

УДК 546.824:661.183.12

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ФОСФАТОВ ТИТАНА ИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ

© 2021 г. М. В. Маслова^{1,*}, В. И. Иваненко¹,
Л. Г. Герасимова¹, член-корреспондент РАН А. И. Николаев¹

Поступило 01.06.2021 г.
После доработки 26.08.2021 г.
Принято к публикации 30.08.2021 г.

Впервые показана возможность синтеза фосфата титана из кристаллических титановых солей. Найдены оптимальные условия синтеза, при которых гетерогенное взаимодействие титансодержащих прекурсоров с фосфорной кислотой обеспечивает получение монофазного продукта состава $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ или $TiO(OH)H_2PO_4 \cdot 2H_2O$. Процесс продолжается 3–5 ч при стехиометрическом расходе компонентов и является более экологически и экономически привлекательным по сравнению с известными методами синтеза.

Ключевые слова: титановые соли, прекурсор, фосфаты титана, гетерогенный синтез

DOI: 10.31857/S2686953521040051

В последнее время слоистые фосфаты привлекают внимание исследователей благодаря их возможному использованию в качестве сорбентов, катализаторов, биосенсоров, ионных проводников и электродных материалов [1–3]. Среди семейства слоистых фосфатных материалов фосфаты титана (ФТ) известны широким разнообразием композиции и кристаллических структур. Наиболее изученным является слоистый фосфат титана состава $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (α -TiP) [4]. Внедрение органических молекул в его межслоевое пространство ведет к получению новых композиций, имеющих широкую область применения – от косметики до создания материалов с супер-ионной проводимостью [5]. Кроме того, замещение водорода фосфатных групп на катионы других металлов в кристаллической решетке α -TiP наделяет его уникальными свойствами, такими как нелинейные оптические, электрохимические свойства и антимикробная активность [6, 7]. Менее изученным является фосфат титана $TiO(OH)H_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (TiHP). Наличие $H_2PO_4^-$ сильнокислотных центров обеспечивает его

успешную работу в качестве сорбента по отношению к тяжелым металлам в широкой области pH рабочих растворов, а также в качестве прекурсора при получении анодных материалов [8].

Большинство известных способов синтеза указанных ФТ основано на взаимодействии фосфорной кислоты с растворами титансодержащих прекурсоров (сульфаты или хлориды титана). Синтез таких материалов достаточно сложен, это длительный и многоступенчатый процесс, требующий жестких условий ведения процесса, большого расхода реагентов, высоких температур, использования автоклавного оборудования и органических темплатов, характеризуется низкими скоростями проведения практически всех операций, при которых образуется большой объем жидких стоков. Кроме того, как правило, одностадийным синтезом не удастся получить чистую фазу и требуются дополнительные операции по разделению смеси фаз на монопродукты [1, 9]. Экономическая и экологическая нецелесообразность производства таких материалов известными методами требует поиска новых решений с привлечением более эффективных прекурсоров.

В рамках данной работы предложен новый подход к синтезу фосфатов титана из кристаллических титановых солей – сульфата титанила и аммония $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (СТА) и сульфата титанила моногидрата – $TiOSO_4 \cdot H_2O$ (СТМ), которые являются полупродуктами переработки практически любого титанового сырья. Несмотря на то что растворы таких солей широко используются для синтеза ФТ, данных об использовании

¹ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук” (ИХТРЭМС КНЦ РАН), 184209 Апатиты, Россия

