

УДК 546.185:544.526.5

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $\text{TiO}_2\text{—V}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5$ © 2021 г. М. Н. Смирнова^{1,*}, М. А. Копьева¹, Г. Д. Нипан¹, Г. Е. Никифорова¹

Представлено академиком РАН Ю.А. Карповым 06.04.2021 г.

Поступило 07.04.2021 г.

После доработки 04.05.2021 г.

Принято к публикации 09.06.2021 г.

Впервые экспериментально определены границы твердого раствора со структурой анатаза, полученного замещением титана на бор и фосфор. Образцы номинального состава $\text{Ti}_{1-x}(\text{BP})_{x/2}\text{O}_2$, синтезированные методом сжигания геля, исследованы методом рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии. На основании полученных данных построена диаграмма системы $\text{TiO}_2\text{—V}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5$, описывающая фазовые равновесия между твердым раствором со структурой анатаза, $\text{Ti}_5\text{P}_4\text{O}_{20}$, TiP_2O_7 и VPO_4 .

Ключевые слова: твердые растворы, материалы для фотокатализа

DOI: 10.31857/S2686953521030092

В настоящее время широко применяется способ обеззараживания воды, основанный на разложении органических соединений под воздействием видимого или ультрафиолетового излучения в присутствии катализаторов на основе допированного TiO_2 . Такой способ влечет за собой необходимость предотвращать попадание токсичных неорганических веществ из катализатора в воду. Использование в качестве добавок простых оксидов бора и фосфора значительно снижает степень загрязнения воды токсичными веществами, но не приводит к эффективному фотокатализу в видимой области излучения, по сравнению с активностью чистого TiO_2 при ультрафиолетовом излучении [1]. Однако теоретический анализ показывает, что проблема может быть решена при двойном замещении Ti^{4+} в анатазе на B^{3+} и P^{5+} [2]. Эффективность такого подхода фрагментарно рассмотрена в работах X. Zhou и соавт. [3] и М.Н. Basha и соавт. [4], но количественно возможность замещения не исследована. В результате анодного оксидирования титана в органическом электролите, содержащем триэтилборат $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{B}$ и трибутилфосфат $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$, после отжига при 450°C были получены нанотрубки TiO_2 , допированные 2.57 ат. % бора и 2.87 ат. % фосфора (согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, РФЭС) [3]. Золь-гель методом при использовании смеси $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{Ti}$, H_3BO_3 и H_3PO_4 после отжига ксероге-

ля при 400 , 500 , 600 и 700°C получены образцы анатаза, содержащие В и Р, согласно данным РФЭС, для которых улучшилась фотокаталитическая активность в видимой части спектра, по сравнению с чистым TiO_2 [4]. Одинарное замещение на бор в результате золь-гель синтеза с использованием $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ и H_3BO_3 позволило получить однофазный анатаз при исходном соотношении В : Ti = 0.1, сохранявший гомогенность в интервале температур $400\text{—}500^\circ\text{C}$ [5]. В интервале $600\text{—}700^\circ\text{C}$ выделялся V_2O_3 , а при 800°C вместо примеси V_2O_3 образовывалась высокотемпературная модификация TiO_2 —рутил [5]. Твердофазный синтез (добавка 5 мол. % V_2O_3 к TiO_2) при 1200°C приводил к образованию гомогенного рутила [6]. В работе [7] сообщается о получении анатаза золь-гель методом в широком интервале исходных соотношений (В : Ti = 0.1–0.8, отжиг при 600°C , образование рутила при 650°C), но РФЭС-анализ образца В : Ti = 0.6 показал, что реальное содержание бора составило 3.48 ат. %. При гомогенном допировании оксида титана 3 вес. % бора (золь-гель синтез, отжиг при 500°C) обнаружен концентрационный градиент: в объеме анатаза соотношение В : Ti = 0.068 (согласно данным масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, ИСП-МС), а на поверхности – 0.469 (согласно данным РФЭС-анализа) [8]. В не однофазном образце, содержащем $\text{V}_2\text{O}_3/\text{H}_3\text{BO}_3$ (12 вес. % В), соотношения В : Ti для анатаза составили 0.273 (согласно данным ИСП-МС) и 0.693 (согласно данным РФЭС-анализа) [8]. Соотношение В : Ti = 0.6 соответствовало исходному (согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, ЭДРС) для гомогенного

