных вершинами тетраэдров $(\text{Si}/\text{Al})\text{O}_4$. А присутствие 6-членных колец или изменение типа связывания тетраэдров в решетке можно допустить только при низком соотношении $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 < 6$.

ВЫВОДЫ

Таким образом, синтезированы рентгеноаморфные наноразмерные алюмосиликаты натриевой и калиевой форм состава $\text{M}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2k}\text{O}_{2(2k+2)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{M} = \text{K}, \text{Na}$; $k = 1, 2, 3, 4, 5$) с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2–10). Установлено, что максимальный размер нанокристаллических образований не превышает 10–20 нм. Удельная поверхность образцов зависит от отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, имеет тенденцию увеличения с ростом содержания кремния до $300 \text{ м}^2/\text{г}$. На рентгенограммах наблюдается сдвиг рентгеноаморфного гало в сторону меньших значений 2θ с увеличением соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Из данных спектроскопии ЯМР следует, что алюминий в синтезированных цеолитах натриевой формы, во всем диапазоне отношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ преимущественно находится в тетраэдрической координации с кислородом. Проанализированы ИК спектры синтезированных образцов, проведено сравнение их со спектрами природных кристаллических минералов класса тектосиликатов с соответствующим соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Большая полуширина полос и отсутствие тонкого разрешения в ИК спектрах подтверждает аморфную структуру исследуемых алюмосиликатов. Сделано предположение, что в структуре исследуемых образцов преимущественно образуются кольца из связанных вершинами 4-членных колец, допустить существование 6-членных колец можно для образцов с соотношением $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 < 6$. Количество 4-членных «окон» растёт с увеличением отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Полосы в области частот $780-690$ и $600-560 \text{ см}^{-1}$ отнесены к внешним колебаниям $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ вокруг мостиковых атомов O в 4-членном кольце, а их низкочастотный сдвиг отражает увеличение доли связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ в структурах. Строение образцов в среднем порядке близко к строению природных минералов (полевых шпатов) состава MAlSi_3O_8 . В рассмотренном диапазоне отношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ образцы кардинально структуру не изменяют, так как общий вид спектров однотипен. Молекулярная вода

находится в пустотах цеолита и образует средние по силе водородные связи $O-H\cdots O$, направленные на атомы кислорода мостиков $Si-O-Si(Al)$. Большая полуширина и форма полосы растяжений связей $O-H$ подтверждает большой разброс длин водородных связей и их разнонаправленный характер. По-видимому, установленные зависимости в исследуемых образцах будут проявляться и в изменении таких функциональных свойств как сорбция ионов тяжелых металлов и долгоживущих радионуклидов, в абсорбции газов и др.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез алюмосиликатов. В качестве исходных веществ для синтеза алюмосиликатов с заданными соотношениями SiO_2/Al_2O_3 использовали следующие реагенты: $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ квалификации Ч (ГОСТ 2463-80), кремниевую кислоту (ГОСТ 4214-78), $NaOH$ квалификации ЧДА (ГОСТ 4328-77), KOH квалификации ХЧ (ГОСТ 2463-80). Образцы алюмосиликатного состава $M_2Al_2Si_{2k}O_{2(2k+2)} \cdot nH_2O$ ($M = K, Na; k = 1, 2, 3, 4, 5$) с заданным соотношением компонентов $SiO_2:Al_2O_3 = 2-10$ синтезировали растворением кремнезема в гидроксиде натрия (или калия) с получением жидкого стекла с заданным силикатным модулем $M_{ж} = SiO_2/M_2O$ (где M – щелочной металл) с последующим смешением раствора жидкого стекла с раствором хлорида алюминия. Образовавшийся осадок отделяли от раствора с помощью фильтра «синяя лента»; при промывке в фильтрате проводили контроль на наличие хлорид-ионов. Осадок сушили до постоянной массы при температуре $100-105^\circ C$. Количество кристаллизационной воды в полученных цеолитах определяли по разнице массы высушенного образца и образца после обжига при температуре $900^\circ C$.

Определение элементного состава образцов проводили методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Shimadzu EDX 800HS (Япония). Предварительно растертую навеску образца запрессовывали на подложку из борной кислоты, диаметр излучателя 20 мм, вакуум, время измерения спектра по 100 с, энергетические диапазоны 0–5 и 5–35 КэВ, трубка с Rh-анодом. Расчет концентраций элементов проводили по методу фундаментальных параметров с помощью программного обеспечения спектрометра без учета

легких элементов. Относительная погрешность определения элементного состава не превышала $\pm 10\%$.