* E-mail: m.maslova@ksc.ru

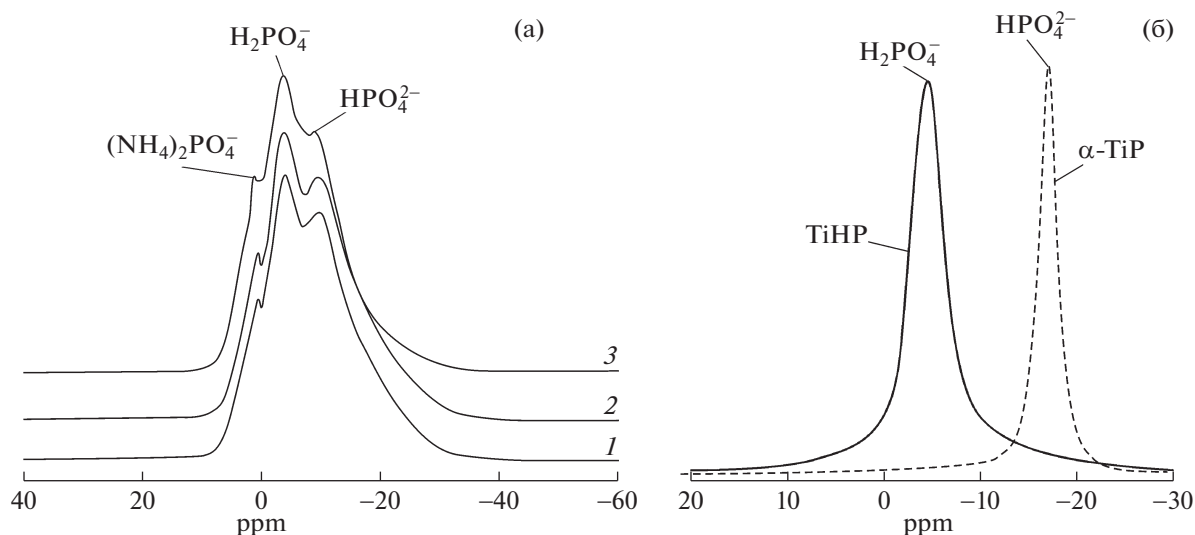


Рис. 1. Спектры ^{31}P ЯМР: аммонийсодержащий ФТ, полученный при обработке СТА раствором 30%-й H_3PO_4 (а); TiHP, полученный после промывки аммонийсодержащего ФТ 0.1 М HCl (б); α -TiP, полученный при обработке СТМ раствором 50%-й H_3PO_4 (б).

кристаллических титановых прекурсоров как в отечественной, так и зарубежной литературе не найдено.

Синтез ФТ осуществлялся путем гетерогенного взаимодействия кристаллических солей титана с раствором фосфорной кислоты концентрации 10–50% при мольном соотношении $\text{TiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 0.5\text{--}1.5$. Процесс проводился при температуре 60°C в течение 3–5 ч. Полученные осадки отделялись фильтрованием, промывались водой для удаления маточного раствора и сушились при 60°C .

Для обоснования нового метода синтеза ФТ изучено влияние состава прекурсора, а также расхода и концентрации фосфорной кислоты на состав и структуру образующегося фосфата титана. Все составы конечных и промежуточных фаз подтверждены данными химического анализа, методами РФА, ТГ–ДТА, ЯМР- и ИК-спектроскопии.

При обработке СТА фосфорной кислотой получены поликомпонентные осадки, содержащие фазы состава $\text{TiO}(\text{NH}_4)[(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4](\text{HPO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TiOH}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1а).

Обработка осадков раствором 0.1 М HCl сопровождалась протонированием гидрофосфатных и аммонийсодержащих групп. В результате протонирования дифосфатного соединения при его кислотной обработке получена чистая фаза аморфного $\text{TiO}(\text{OH})\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Найденная корреляция между условиями синтеза и составом конечных фаз позволила выбрать и научно обосновать оптимальные параметры синтеза (30%-я H_3PO_4 при мольном расходе $\text{TiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 1.5$, время синтеза – 4 ч), обеспечивающие получение монофаз-

ного конечного продукта – $\text{TiO}(\text{OH})\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TiHP) (рис. 1б). Эта же фаза выделяется при взаимодействии другого кристаллического прекурсора – СТМ с 10%-й H_3PO_4 за 5 ч от начала синтеза при стехиометрическом расходе компонентов ($\text{TiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 0.5$).

Согласно литературным данным, достаточно трудно получить чистую фазу α -фосфата титана при стехиометрическом расходе компонентов. Известна только одна работа, в которой при исходном мольном отношении $\text{TiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 1.2$ удалось получить полукристаллический α -TiP [10].