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

*E-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

образца 8 вес. % В–TiO₂, полученного золь-гель гидротермальным методом и отожженного при 500°C [9]. При соосаждении с помощью NH₄OH из раствора Ti(C₄H₉O)₄ и H₃BO₃ и последующем отжиге осадка при 500°C образовывалась смесь анатаза и рутила, содержащая до 15 вес. % бора [10].

Замещение титана на фосфор в TiO₂ осложняется образованием на воздухе соединений TiP₂O₇ и (TiO)₂P₂O₇ [или Ti₂O(PO₄)₂], а при низком парциальном давлении кислорода или в атмосфере галогена – Ti₅O₄(PO₄)₄, Ti₃₁O₂₄(PO₄)₂₄, Ti₄O₃(PO₄)₃ и TiPO₄. В результате золь-гель синтеза с Ti(C₄H₉O)₄ и H₃PO₄ после отжига при 900°C анатаз оставался однофазным для исходного соотношения P : Ti = 0.1 (согласно данным ИСП-МС соотношение P : Ti равно 0.1061, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье – 0.0938, РФЭС – 0.1992) и переходил в рутил при 1000°C [11]. Более низкие температуры (600°C) позволяли сохранять гомогенность до P : Ti = 0.3 [12]. Однофазный анатаз с соотношением P : Ti = 0.1 (прекурсоры Ti(C₄H₉O)₄ и H₃PO₄) кристаллизовался в результате гидротермального синтеза при 200°C [13]. Введение фосфора в TiO₂ позволило повысить температуру полиморфного перехода анатаз–рутил на сотни градусов.

В настоящей работе определено предельное замещение титана на бор и фосфор в TiO₂ при сохранении структуры анатаза и построена изобарно-изотермическая диаграмма фазовых равновесий системы TiO₂–B₂O₃–P₂O₅.

Для получения образцов состава Ti_{1-x}(BP)_{x/2}O₂ (0 ≤ x ≤ 1) применяли метод сжигания геля. В качестве исходных реагентов использовали тетрабутоксититан (C₄H₉O)₄Ti, борную кислоту H₃BO₃ и дигидроортофосфат аммония NH₄H₂PO₄. Рассчитанное количество (C₄H₉O)₄Ti прикапывали к водному раствору смеси H₃BO₃ и NH₄H₂PO₄ и добавляли 2 мл разбавленной азотной кислоты. Полученный раствор приливали к горячему раствору поливинилового спирта. Раствор упаривали досуха, образовавшийся порошок переносили в керамический тигель, отжигали при 620°C в течение 3 ч и затем охлаждали на воздухе до комнатной температуры.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (Германия), излучение Cu-K_α, интервал углов 2θ = 10°–70° с шагом сканирования 0.0133°. Обработка результатов проводилась с помощью программного пакета DIFFRAC.EVA.

ИК-исследование образцов в диапазоне волновых чисел 400–4000 см⁻¹ с шагом сканирования 1 см⁻¹ проводили на спектрометре ИНФРАЛЮМ-ФТ2 (ООО “Люмэкс-маркетинг”, Россия).