Удельную поверхность полученных алюмосиликатов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора Сорбтометр-М (Россия). Микрофотографии частиц продуктов синтеза получали с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония). Рентгенограммы осадков регистрировали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) с вращением образца в CuK_α -излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2. Спектры ЯМР ^{27}Al , ^{29}Si , ^{23}Na записывали на спектрометре Bruker Avance AV-300 (Германия) ($B_0 = 7$ Тл) с применением методики вращения образца под «магическим» углом. Регистрацию спектров производили методом эха Хана, в качестве внешнего эталона использовали разбавленные водные растворы $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (ион $[Al(H_2O)_6]^{3+}$) и $NaCl$. Для регистрации спектров ^{29}Si применяли метод кросс-поляризации $^{29}Si\{^1H\}$ с подавлением взаимодействий $^{29}Si-^1H$, химические сдвиги отсчитывали от сигнала тетраметилсилана. Точность определения химических сдвигов составляла ± 1 м. д., определения интегральных интенсивностей сигналов – 10%. ИК спектры регистрировали в диапазоне $4000-400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} при комнатной температуре с использованием прибора IR-Affinity (Shimadzu, Япония) на окне KRS-5 с образцов, приготовленных в виде суспензии в вазелиновом масле.

Элементный и рентгенофазовый анализ выполняли на оборудовании Центра коллективного пользования «Дальневосточный центр структурных исследований Института химии Дальневосточного отделения РАН».

