

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.01

ТВЕРДЫЙ РАСТВОР $Ti_{0.8}V_{0.1}P_{0.1}O_2$ СО СТРУКТУРОЙ АНАТАЗА

© 2021 г. М. Н. Смирнова^{а, *}, М. А. Копьева^а, Г. Е. Никифорова^а, А. Д. Япрынцева^а, Г. Д. Нипан^а^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

Поступила в редакцию 20.05.2021 г.

После доработки 10.06.2021 г.

Принята к публикации 14.06.2021 г.

Гомогенный твердый раствор состава $Ti_{1-x}(BP)_{x/2}O_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) со структурой анатаза получен методом сжигания геля с поливиниловым спиртом. Возможность совместного замещения атомов титана на бор и фосфор в структуре анатаза оценена при исследовании образцов серии $Ti_{1-x}(BP)_{x/2}O_2$ ($0 \leq x \leq 1$, шаг $x = 0.1$) методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. На основе полученных данных построена диаграмма системы $TiO_2-V_2O_3-P_2O_5$, описывающая фазовые равновесия с участием твердого раствора $Ti_{1-x}(BP)_{x/2}O_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$), $Ti_5P_4O_{20}$, TiP_2O_7 , VO_4 и расплава. Анализ спектров поглощения $Ti_{0.9}V_{0.05}P_{0.05}O_2$ и $Ti_{0.8}V_{0.1}P_{0.1}O_2$ в диапазоне 290–1000 нм показал, что эквимоллярное введение В и Р в анатаз смещает край полосы поглощения в красную область. Определены удельная поверхность, скелетная плотность и размер частиц образца $Ti_{0.8}V_{0.1}P_{0.1}O_2$ со структурой анатаза.

Ключевые слова: оксид титана, бор, фосфор, рентгенофазовый анализ, спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X21120187

ВВЕДЕНИЕ

Разработка безопасных методов обеззараживания воды, основанных на использовании каталитических систем на основе оксида титана (TiO_2), является актуальной задачей современного фотокатализа [1, 2]. Несмотря на высокую востребованность данного подхода, его применение неизбежно связано с образованием в воде токсичных неорганических примесей в результате вымывания каталитических добавок. Теоретический анализ показывает, что проблема может быть решена при двойном замещении Ti в анатазе на В и Р [3]. Добавление простых оксидов бора и фосфора [4] не приводит к эффективному фотокатализу в видимой области излучения по сравнению с активностью чистого TiO_2 при ультрафиолетовом излучении [5]. Возможность осуществления совместного замещения Ti^{4+} на V^{3+} и P^{5+} в TiO_2 экспериментально подтверждена [6, 7], но количественно не исследована. В результате анодного оксидирования титана в органическом электролите, содержащем триэтилборат (C_2H_5O)₃В и трибутилфосфат (C_4H_9O)₃Р, после отжига при 450°C были получены нанотрубки TiO_2 , допированные 2.57 ат. % В и 2.87 ат. % Р (XPS-анализ) [6]. Золь-гель методом при использовании (C_3H_7O)₄Ti, H_3BO_3 и H_3PO_4 после отжига ксерогеля при 400, 500, 600 и 700°C получены образцы анатаза, содержащие В и Р (XPS-анализ), для ко-

торых улучшилась фотокаталитическая активность в видимой части спектра по сравнению с чистым TiO_2 [7]. Одинарное замещение на бор в результате золь-гель синтеза с использованием $Ti(C_4H_9O)_4$ и H_3BO_3 позволило получить однофазный анатаз при исходном отношении В : Ti = 0.1, сохранявший гомогенность в интервале температур 400–500°C [8]. В интервале 600–700°C выделялся V_2O_3 , а при 800°C вместо примеси V_2O_3 образовывалась высокотемпературная модификация TiO_2 – рутил [8]. Твердофазный синтез (добавка 5 мол. % V_2O_3 к TiO_2) при 1200°C приводил к образованию гомогенного рутила [9]. Сообщается о получении анатаза золь-гель методом в широком интервале исходных отношений (В : Ti = 0.1–0.8, отжиг при 600°C, появление рутила при 650°C), но XPS-анализ образца В : Ti = 0.6 показал, что реальное содержание бора составляет 3.48 ат. % [10]. При гомогенном допировании 3 мас. % В оксида титана (золь-гель синтез, отжиг при 500°C) обнаружен концентрационный градиент: в объеме анатаза отношение В : Ti = 0.068 (метод ICP), а на поверхности – 0.469 (XPS) [11]. В неоднородном образце 12 мас. % В, содержащем V_2O_3/H_3BO_3 , отношение В : Ti для анатаза составило 0.273 (ICP) и 0.693 (XPS) [11]. Отношение В : Ti = 0.6 соответствовало исходному (EDX) для гомогенного образца 8 мас. % В– TiO_2 , полученного золь-гель гидротермальным