Дифрактограммы образцов Ti_{1-x}(BP)_{x/2}O₂ (0 ≤ x ≤ 1) представлены на рис. 1. Синтезированный TiO₂ имеет структуру анатаза (А), однако в нем присутствует примесь рутила (R) в небольшом количестве (около 7%). При эквимольном замещении Ti на B и P ограниченный твердый раствор со структурой анатаза распространяется до состава Ti_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}O₂, при этом примесь рутила исчезает (рис. 1, кривая 2). Рефлекс около 28° для состава Ti_{0.9}B_{0.05}P_{0.05}O₂ (рис. 1, кривая 1), вероятно, относится к образующемуся сассолину (H₃BO₃). В интервале составов Ti_{0.7}B_{0.15}P_{0.15}O₂–Ti_{0.5}B_{0.25}P_{0.25}O₂, наряду с анатазом, образуется Ti₅P₄O₂₀ (рис. 1, кривые 3–6), а для Ti_{0.4}B_{0.3}P_{0.3}O₂ появляется примесь BPO₄ (рис. 1, кривая б). В результате дальнейшего замещения – Ti_{0.3}B_{0.35}P_{0.35}O₂–Ti_{0.1}B_{0.45}P_{0.5}O₂ – исчезает анатаз, вместо Ti₅P₄O₂₀ образуется TiP₂O₇ и увеличивается содержание тетрагональной фазы BPO₄ (рис. 1, кривые 7–9), которая, как показали эксперименты, не растворяет TiO₂ в заметных количествах. При добавлении B₂O₃ к смеси TiP₂O₇ с Ti₅P₄O₂₀ увеличилось содержание фазы Ti₅P₄O₂₀, что свидетельствует об ограниченной растворимости в ней B₂O₃.

Спектры отдельных образцов в информативной ИК-области пропускания 500–1300 см⁻¹ приведены на рис. 2. На спектрах TiO₂ и Ti_{0.9}B_{0.05}P_{0.05}O₂ отсутствуют заметные пики (рис. 2, спектр 1). Для Ti_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}O₂ (рис. 2, спектр 2) при 1190 и 880 см⁻¹ появляются пики валентных колебаний В–О в твердофазных B₂O₃ [5] и H₃BO₃ [9] соответственно, сохраняющиеся на спектрах 3, 7 и 9, а также пики асимметричных и симметричных валентных колебаний группы PO₄ при 1010 и 990 см⁻¹ [14]. Начиная с Ti_{0.7}B_{0.15}P_{0.15}O₂ (рис. 2, спектр 3), на спектрах присутствует пик асимметричных валентных колебаний связи P–O–P при 925 см⁻¹ [11]. В случае Ti_{0.3}B_{0.35}P_{0.35}O₂ (рис. 2, спектр 7) асимметричные и симметричные валентные колебания PO₄ представлены наборами пиков в интервалах 1020–1160 и 950–1000 см⁻¹ соответственно, а асимметричным деформационным колебаниям PO₄ соответствуют пики в интервале 525–635 см⁻¹ [14]. Кроме того, пик при 1040 см⁻¹ и набор пиков в интервале 700–850 см⁻¹ отвечают колебаниям связи P–O [11] и непрерывных цепей –Ti–O– в матрице Ti–O–P [11, 14] соответственно. На спектре Ti_{0.1}B_{0.45}P_{0.45}O₂ (рис. 2, спектр 9) пики, соответствующие –Ti–O–, исчезают и проявляются пики, характерные для кристаллического BPO₄ (545, 605, 620, 940 и 1080 см⁻¹) [15, 16].

На рис. 3 представлена диаграмма, построенная по данным РФА и ИК-спектроскопии и описывающая фазовые равновесия в тройной системе