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено в рамках государственного задания Института химии Дальневосточного отделения РАН [FWFN(0205)-2025-0002, тема 2].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abdullahi T., Harun Z., Othman M.H.D.* // Adv. Powder Technol. 2017. Vol. 28. N 8. P. 1827. doi 10.1016/j.appt.2017.04.028
2. Карпова Т.Р., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. // Вестн. Томск. гос. унив. Химия. 2019. № 16. С. 15. doi 10.17223/24135542/16/2 С.15-28
3. Хацринов А.И., Корнилов А.В., Лыгина Т.З., Межевич Ж.В. // Неорг. матер. 2019. Т. 55. № 11. С. 1204. doi 10.1134/S0002337X1911006X; *Khatsrinov A.I., Mezhevich Z.V., Kornilov A.V., Lygina T.Z.* // Inorg. Mater. 2019. Vol. 55. N 11. P. 1138. doi 10.1134/S0020168519110062
4. Жданов С.П., Хвоцев С.С., Самулевич Н.Н. Синтетические цеолиты. М.: Химия, 1981. 262 с.
5. Аликина Ю.А., Спецов Е.А., Ульянова Н.Ю., Голубева О.Ю. // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 5. С. 545. doi 10.31857/S0132665121050036
6. *Jeon H., Seok J., Ha Y., Kim J.-C., Cho H.S., Yang H.-M., Choi M.* // J. Hazard. Mater. 2023. Vol. 451. P. 131136. doi 10.1016/j.jhazmat.2023.131136
7. *Villafranca J.C., Berton P., Ferguson M., Clausen R., Arancibia-Miranda N., Martinis E.M.* // J. Hazard. Mater. 2024. Vol. 474. 134552. doi 10.1016/j.jhazmat.2024.134552
8. *Luan H., Chen W., Wu Q., Zheng A., Meng X., De Baerdemaeker T., Parvulescu A.-N., Müller U., Xiao F.-S.* // Catal. Today. 2022. Vol. 405–406. P. 251. doi 10.1016/j.cattod.2022.04.035
9. *El Alouani M., Saufi H., Aouan B., Bassam R., Alehyen S., Rachdi Y., El Hadki H., El Hadki A., Mabrouki J., Belaaouad S., Ez-Zaki H., Barka N.* // Environ. Adv. 2024. Vol. 16. Art. 100524. doi 10.1016/j.envadv.2024.100524
10. *Vutolkina A.V., Glotov A.P., Zanina A.V., Makhmutov D.F., Maximov A.L., Egazar'yants S.V., Karakhanov E.A.* // Catal. Today. 2019. Vol. 329. P. 156. doi 10.1016/j.cattod.2018.11.030
11. *Pashkova V., Tokarova V., Brabec L., Dedeczek J.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2016. Vol. 228. P. 59. doi 10.1016/j.micromeso.2016.03.021
12. *Zhou Y., Liu H., Rao X., Yue Y., Zhu H., Bao X.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2020. Vol. 305. Art. 110357. doi 10.1016/j.micromeso.2020.110357
13. *Xu H., Zhu J., Qiao J., Yu X., Sun N.-B., Bian C., Li J., Zhu L.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2021. Vol. 312. Art. 110736. doi 10.1016/j.micromeso.2020.110736
14. *Ibsaine F., Dionne J., Huong Tran L., Coudert L., Pasquiere L.-C., Blais J.-F.* // Miner. Eng. 2024. Vol. 216. Art. 108841. doi 10.1016/j.mineng.2024.108841
15. *Liu X.-d., Wang Y.-p., Cui X.-m., He Y., Mao J.* // Powder Technol. 2013. Vol. 43. P. 184. doi 10.1016/j.powtec.2013.03.048
16. *Machado R.C., Valle S.F., Sena T.B.M., Perrony P.E.P., Bettiol W., Ribeiro C.* // Waste Manag. 2024. Vol. 186. P. 94. doi 10.1016/j.wasman.2024.05.046
17. *Tada S., Li D., Okazaki M., Kinoshita H., Nishijima M., Yamauchi N., Kobayashi Y., Iyoki K.* // Catal. Today. 2023. Vol. 411–412. Art. 113828. doi 10.1016/j.cattod.2022.06.043
18. *La Parola V., Deganello G., Scirè S., Venezia A.M.* // J. Solid State Chem. 2003. Vol. 174. N 2. P. 482. doi 10.1016/S0022-4596(03)00321-9
19. *Stewart D.B., Ribbe P.H.* // Am. J. Sci. 1969. Vol. 267A. P. 444.
20. *Shalygin A.S., Kozhevnikov I.V., Gerasimov E.Yu., Andreev A.S., Lapina O.B., Martyanov O.N.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2017. Vol. 251. P. 105. doi 10.1016/j.micromeso.2017.05.053
21. *Brachhold N., König A.S., Brendler E., Aneziris C.* // Ceram. Int. 2021. Vol. 47. N 23. P. 33596. doi 10.1016/j.ceramint.2021.08.269
22. *Huang Q., Chen N., Wen M., Liang W., Li R., Zhao Y., Zeng Z., Zhang C., Jian J.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2021. Vol. 326. Art. 111362. doi 10.1016/j.micromeso.2021.111362
23. *Rubtsova M., Smirnova E., Boev S., Kotelev M., Cherednichenko K., Vinokurov V., Lvov Yu., Glotov A.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2022. Vol. 330. Art. 111622. doi 10.1016/j.micromeso.2021.111622
24. *Ke M., Wang J., Song X., Bai Y., Lv P., Su W., Yu G.* // Chem. Eng. Sci. 2025. Vol. 311. Art. 121593. doi 10.1016/j.ces.2025.121593
25. *Sun F., Zhang R., Jiao W., Jia J., Wang H., Hou X., Lv W., Lv B.* // Appl. Catal. (A). 2024. Vol. 683. Art. 119842. doi 10.1016/j.apcata.2024.119842
26. *Walkley B., San Nicolas R., Sani M.-A., Gehman J.D., Deventer J.S.J., Provis J.L.* // Powder Technol. 2016. Vol. 297. P. 17. doi 10.1016/j.powtec.2016.04.006
27. Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б., Слободюк А.Б., Сомова С.Н. // Хим. технол. 2016. Т.17. № 11. С. 487; *Gordienko P.S., Shabalin I.A., Yarusova S.B., Slobodyuk A.B., Somova S.N.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. Vol. 51. N 5. P. 763. doi 10.1134/S0040579517050104
28. Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б., Азарова Ю.А., Сомова С.Н., Перфильев А.В. // Хим. технол. 2017. Т. 18. № 1. С. 2.; *Gordienko P.S., Shabalin I.A., Yarusova S.B., Azarova Yu.A., Somova S.N., Perfilov A.V.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. Vol. 52. N 4. P. 581. doi 10.1134/S0040579518040127
29. *Нехлюдова Е.А., Иванов Н.П., Ярусова С.Б., Папынов Е.К., Шичалин О.О., Майоров В.Ю., Федорец Н., Шкуратов А.Л., Шлык Д.Х., Гордиенко П.С.* // Неорг. матер. 2023. Т. 59. № 12. С. 1350. doi 10.31857/