методом и отожженного при 500°C [12]. При осаждении с помощью NH_4OH из раствора $Ti(C_4H_9O)_4$ с H_3VO_3 и отжиге при 500°C образовывалась смесь анатаза и рутила, содержащая до 15 мас. % В [13].

Замещение титана на фосфор в TiO_2 осложняется образованием на воздухе соединений TiP_2O_7 и $(TiO)_2P_2O_7$ [14] (или $Ti_2O(PO_4)_2$ [15]), а при низком парциальном давлении кислорода или в атмосфере галогена — $Ti_5O_4(PO_4)_4$, $Ti_{31}O_{24}(PO_4)_{24}$, $Ti_4O_3(PO_4)_3$ и $TiPO_4$ [16]. В результате золь-гель синтеза с $Ti(C_4H_9O)_4$ и H_3PO_4 после отжига при 900°C анатаз оставался однофазным для исходного $P : Ti = 0.1$ (ICP — 0.1061, FTIR — 0.0938, XPS — 0.1992) и переходил в рутил при 1000°C [17]. Более низкие температуры (600°C) позволяли сохранять гомогенность до отношения $P : Ti = 0.3$ [18]. Однофазный анатаз с отношением $P : Ti = 0.1$ (прекурсоры $Ti(C_4H_9O)_4$ и H_3PO_4) кристаллизовался в результате гидротермального синтеза при 200°C [19]. Введение P в TiO_2 позволяет повысить температуру полиморфного перехода анатаз—рутил на сотни градусов [20].

Настоящее исследование нацелено на установление предельного замещения титана на бор и фосфор в TiO_2 при сохранении структуры анатаза, а также на оценку возможности использования твердого раствора $Ti_{1-x}(BP)_{x/2}O_2$ в качестве фотокатализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения образцов состава $Ti_{1-x}(BP)_{x/2}O_2$ ($0 \leq x \leq 1$) в качестве исходных реагентов использовали тетрабутилат титана $(C_4H_9O)_4Ti$, борную кислоту H_3VO_3 и дигидроортофосфат аммония $NH_4H_2PO_4$. Рассчитанное количество $(C_4H_9O)_4Ti$ прикапывали к водному раствору смеси H_3VO_3 и $NH_4H_2PO_4$ и добавляли 2 мл разбавленной азотной кислоты. Полученный раствор приливали к горячему раствору поливинилового спирта. Раствор упаривали досуха, образовавшийся порошок переносили в керамический тигель и прокаливали при 620°C .

Рентгенофазовый анализ порошков выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (излучение CuK_α) в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ с шагом сканирования 0.0133° . Обработку результатов проводили с помощью программного пакета Diffra.evа.

ИК-спектры образцов регистрировали с использованием спектрометра Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR в области $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} .

Элементный CHN-анализ проводили с помощью анализатора серии EA 3000 EuroVector.

Спектры диффузного отражения в диапазоне $200 - 1000 \text{ нм}$ регистрировали с помощью модульной оптической системы Ocean Optics (дейтериево-галогеновый источник DH-2000-BAL, интегрирующая сфера ISP-80-8-R диаметром 80 мм, детектор QE650000). В качестве образца сравнения использовали стандарт WS-1 (Ocean Optics) из политетрафторэтилена.

Удельную поверхность S образцов измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора ATX-06 (Катакон, Россия), основываясь на модели Брунауэра—Эммета—Теллера, пятиточечным методом в диапазоне относительных давлений $p/p_0 = 0.05 - 0.25$. Образцы дегазировали в токе азота при 200°C в течение 1 ч.