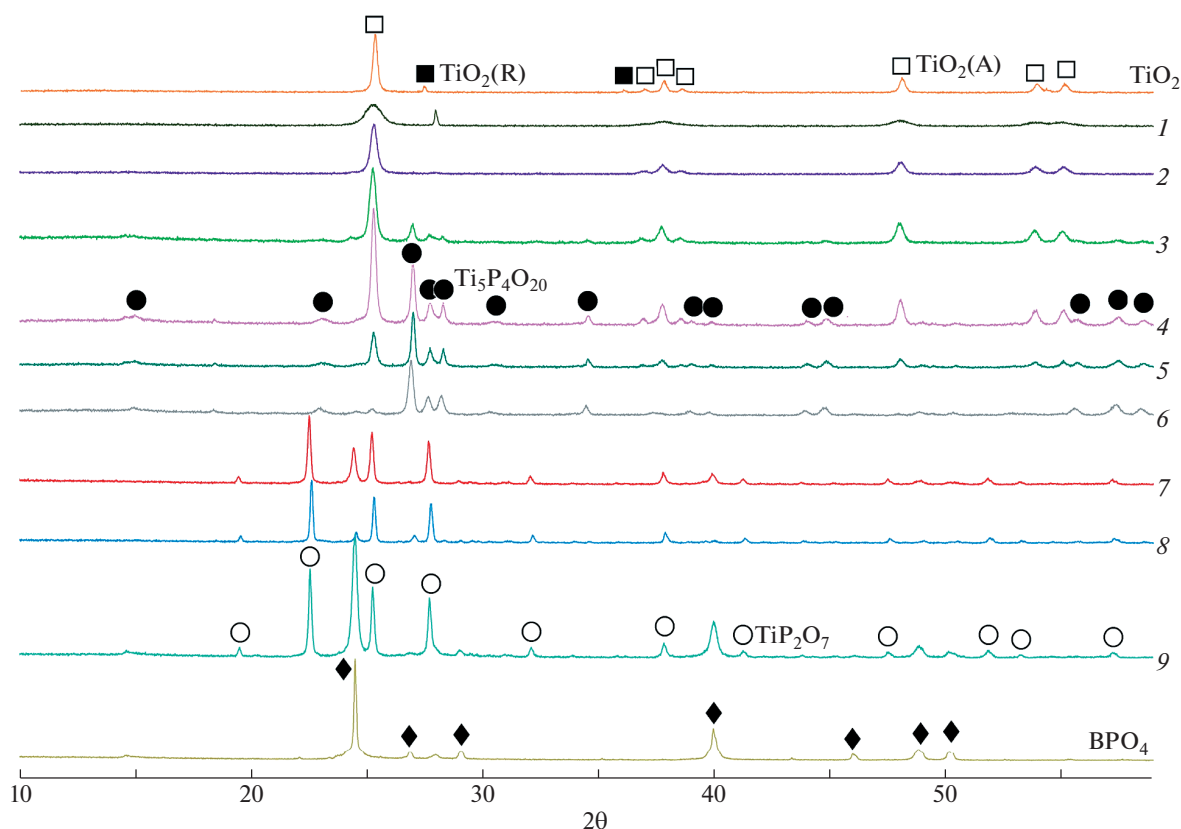


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $\text{Ti}_{1-x}(\text{BP})_{x/2}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$, шаг $x = 0.1$).

ме $\text{TiO}_2\text{--V}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ при температуре 620°C и парциальном давлении кислорода 21 кПа. Образцы $\text{Ti}_{0.9}\text{V}_{0.05}\text{P}_{0.05}\text{O}_2$ и $\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{O}_2$ находятся в области гомогенности ограниченного твердого раствора со структурой анатаза (область серого цвета на рис. 3). Заштрихованные области отвечают двухфазным равновесиям твердого раствора на основе анатаза $\text{TiO}_2(\text{A})$ с расплавом на основе V_2O_3 [$\text{V}_2\text{O}_3(\text{L})$] и $\text{TiO}_2(\text{A})$ с кристаллическим $\text{Ti}_5\text{P}_4\text{O}_{20}$.