Настоящие исследования показали, что гетерогенное взаимодействие СТМ и 20–40%-й фосфорной кислоты при мольном расходе $\text{TiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 0.5\text{--}1.0$ приводит к образованию смеси двух фаз – TiHP и α -TiP. Чем более концентрированная фосфорная кислота использовалась в синтезе, тем выше была доля α -TiP в составе конечного продукта. При концентрации H_3PO_4 50% и стехиометрическом расходе $\text{TiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 1$ через 3 ч гетерогенного взаимодействия на РФА-спектре зарегистрированы пики, соответствующие только кристаллической фазе α -TiP (рис. 1б; рис. 2, кривая 4), что указывает на чистоту конечного продукта.

На рис. 3 приведены ИК-спектры образцов аморфного TiHP и кристаллического α -TiP. Полоса поглощения в области 3400 см^{-1} соответствует валентным колебаниям O–H-связей, а в области 1630 см^{-1} – деформационным колебаниям молекул воды и гидроксильных групп. О наличии более развитой системы водородных связей в образце TiHP, по сравнению с α -фосфатом титана,

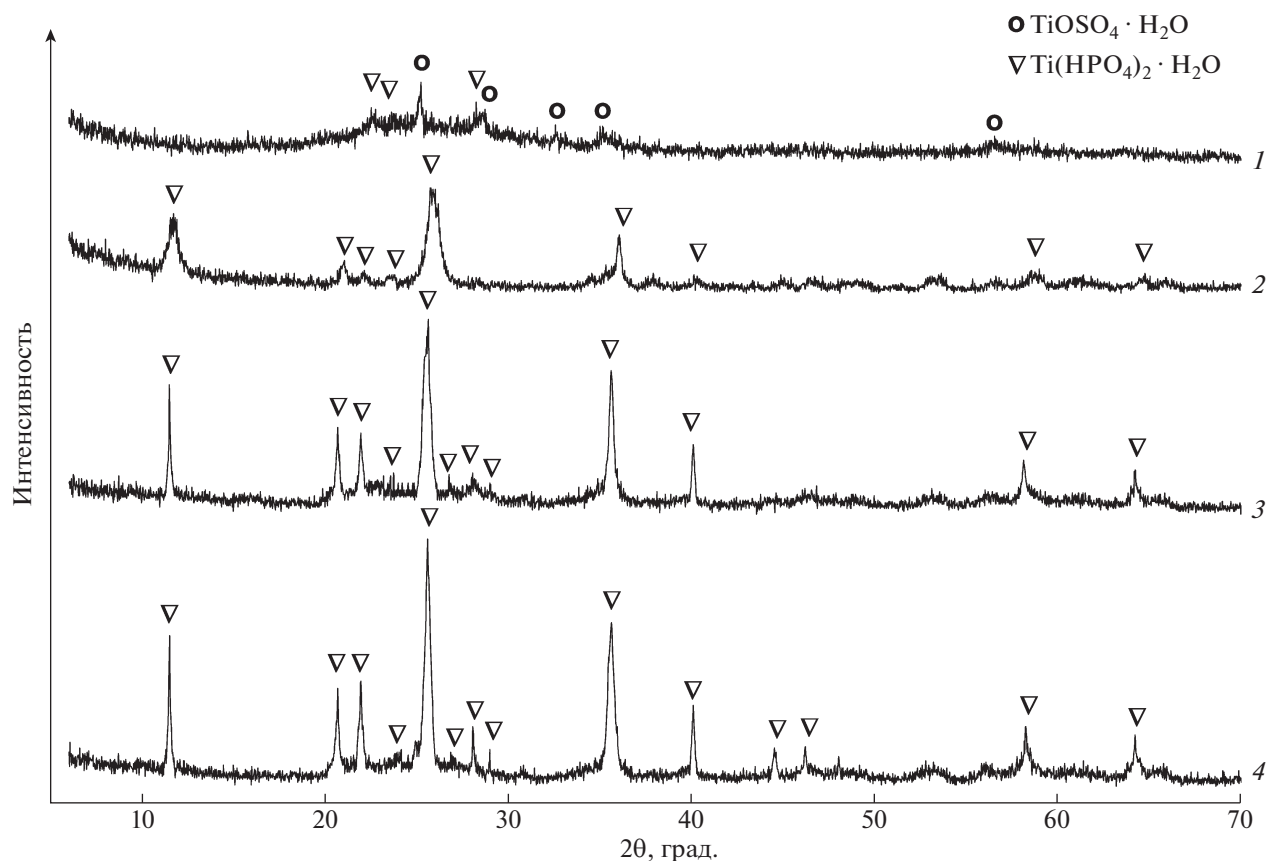


Рис. 2. Спектры РФА продукта взаимодействия СТМ с 50%-й H₃PO₄ при различном времени синтеза: 0.5 ч (спектр 1), 1 ч (спектр 2), 2 ч (спектр 3) и 3 ч (спектр 4).