Скелетную плотность определяли с помощью гелиевого пикнометра Thermo Fisher Scientific Pycnomatic ATC (США). Образец помещали в кювету, заполненную гелием. Объем, не занятый атомами гелия, принимался за скелетный объем, и при известной массе образца рассчитывали плотность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы образцов $Ti_{1-x}(BP)_{x/2}O_2$ ($0 \leq x \leq 1$) представлены на рис. 1. При эквимоллярном замещении Ti на B и P ограниченный твердый раствор со структурой анатаза распространяется до состава $Ti_{0.8}V_{0.1}P_{0.1}O_2$, при этом исчезает примесь рутила (рис. 1, кривая 2). Рефлекс около 28° для состава $Ti_{0.9}V_{0.05}P_{0.05}O_2$ (рис. 1, кривая 1), вероятно, связан с образованием сассолина (H_3VO_3). В интервале составов $Ti_{0.7}V_{0.15}P_{0.15}O_2 - Ti_{0.5}V_{0.25}P_{0.25}O_2$ наряду с анатазом образуется $Ti_5P_4O_{20}$ (рис. 1, кривые 3–6), а для $Ti_{0.4}V_{0.3}P_{0.3}O_2$ появляется примесь VPO_4 (рис. 1, кривая 6). В результате дальнейшего замещения $Ti_{0.3}V_{0.35}P_{0.35}O_2 - Ti_{0.1}V_{0.45}P_{0.45}O_2$ исчезает анатаз, вместо $Ti_5P_4O_{20}$ образуется TiP_2O_7 и увеличивается содержание тетрагональной фазы VPO_4 (рис. 1, кривые 7–9), которая, как показали эксперименты, не растворяет в заметных количествах TiO_2 . При добавлении V_2O_3 к смеси TiP_2O_7 и $Ti_5P_4O_{20}$ увеличивается содержание фазы $Ti_5P_4O_{20}$, что свидетельствует об ограниченной растворимости в ней V_2O_3 при температуре 620°C .

Спектры отдельных образцов в информативной ИК-области пропускания $500 - 1600 \text{ см}^{-1}$ приведены на рис. 2. В спектрах TiO_2 и $Ti_{0.9}V_{0.05}P_{0.05}O_2$ отсутствуют заметные пики (рис. 2, кривая 1). Для $Ti_{0.8}V_{0.1}P_{0.1}O_2$ (рис. 2, кривая 2) появляются пики асимметричных и симметричных валентных колебаний В—О при 1450 и 880 см^{-1} соответственно, а также пик деформационных колебаний В—О—Н при 1190 см^{-1} [21, 22], сохраняющиеся в спектрах 3, 7 и 9. Пики асимметричных и симметричных