Четыре образца от $\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{O}_2$ до $\text{Ti}_{0.4}\text{V}_{0.3}\text{P}_{0.3}\text{O}_2$ участвуют в трехфазном равновесии $\text{TiO}_2(\text{A})\text{--V}_2\text{O}_3(\text{L})\text{--Ti}_5\text{P}_4\text{O}_{20}$. Составы $\text{Ti}_{0.3}\text{V}_{0.35}\text{P}_{0.35}\text{O}_2$ и $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{O}_2$ оказываются в трехфазном равновесии $\text{Ti}_5\text{P}_4\text{O}_{20}\text{--V}_2\text{O}_3(\text{L})\text{--TiP}_2\text{O}_7$, а образец $\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.45}\text{P}_{0.45}\text{O}_2$ — в трехфазном равновесии $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{--V}_2\text{O}_3(\text{L})\text{--BPO}_4$. Существование равновесия $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{--BPO}_4\text{--P}_2\text{O}_5(\text{L})$ является следствием правила фаз.

Таким образом, в рамках исследования методом сжигания геля с поливиниловым спиртом впервые получен гомогенный образец состава $\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{O}_2$ со структурой анатаза, который является предельным с точки зрения двойного замещения титана на бор и фосфор.

Рентгенографические и ИК-спектральные исследования образцов $\text{Ti}_{1-x}(\text{BP})_{x/2}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$, шаг $x = 0.1$) позволили определить область гомогенности твердого раствора со структурой анатаза при температуре 620°C и парциальном давлении кислорода 21 кПа и построить диаграмму фазовых равновесий системы $\text{TiO}_2\text{--V}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ с участием твердого раствора на основе TiO_2 , $\text{Ti}_5\text{P}_4\text{O}_{20}$, TiP_2O_7 и BPO_4 .

Полученные результаты и разработанные подходы являются перспективными для дальнейшего развития научно-исследовательских и при-

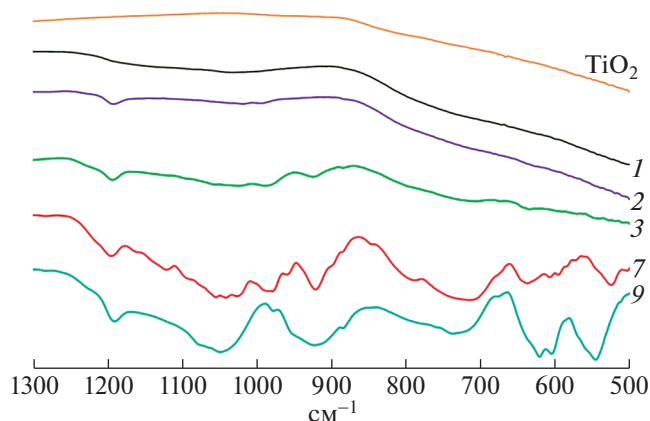


Рис. 2. ИК-спектры образцов $\text{Ti}_{1-x}(\text{BP})_{x/2}\text{O}_2$: $x = 0.0$ (TiO_2), 0.1 (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.7 (7) и 0.9 (9).

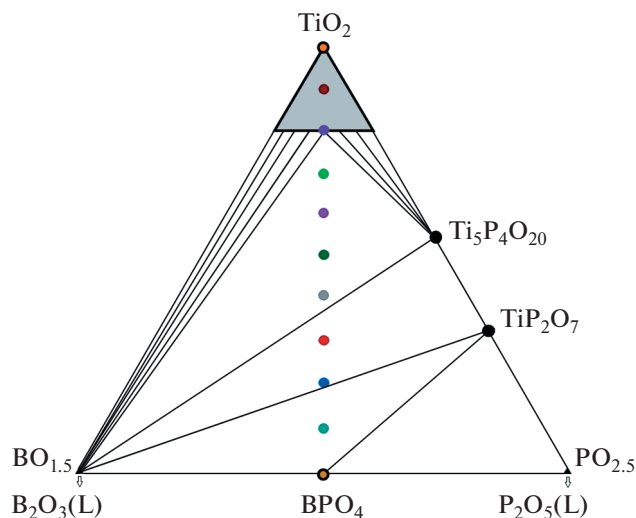


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы $\text{TiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ при температуре 620°C и парциальном давлении кислорода 21 кПа.