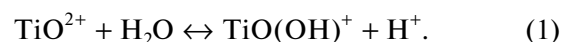
свидетельствует появление полосы 637 см⁻¹ (спектр 1), которую можно отнести к либрационным колебаниям связи Ti–OH₂, обусловленным ограничением в подвижности аквалиганда за счет посторонних межзатомных взаимодействий, приводящих к образованию водородных связей.

Широкая полоса в области 900–1300 см⁻¹ (спектр 2) относится к валентным колебаниям связи P–O тетраэдра [PO₄] [11]. Слабая связь HPO₄-иона с титаном (IV) из-за повышенного отрицательного заряда атомов кислорода во внутренней координационной сфере титана (IV) и водородно-мостиковый характер связывания существенно не изменяют симметрию тетраэдра [PO₄]. На спектрах TiНР наблюдается одна широкая полоса поглощения. В отличие от аморфного TiНР, для кристаллического α-TiP наблюдается расщепление полос, что указывает на снижение симметрии [PO₄]-групп и вызвано заменой связи Ti–OP(O)(OH)₂ на связь Ti=O₂PO(OH). Это, как видно на спектре, приводит к уменьшению длины P–O-связи и, таким образом, к сдвигу колебаний в высокочастотную область. Такая же тенденция наблюдается для деформационных колебаний связей P–O в

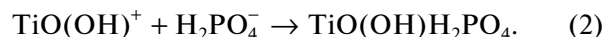
диапазоне 400–600 см⁻¹. Для образца TiНР полоса 749 см⁻¹ отнесена к валентному колебанию Ti–OH-групп [12]. Результаты ИК-спектроскопии подтвердили выводы о составе полученных фосфатов титана.

На основании результатов исследований предложен механизм формирования фосфатов титана при гетерогенном взаимодействии СТА и СТМ с фосфорной кислотой различной концентрации.

Поскольку СТА обладает высокой растворимостью в водных средах, механизм формирования ФТ основан на процессах растворения СТА/осаждения ФТ. Растворение СТА сопровождается переходом титанил-иона, сульфатных групп и аммонийного иона в раствор. При этом титанил-ион подвергается частичному гидролизу в соответствии с реакцией:



Взаимодействие TiO(OH)⁺ с фосфат-ионами протекает по реакции:



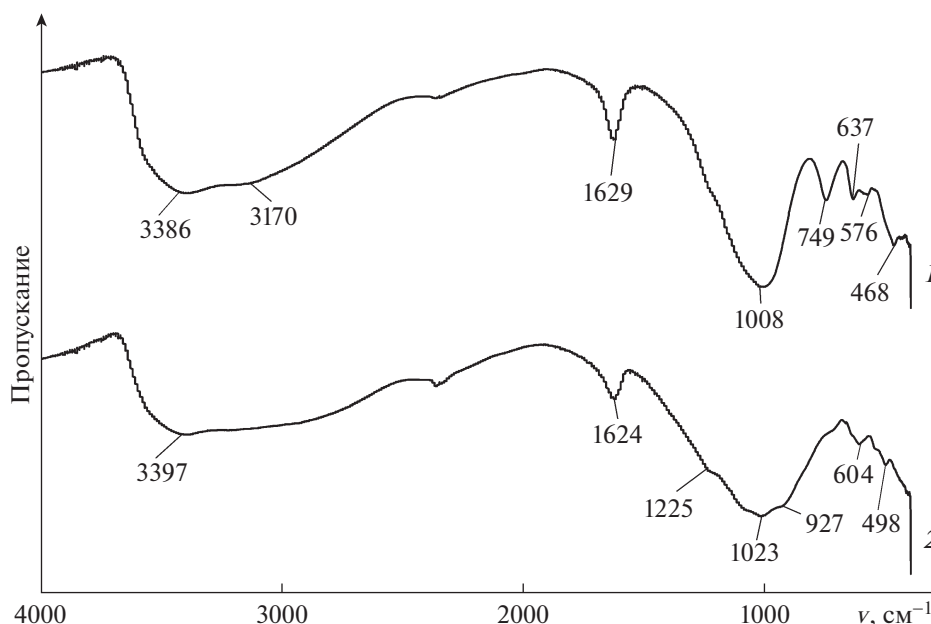
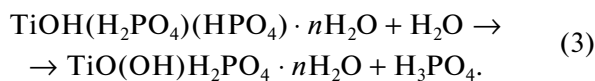