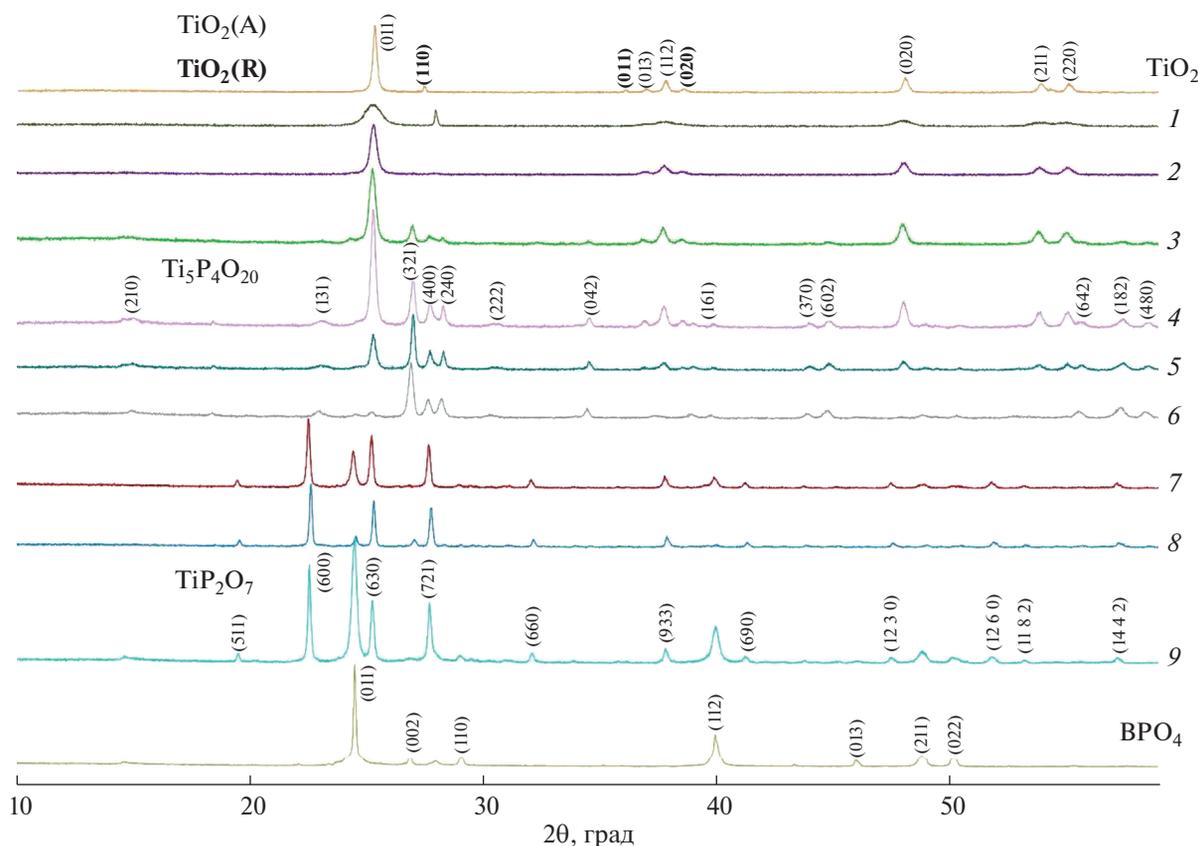


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ образцов TiO_2 , BPO_4 и $\text{Ti}_{1-x}(\text{BP})_{x/2}\text{O}_2$, где $1-x = 0.9$ (1), 0.8 (2), 0.7 (3), 0.6 (4), 0.5 (5), 0.4 (6), 0.3 (7), 0.2 (8), 0.1 (9).

валентных колебаний группы PO_4 при 1010 и 990 см^{-1} (рис. 2, кривая 2) [23], начиная с $\text{Ti}_{0.7}\text{B}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{O}_2$ (рис. 2, кривая 3), дополняют пик асимметричных валентных колебаний $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ при 925 см^{-1} [17]. В случае $\text{Ti}_{0.3}\text{B}_{0.35}\text{P}_{0.35}\text{O}_2$ (рис. 2, кривая 7) асимметричные и симметричные валентные колебания PO_4 представлены наборами пиков в интервалах 1020–1160 и $950\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, а асимметричным деформационным колебаниям PO_4 соответствуют пики из интервала $525\text{--}635\text{ см}^{-1}$ [23]. Кроме того, пик при 1040 см^{-1} и набор пиков в интервале $700\text{--}850\text{ см}^{-1}$ отвечают колебаниям $\text{P}-\text{O}$ [17] и непрерывным цепям $-\text{Ti}-\text{O}-$ в матрице $\text{Ti}-\text{O}-\text{P}$ [17, 23]. В спектре (рис. 2, кривая 9) пики $-\text{Ti}-\text{O}-$ исчезают и появляются пики, характерные для кристаллического BPO_4 (545 , 605 , 620 , 940 и 1080 см^{-1}) [24, 25].

На рис. 3 представлена диаграмма, построенная на основе полученных экспериментальных данных и диаграмм плавкости граничных бинарных систем $\text{TiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ [26], $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ [27] и $\text{B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ [28, 29], описывающая фазовые равновесия в тройной системе $\text{TiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$.

В соответствии с экспериментальной триангуляцией область гомогенности твердого раствора со структурой анатаза (залита серым на рис. 3) ограничена линией, связывающей составы $\text{Ti}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_2\text{--Ti}_{0.8}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{O}_2\text{--Ti}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_2$. Выше 700°C в результате полиморфного превращения твердый раствор со структурой анатаза $\text{TiO}_2(\text{A})$ переходит в твердый раствор со структурой рутила $\text{TiO}_2(\text{R})$, в котором содержание бора и фосфора падает с ростом температуры. Области двухфазных равновесий твердого раствора TiO_2 с B_2O_3 и $\text{Ti}_5\text{P}_4\text{O}_{20}$ на рис. 3 заштрихованы. Трехфазное равновесие $\text{TiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Ti}_5\text{P}_4\text{O}_{20}$ при перемещении по ноду $\text{TiO}_2\text{--BPO}_4$ переходит в равновесие B_2O_3 с фазой переменной состава $\text{Ti}_5\text{P}_4\text{O}_{20}\text{--Ti}_5\text{P}_6\text{O}_{25}$ [27] (заштрихованная область на рис. 3) и последовательно в равновесия $\text{Ti}_5\text{P}_6\text{O}_{25}\text{--B}_2\text{O}_3\text{--TiP}_2\text{O}_7$, $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BPO}_4$ и $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{--BPO}_4\text{--P}_2\text{O}_5$. Все тройные эвтектики системы (три с расплавом на основе B_2O_3 и одна с расплавом на основе P_2O_5) являются вырожденными. На рис. 3 тонкими штриховыми изотермическими кривыми представлена схема проекции поверхности ликвидуса на треугольник составов. Поверхность первичной