кладных работ в области создания безопасных материалов для обеззараживания и очистки воды.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Valeeva A.A., Dorosheva I.B., Kozlova E.A., Kamalov R.V., Vokhmintsev A.S., Selishchev D.S., Saraev A.A., Gerasimov E.Yu., Weinstein I.A., Rempel A.A. // *J. All. Compds.* 2019. V. 796. P. 293–299. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.342>
- Li L., Meng F., Hu X., Qiao L., Sun C.Q., Tian H., Zheng W. // *PLoS ONE.* 2016. V. 11. № 4. e0152726. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0152726>
- Zhou X., Jin B., Zhang S., Wang H., Yu H., Peng F. // *Electrochim. Commun.* 2012. V. 19. P. 127–130. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.03.020>
- Basha M.H., Gopal N.O., Nimbalkar D.B., Ke S.-C. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2017. V. 28. № 1. P. 987–993. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5618-7>
- Chen D., Yang D., Wang Q., Jiang Z. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. № 12. P. 4110–4116. <https://doi.org/10.1021/ie0600902>
- Kitagawa H., Kunisada T., Yamada Y., Kubo S. // *J. All. Compds.* 2010. V. 508 № 2. P. 582–586. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.125>
- Min Z., Ying D., Shijin Z., Wen C. // *Rare Metals.* 2011. V. 30. № 1. P. 243–248. <https://doi.org/10.1007/s12598-011-0278-5>
- Quiñones D.H., Rey A., Alvarez P.M., Beltrán F.J., Li Puma G. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2015. V. 178. P. 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.036>
- Bilgin Simsek E. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2017. V. 200. P. 309–322. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.016>
- Niu P., Wu G., Chen P., Zheng H., Cao Q., Jiang H. // *Front. Chem.* 2020. V. 8. 172. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00172>
- Li F., Jiang Y., Xia M., Sun M., Xue B., Liu D., Zhang X. // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. № 42. P. 18134–18141. <https://doi.org/10.1021/jp902558z>
- Yu H.-F. // *J. Phys. Chem. Solids.* 2007. V. 68. № 4. P. 600–607. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.01.050>
- Guo S., Han S., Haifeng M., Zeng C., Sun Y., Chi B., Li J. // *Mater. Res. Bull.* 2013. V. 48. № 9. P. 3032–3036. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.04.056>
- Benmokhtar S., El jazouli A., Chaminade J.P., Grave-reau P., Ménétrier M., Bourée F. // *J. Solid State Chem.* 2007. V. 180. № 10. P. 2713–2722. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.07.028>
- Chen S., Ye M., Chen H.-H., Yang X.-X., Zhao J.-T. // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 2009. V. 19. № 2. P. 139–142. <https://doi.org/10.1007/s10904-008-9245-5>
- Zhang C., Lin C., Li C., Quan Z., Liu X., Lin J. // *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112. № 6. P. 2183–2192. <https://doi.org/10.1021/jp710046x>

PHASE DIAGRAM OF THE SYSTEM $\text{TiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$

M. N. Smirnova^{a, #}, M. A. Kop'eva^a, G. D. Nipan^a, and G. E. Nikiforova^a

^a Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia Federation

[#]E-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

Presented by Academician of the RAS Yu.A. Karpov April 06, 2021

For the first time the boundaries of a solid solution with an anatase structure formed by the replacement of titanium with boron and phosphorus were experimentally determined. Samples of the nominal composition $\text{Ti}_{1-x}(\text{BP})_{x/2}\text{O}_2$ synthesized by the gel combustion method were studied by X-ray phase analysis and infrared spectroscopy. Based on the data obtained, a diagram of the $\text{TiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ system was drawn, which describes the phase equilibria between solid solution with the anatase structure, $\text{Ti}_5\text{P}_4\text{O}_{20}$, TiP_2O_7 , and BPO_4 .

Keywords: solid solutions, materials for photocatalysis