Рис. 3. ИК-спектры синтезированных продуктов: TiHP (спектр 1) и α -TiP (спектр 2).

При взаимодействии TiO^{2+} с H_2PO_4^- сильная поляризация последнего в поле иона титана (IV) приводит к его депротонированию с образованием бидентатного лиганда HPO_4^{2-} . Перераспределение электронной плотности между ионами октаэдрической внутренней координационной сферы титана (IV) вызывает удлинение Ti–O-связи. У атома кислорода титанильной группы появляется более высокий эффективный отрицательный заряд и, следовательно, повышенная активность к межмолекулярному взаимодействию, особенно с ионами водорода или аммония, с образованием Ti–O–H- или Ti–O–NH₄-связей. При этом значительная концентрация ионов аммония в растворе обуславливает наличие в твердой фазе NH₄⁺-замещенных фосфатных групп. Таким образом, образующиеся дифосфатные соединения титана, полученные гетерогенным взаимодействием СТА и фосфорной кислоты, имеют вид $\text{TiO}(\text{NH}_4)[(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4](\text{HPO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Результатом протонирования такого дифосфатного соединения титана при кислотной промывке раствором 0.1 М HCl следует ожидать образование соединения состава $\text{TiOH}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и последующую его трансформацию по схеме:

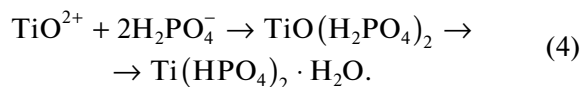


Учитывая ограниченную растворимость кристаллического СТМ в водных средах, процесс его взаимодействия с раствором фосфорной кислоты может включать образование фосфата титана как

непосредственно на поверхности кристаллической твердой фазы, так и в растворе при частичном растворении СТМ. Процесс начинается с разрыва связи между титанил-ионом и сульфатной группой. Как и в случае с использованием СТА, отсутствие высокой концентрации ионов водорода в реакционной смеси обуславливает частичный гидролиз титанил-ионов как на поверхности твердой фазы, так и в растворе.

В 10%-й H_3PO_4 равновесие (1) в системе смещено вправо, что ведет к образованию TiHP в соответствии с реакцией (2).

Чем более концентрированная кислота используется для синтеза, тем меньше $\text{TiO}(\text{OH})^+$ образуется в реакционной системе, и равновесие реакции (1) смещается в сторону негидролизованного TiO^{2+} . Взаимодействие титанил-иона с H_2PO_4^- ведет к образованию $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ через $\text{TiO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ с последующим протонированием оксолиганда титанильной группы и депротонированием дигидрофосфатных групп:



Протонированию способствует перераспределение электронной плотности во внутренней координационной сфере образующегося промежуточного комплексного соединения $\text{TiO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, когда H_2PO_4^- -лиганды, входя во внутреннюю координационную сферу, ослабляют связь Ti=O титанильной группы и увеличивают отрицательный заряд оксо-лиганда, делая последний более спо-

собным к межмолекулярному взаимодействию. Значительная концентрация ионов водорода в растворе приводит к протонированию кислорода с переводом оксо-лиганда в аква-лиганд. При этом атом титана становится более электронодефицитным и поляризует находящиеся во внутренней координационной сфере ацидо-лиганды, ослабляя их связь с протонами. Это в свою очередь приводит к депротонированию монодентатных H_2PO_4 -лигандов и образованию бидентатных HPO_4 -лигандов.