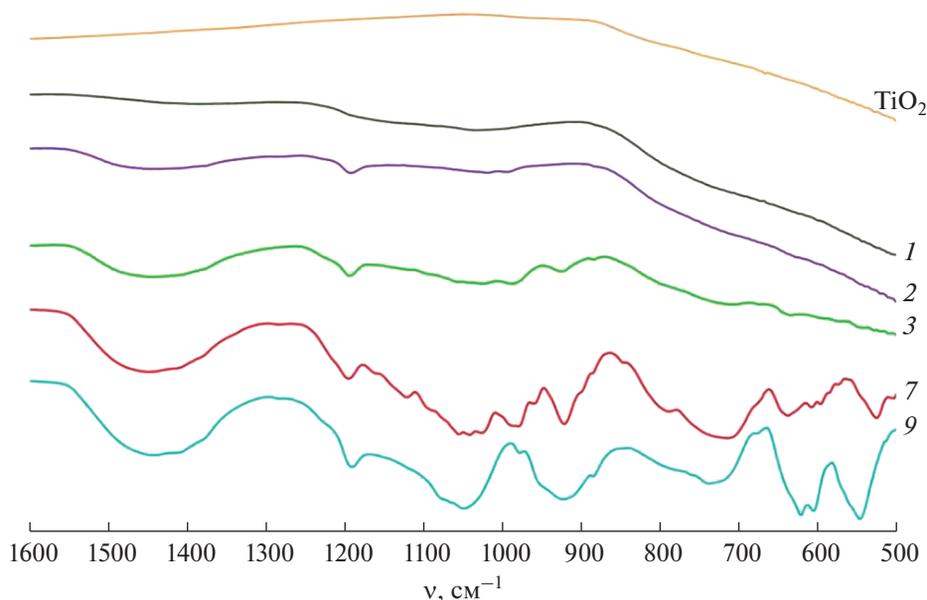


Рис. 2. ИК-спектры образцов TiO_2 и $\text{Ti}_{1-x}(\text{BP})_{x/2}\text{O}_2$, где $1-x = 0.9$ (1), 0.8 (2), 0.7 (3), 0.3 (7), 0.2 (8).

кристаллизации VPO_4 ограничена толстой штриховой линией $0.5\text{V}_2\text{O}_3-0.5\text{P}_2\text{O}_5$, поверхность конгруэнтно плавящейся фазы TiP_2O_7 (1500°C [27]) заключена между линиями $0.5\text{V}_2\text{O}_3-0.5\text{P}_2\text{O}_5$ и $0.5\text{V}_2\text{O}_3-p$ (перитектическое плавление $\text{Ti}_5\text{P}_6\text{O}_{25}$ при 1260°C [27]), а поверхность кристаллизации фазы переменного состава $\text{Ti}_5\text{P}_4\text{O}_{20}-\text{Ti}_3\text{P}_6\text{O}_{25}$ находится между линиями $0.5\text{V}_2\text{O}_3-p$ и $0.5\text{V}_2\text{O}_3-e$ (эвтектика $\text{Ti}_3\text{P}_4\text{O}_{20}-\text{TiO}_2(\text{R})$ при 1180°C [27]). На поверхности кристаллизации $\text{TiO}_2(\text{R})$, ограниченной линией $0.5\text{V}_2\text{O}_3-e$, располагается купол расслаивания (кривая L_1-L_2 на рис. 3), распространяющийся из системы $\text{TiO}_2-\text{V}_2\text{O}_3$ (1400°C [26]).

Для граничного состава твердого раствора $\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{O}_2$ была оценена возможность использования его в качестве фотокатализатора. Прежде всего было определено содержание возможных примесей С, Н и N в полученном образце. Как видно из табл. 1, содержание С не превысило 0.1%, содержание Н составило $\sim 0.5\%$, что указы-

вает на наличие адсорбированной на поверхности образца $\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{O}_2$ воды и гидроксильных групп.