- S0002337X23120072; Nekhliudova E.A., Ivanov N.P., Yarusova S.B., Papynov E.K., Shichalin O.O., Mayorov V.Yu., Fedorets A.N., Shkuratov A.L., Shlyk D.Kh., Gordienko P.S. // Inorg. Mater. 2023. Vol. 59. P. 1303. doi 10.1134/S0020168523120075
30. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Шабалин И.А., Слободюк А.Б., Нехлюдова Е.А., Шичалин О.О., Папынов Е.К., Курявый В.Г., Полякова Н.В., Паротькина Ю.А. // ЖНХ. 2022. Т.67. № 9. С. 1258. doi 10.1134/S0036023622090042; Gordienko P.S., Yarusova S.B., Shabalin I.A., Slobodyuk A.B., Nekhlyudova E.A., Shichalin O.O., Papynov E.K., Kuryavyy V.G., Polyakova N.V., Parot'kina Yu.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. Vol. 67. N 9. P. 1393. doi 10.1134/S0036023622090042
31. Chen Y., Lima L.M., Li Z., Ma B., Lothenbach B., Yin S., Yu Q., Ye G. // Cem. Concr. Res. 2024. Vol. 180. 107484. doi 10.1016/j.cemconres.2024.107484
32. Gordienko P.S., Yarusova S.B., Shabalin I.A., Zheleznov V.V., Zarubina N.V., Bulanova S.B. // Radiochem. 2014. Vol. 56. N 6. P. 607. doi 10.1134/S1066362214060051
33. Fitzgerald J.J., Piedra G., Dec S.F., Seger M., Maciel G.E. // J. Am. Chem. Soc. 1997. Vol. 119. P. 7832. doi 10.1021/ja970788u
34. Handke M., Mozgawa W. // Vibr. Spectrosc. 1993. Vol. 5. N 1. P. 75. doi 10.1016/0924-2031(93)87057-Z
35. Кульпина Ю.Н., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Хмылова О.Е., Петухова Н.В., Газахова С.И. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2017. Т. 60. Вып. 5. С.44. doi 10.6060/tcct.2017605.5405
36. Hamilton W.C., Ibers J.A. Hydrogen bonding in solids Benjamin. New York; Amsterdam, 1968. 284 p.
37. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. 176 с.
38. Görlich E. // Ceram. Int. 1982. Vol. 8. N 1. P. 3. doi 10.1016/0272-8842(82)90009-8
39. Dowty E. // Phys. Chem. Miner. 1987. Vol. 14. P. 80. doi 10.1007/BF00311151
40. Ocaña M., Fornes V., Garcia-Ramos J.V., Serna C.J. // Phys. Chem. Miner. 1987. Vol. 14. P. 527. doi 10.1007/BF00308288
41. Bell R.J., Dean P. // Disc. Faraday Soc. 1970. Vol. 50. P. 55. doi 10.1039/DF9705000055
42. Sitarz M., Mozgawa W., Handke M. // J. Mol. Struct. 1997. Vol. 404. P. 193. doi 10.1016/S0022-2860(96)09381-7
43. Stolen R.H., Krause J.T., Kurkjian D.R. // Disc. Faraday Soc. 1970. Vol. 50. P. 103. doi 10.1039/DF9705000103
44. Zhang M., Moxon T. // Am. Mineral. 2014. Vol. 99. P. 671. doi 10.2138/am.2014.4589
45. Coudurier G., Naccache C., Vedrine J.C. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. Vol. 24. P. 1413. doi 10.1039/C39820001413
46. Lafuente B., Downs R.T., Yang H., Stone N. In: Highlights in Mineralogical Crystallography / Ed. T. Armbruster, R. Micaela Danisi. Berlin; München; Boston: De Gruyter (O), 2016. P. 1. doi 10.1515/9783110417104-003
47. Mozgawa W., Król M., Barczyk K. // Chemik. 2011. Vol. 65. N 7. P. 667.
48. Breck D.W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. New York; London; Sydney; Toronto: John Wiley & Sons, 1974. 771 p.
49. Baerlocher Ch., Meier W.M., Olson D.H. Atlas of Zeolite Framework Types. 5th revised edition. Amsterdam: Elsevier, 2001. 302 p. doi 10.1016/B978-044453064-6/50201-2
50. McMillan P., Piriou B. // J. Non-Cryst. Solids. 1982. Vol. 53. P. 279. doi 10.1016/0022-3093(82)90086-2

Synthesis of Nanostructured Aluminosilicates with Different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ratio: Analysis of Composition, Morphology, IR, and NMR Spectra

P. S. Gordienko¹, E. I. Voit¹, S. B. Yarusova^{1,2,*}, E. A. Nekhliudova^{1,2}, A. B. Slobodyuk¹,
V. G. Kuryavyi¹, V. A. Mashchenko¹, and N. V. Polyakova¹

¹ *Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,
Vladivostok, 690022 Russia*

² *Vladivostok State University, Vladivostok, 690014 Russia*

**e-mail: yarusova_10@mail.ru*

Received April 25, 2025; revised June 24, 2025; accepted July 14, 2025

The paper presents data on synthesis of nanostructured aluminosilicates (zeolites) of sodium and potassium forms with molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio from 2 to 10 from aqueous solutions at temperature not exceeding 95°C. The results of investigations of elemental composition, morphology of nanoparticles, specific surface area of the obtained X-ray amorphous aluminosilicates, infrared spectra and nuclear magnetic resonance spectra (IR and NMR spectra) were obtained and analyzed.

Keywords: nanostructured aluminosilicate, zeolite, morphology, IR spectroscopy, NMR spectroscopy