Таким образом, разработан новый метод синтеза монофазных фосфатов титана различного состава из кристаллических титаносодержащих прекурсоров. По сравнению с известными методами синтеза ФТ предложенный способ экологически привлекателен, протекает в течение 3–5 ч и позволяет получать фосфат титана заданного структурного типа в одну стадию при стехиометрическом расходе компонентов. Новый метод отвечает всем требованиям “зеленой технологии” и открывает большие возможности получения фосфатов титана для различных практических применений. Предложенные способы синтеза защищены патентами РФ [13, 14] и прошли испытания в укрупненном масштабе.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта № 17-19-01522П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kapnisti M., Noli F., Misaelides P., Vourlias G., Karfaridis D., Hatzidimitriou A.* // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 342. P. 184–195. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.066>
2. *Dasireddy V.D.B.C., Hanzel D., Bharuth-Ram K., Liko-zar B.* // *RSC Adv.* 2019. V. 9 (53). P. 30989–31003. <https://doi.org/10.1039/C9RA02327E>
3. *Nakano K., Noda Y., Tanibata N., Nakayama M., Kajihara K., Kanamura K.* // *RSC Adv.* 2019. V. 9 (22). P. 12590–12595. <https://doi.org/10.1039/C9RA00513G>
4. *Alberti G.* // *Accounts Chem. Res.* 1978. V. 11 (4). P. 163–170. <https://doi.org/10.1021/ar50124a007>
5. *Guo S., Han S.* // *J. Power Sources* 2014. V. 267. P. 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.011>
6. *Zhu Y., Hasegawa G., Kanamori K., Kiyomura T., Kurata H., Hayashi K., Nakanishi K.* // *CrystEngComm.* 2017. V. 19 (31). P. 4551–4560. <https://doi.org/10.1039/c7ce01123g>
7. *Rajini A., Adepu A.K., Chirra S., Venkatathri N.* // *RSC Adv.* 2015. V. 5 (106). P. 87713–87722. <https://doi.org/10.1039/C5RA15084A>
8. *Maslova M., Ivanenko V., Gerasimova L., Larsson A.-C., Antzutkin O.N.* // *J. Mater. Sci.* 2021. V. 56 (16). P. 9929–9950. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-05876-4>
9. *Hazra Chowdhury A., Hazra Chowdhury I., Biswas S., Chakraborty P., Islam S.M.* // *New J. Chem.* 2020. V. 44 (38). P. 16452–16460. <https://doi.org/10.1039/D0NJ03182H>
10. *Trublet M., Rusanova D., Antzutkin O.N.* // *New J. Chem.* 2018. V. 42 (2). P. 838–845. <https://doi.org/10.1039/c7nj03065g>
11. *Stanghellini P.L., Boccacali E., Diana E., Alberti G., Vivani R.* // *Inorg. Chem.* 2004. V. 43. P. 5698–5703. <https://doi.org/10.1021/ic049565c>
12. *Takahashi H., Oi T., Hosoe M.* // *J. Mater. Chem.* 2002. V. 12 (8). P. 2513–2518. <https://doi.org/10.1039/b203266j>
13. *Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Маслова М.В., Щукина Е.С.* / Патент РФ № 2595657. 2016.
14. *Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Щукина Е.С., Рыжук Н.Л.* / Патент РФ № 2647304. 2018.

NEW APPROACHES TO SYNTHESIS OF TITANIUM PHOSPHATES FROM CRYSTALLINE PRECURSORS

M. V. Maslova^{a,*}, V. I. Ivanenko^a, L. G. Gerasimova^a, and Corresponding Member of the RAS A. I. Nikolaev^a

^a *Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” Science Centre of the Russian Academy of Sciences (ICT KSC RAS), 184209 Apatity, Russian Federation*

*E-mail: m.maslova@ksc.ru

A new simplified synthesis of titanium phosphates from solid titanium precursors has been shown. The easy way to obtain $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{TiO}(\text{OH})\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ has been provided by the heterogeneous synthesis under the optimal reaction conditions (short reaction time 3–5 h and stoichiometric ratio of initial reagents). In contrast to current solution-based method, application of crystalline precursors makes it possible to cut markedly the number of synthesis stages and amount of effluents. So, the titanium phosphates of required composition can be obtained by an environmentally friendly technique.

Keywords: titanium solid precursor, titanium phosphate, heterogeneous synthesis