Результаты исследования оптических свойств образцов $\text{Ti}_{0.9}\text{V}_{0.05}\text{P}_{0.05}\text{O}_2$ и $\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{O}_2$ в УФ-видимом диапазоне излучений представлены в виде спектров поглощения, полученных из спектров диффузного отражения с помощью преобразования Кубелки–Мунка [30], на рис. 4а. Видно, что край полосы поглощения $\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{O}_2$ сдвинут в красную область по отношению к $\text{Ti}_{0.9}\text{V}_{0.05}\text{P}_{0.05}\text{O}_2$. Методом Тауца путем экстраполяции прямолинейных участков кривых $(F(R)hv)^{1/2} = B(hv - E)$ (до нулевого значения функции), где $F(R) = (1-R)^2/2R$, R – коэффициент отражения, hv – энергия фотона, B – постоянная и E – оптическая ширина запрещенной зоны, определены $E(\text{Ti}_{0.9}\text{V}_{0.05}\text{P}_{0.05}\text{O}_2) = 3.25$ эВ и $E(\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{O}_2) = 3.15$ эВ (рис. 4б). В обоих образцах отсутствует TiO_2 -рутил (рис. 1), заметно влияющий на поглощение TiO_2 -анатаза [31, 32].

Ранее [6, 7] отмечалось, что отжиг при 600°C образцов TiO_2 , совместно допированных В и Р, сдвигает полосу поглощения в красную область спектра [7], и при содержании 1 ат. % В и 1 ат. % Р наблюдается поглощение в видимой части спектра и сжатие запрещенной зоны [6]. Согласно полученным нами данным, эквимольное увеличение концентрации от 1.7 ат. % В и 1.7 ат. % Р до 3.3 ат. % В и 3.3 ат. % Р приводит к дополнительному сдвигу полосы поглощения в красную

Таблица 1. Результаты С, Н, N-анализа образцов TiO_2 и $\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{O}_2$

Состав образцов	N, %	C, %	H, %
TiO_2	0.01	0.07	0.06
$\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{O}_2$	0.03	0.02	0.43

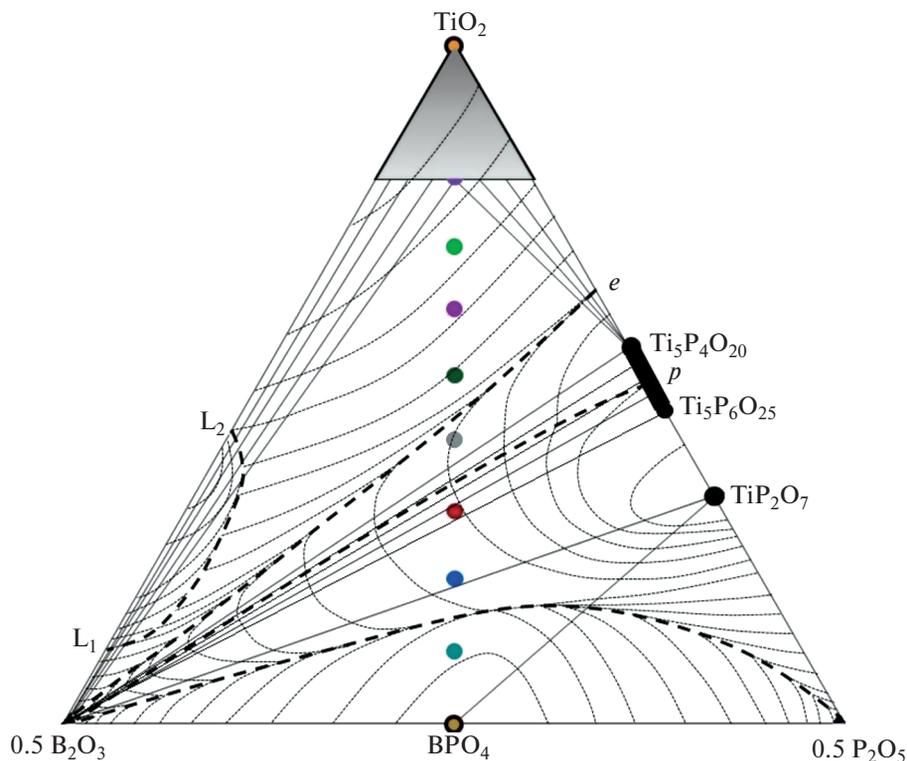


Рис. 3. Модель фазовой диаграммы $\text{TiO}_2\text{--V}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$.

часть спектра и уменьшению ширины запрещенной зоны.

Сравнительный анализ морфологических особенностей $\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{O}_2$ и TiO_2 показал, что В,Р-замещенный образец обладает меньшим размером частиц, более развитой поверхностью и высокой плотностью (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом сжигания геля с поливиниловым спиртом впервые получен гомогенный твердый раствор со структурой анатаза, в котором до 20%

Таблица 2. Удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$), скелетная плотность (ρ) и размер частиц ($d_{\text{ср}}$) образцов TiO_2 и $\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{O}_2$

Состав образцов	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	ρ , г/см ³	$d_{\text{ср}}$, нм
TiO_2	4.514	3.182	417.724
$\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{O}_2$	7.348	3.921	208.250

атомов титана замещены на эквимольную смесь бора и фосфора.

Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии установлен фазовый состав образцов $\text{Ti}_{1-x}(\text{BP})_{x/2}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$, шаг $x = 0.1$) и с привлечением данных по граничным бинарным системам построена фазовая диаграмма квазитройной системы $\text{TiO}_2\text{--V}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$.

Сопоставлены области поглощения в УФ-видимом диапазоне и морфологические особенности (удельная поверхность, плотность и размер частиц) $\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{O}_2$ (анатаз) и TiO_2 (анатаз с примесью рутила). Показано, что подход, основанный на двойном одновременном замещении катионов титана в TiO_2 на бор и фосфор, может быть рассмотрен в качестве перспективного для создания безопасных эффективных фотокаталитических систем для обеззараживания воды.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

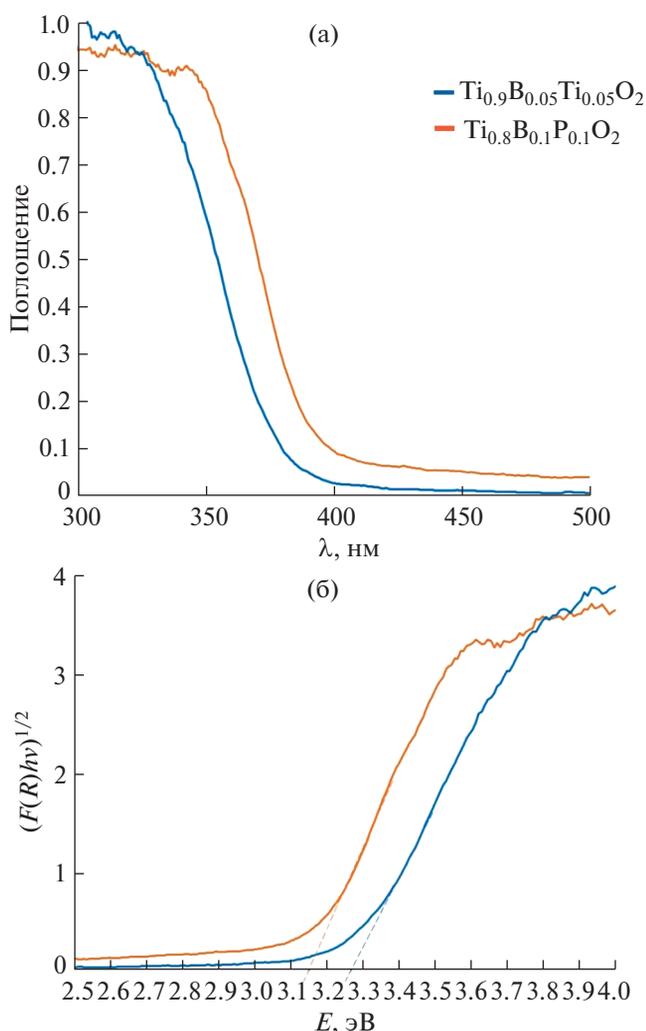


Рис. 4. Спектры поглощения (а) и ширина запрещенной зоны (б) для $Ti_{0.9}B_{0.05}Ti_{0.05}O_2$ и $Ti_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}O_2$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Serikov T.M., Ibrayev N.K., Isaikina O.Y., Savilov S.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 1. P. 117. [Сериков Т.М., Ибраев Н.Х., Исайкина О.Я., Савилов С.В. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 1. С. 107. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21010074> <https://doi.org/10.1134/S0036023621010071>
2. Zherebtsov D.A., Kulikovskikh S.A., Viktorov V.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 2. P. 165. [Жебецов Д.А., Куликовских С.А., Викторов В.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 2. С. 132. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19020235> <https://doi.org/10.1134/S0036023619020220>
3. Li L., Meng F., Hu X. et al. // PLOS ONE. 2016. V. 11. № 4. P. e0152726. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0152726>
4. Yang K., Dai Y., Huang B. // Catalysts. 2020. V. 10. № 9. P. 972. <https://doi.org/10.3390/catal10090972>
5. Dozzi M.V., Silli E. // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2013. V. 13. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.09.002>
6. Zhou X., Jin B., Zhang S. et al. // Electrochim. Commun. 2012. V. 12. P. 127. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.03.020>
7. Basha M.H., Gopal N.O., Nimbalkar D.B. et al. // J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2017. V. 28. № 1. P. 987. <https://doi.org/10.3367/UFNe.2018.01.038279>
8. Chen D., Yang D., Wang Q. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. № 12. P. 4110. <https://doi.org/10.1021/ie0600902>
9. Kitagawa H., Kunisada T., Yamada Y. et al. // J. Alloys Compd. 2010. V. 508. P. 582. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.125>
10. Min Z., Ying D., Shijin Z. et al. // Rare Metals. 2011. V. 3. P. 243. <https://doi.org/10.1007/s12598-011-0278-5>
11. Quiñones D.H., Rey A., Alvarez P.M. et al. // Appl. Catal. B: Environ. 2015. V. 178. P. 74. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.036>
12. Simsek E.B. // Appl. Catal. B: Environ. 2017. V. 200. P. 309. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.016>
13. Niu P., Wu G., Chen P. et al. // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 172. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00172>
14. Wang Y.N., Bian J.J. // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 4683. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.015>
15. Brandel V., Dacheux N. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 4755. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.08.008>
16. Schöneborn M., Glaum R., Reinauer F. // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 1367. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.02.039>
17. Li F., Jiang Y., Xia M. et al. // J. Phys. Chem C. 2009. V. 113. P. 18314. <https://doi.org/10.1021/jp902558z>
18. Yu H.-F. // J. Phys. Chem. Solids. 2007. V. 68. P. 600. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.01.050>
19. Guo S., Han S., Haifeng M. et al. // Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. P. 3082. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.04.056>
20. Zheng R., Lin L., Xie J. et al. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 15502. <https://doi.org/10.1021/jp806121m>
21. Peak D., Luther G.W., Sparks D.L. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2003. V. 67. № 14. P. 2551. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00096-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00096-6)
22. Medvedev E.F., Komarevskaya A.Sh. // Glass and Ceramics. 2007. № 2. P. 42. [Медведев Е.Ф., Комаревская А.Т. // Стекло и керамика 2007. № 2. С. 8.] <https://doi.org/10.1007/s10717-007-0010-y>

23. *Benmokhtar S., Eljazouli A., Chaminade J.P. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2007. V. 180. P. 2713.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.07.028>
24. *Chen S., Ye M., Chen H.-H. et al.* // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 2009. V. 19. № 12. P. 139.
<https://doi.org/10.1007/s10904-008-9245-5>
25. *Zhang C., Lin C., Li C. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112. P. 2183.
<https://doi.org/10.1021/jp710046x>
26. *Pavlikov V.N., Yurchenko V.A., Tresvyatskii S.G.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1976. V. 21. № 1. [*Павликов В.Н., Юрченко В.А., Трехсвятский С.Г.* // *Журн. неорганической химии.* 1976. Т. 21. № 1. С. 233.]
27. *Malshikov A.E., Bondar I.A.* // *Inorg. Mater.* 1989. V. 25. № 6. P. 829. [*Мальшиков А.Е., Бондарь И.А.* // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1989. Т. 25. № 6. С. 984.]
28. *Ananthanarayanan K.P., Mohanty C., Gielisse P.J.* // *Cryst. Growth.* 1973. V. 20. P. 63.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(73\)90038-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(73)90038-9)
29. *Schmidt M., Ewald B., Prots Yu. et al.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2004. V. 630. P. 655.
<https://doi.org/10.1002/zaac.200400002>
30. *Makula P., Pacia M., Masyk W.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. V. 9. P. 6814.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>
31. *Irie H., Watanabe Y., Hashimoto K.* // *Chem. Lett.* 2003. V. 32. P. 772.
<https://doi.org/10.1246/cl.2003.772>
32. *Liu G., Yan X., Chen Z. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. № 12. P. 6590.
<https://doi.org/10.1039/b902666e>