

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Мищенко Ксения Владимировна

**СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФОРМИАТОВ
И ОКСОКАРБОНАТА ВИСМУТА С ПОЛУЧЕНИЕМ
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВИСМУТА И ЕГО ОКСИДОВ**

02.00.21 – химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Юхин Юрий Михайлович

Новосибирск – 2020

Оглавление	стр.
Список используемых сокращений и обозначений.....	4
Введение.....	5
1 Анализ литературных данных о структуре, свойствах и получении формиатов, оксокарбоната, α - и β -оксидов и металлического висмута.....	14
1.1 Структура формиатов, оксокарбоната, оксидов и металлического висмута.....	14
1.2 Свойства и области применения.....	18
1.3 Методы синтеза.....	22
Заключение к главе 1.....	38
2 Экспериментальная часть.....	39
2.1 Исходные вещества и методики экспериментов.....	39
2.1.1 Получение растворов солей висмута в минеральных кислотах с применением механической активации.....	39
2.1.2 Методики получения соединений висмута.....	40
2.2 Инструментальные методы анализа.....	41
2.2.1 Рентгенофазовый анализ.....	41
2.2.2 Электронная микроскопия.....	42
2.2.3 Удельная поверхность.....	42
2.2.4 Гранулометрический анализ.....	43
2.2.5 Дифференциальный термический анализ.....	43
2.2.6 ИК-спектроскопия.....	43
2.2.7 Методики химического анализа.....	43
2.2.8 Оптическая спектроскопия.....	44
3 Изучение условий синтеза, морфологии формиатов висмута (III) и составов продуктов их термолиза.....	45
3.1 Получение оксида висмута с применением процесса механической активации.....	45

3.2. Осаждение формиатов висмута из растворов минеральных кислот.....	51
3.3 Взаимодействие твердого моногидрата оксогидроксонитрата висмута с растворами муравьиной кислоты.....	56
3.4 Взаимодействие оксида висмута (III) с растворами муравьиной кислоты.....	63
3.5 Термическое разложение формиатов висмута (III) на воздухе, в инертной атмосфере и в вакууме.....	66
3.6 Модифицирование керамических сенсоров наночастицами висмута.....	78
3.7 Получение оксокарбоната висмута (III) высокой чистоты.....	82
3.8 Термическое разложение оксокарбоната висмута (III) на воздухе, в инертной атмосфере и в вакууме.....	86
Заключение к главе 3.....	97
4 Восстановление висмута из формиатов в жидких средах	98
Заключение к главе 4.....	111
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	112
Список литературы	114
Приложение.....	134

Список используемых сокращений и обозначений

БС – бензиловый спирт

БЭТ – Брунауэр-Эммет-Тейлор

ГГ – гидразин гидрат

Гл – глицерин

ДМСО - диметилсульфоксид

ДМФА – диметилформамид

ДТА – дифференциальный термический анализ

ДЭГ – диэтиленгликоль

КО – ксиленовый оранжевый

МА – механическая активация

МВ – микроволны

МО – метиловый оранжевый

ОА – олеиламин

ОКР – область когерентного рассеяния

ПВП – поливинилпирролидон

ПЭГ – полиэтиленгликоль

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ПЭМВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

РБ – родамин Б

РФА – рентгенофазовый анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГ – термогравиметрия

ТГФ – тетрагидрофуран

ТЭГ – триэтиленгликоль

ФА – формамид

ФКА – фотокаталитическая активность

ЦТАБ – цетилтриметиламмоний бромид

ЭГ – этиленгликоль

ЭДА – этилендиамин

Введение

Актуальность темы

По данным аналитического обзора «Мировой рынок висмута» производство висмута в 2018 году в мире составило 15,5 тыс. тонн, а его потребление – 15 тыс. тонн. Потребление висмута в виде соединений оценивается в 57,2%, 26,4% в металлургии, 8,8% в виде сплавов и 7,6% в других сферах [1]. Основными потребителями висмута по настоящее время остаются металлургическая, фармацевтическая и химическая промышленности [2, 3].

Соединения висмута известны своим низким уровнем токсичности на организмы, поэтому с конца XVIII века большое количество висмутовых солей используется в медицине в качестве лекарственных субстанций для лечения различных заболеваний. Вместе с антибиотиками соединения висмута, в том числе и субкарбонат висмута ((BiO)₂CO₃, BSC) [4], широко используются в медицине для лечения желудочно-кишечных расстройств и от инфекции *Helicobacter pylori* (*H. pylori*) *in vitro*, чья грам-отрицательная бактерия становится причиной возникновения гастрита и язвы желудка [5, 6].

Степень разработанности темы исследования

За последние 20 лет огромные усилия были направлены на производство мелкодисперсных висмутовых материалов, используемых в качестве катализаторов, стекол, керамики, люминофоров, пигментов, а также сегнетоэлектрических, акустооптических, сверхпроводящих, фармацевтических и др. соединений [3]. Вследствие уникальных термических и электрических свойств металлический висмут представляет собой важнейший материал во множестве существующих и потенциальных технологических направлениях. Висмут используется в металлургии в качестве добавки к сталям вместо токсичного свинца. Однако в промышленности наиболее часто используют оксид висмута моноклинной модификации (α -Bi₂O₃) при производстве различных соединений висмута в виде лакокрасочной продукции, фарфора, стекла или флюса,

понижающего температуру плавления в смеси с другими соединениями. Существует огромный класс сложных оксидов BIMEVOX на основе оксида висмута, который представляет интерес для современной науки, поскольку данные объекты обладают кислород-ионной и смешанной проводимостью в области температур 300–700°C, а также сегнетоэлектрическими и магнитными эффектами [7].

В последнее время фотокаталитическое разложение органических веществ вызывает большой интерес, поскольку является перспективным методом в устранении загрязнения окружающей среды отходами промышленных производств. Известно, что фотокаталитическая активность (ФКА) тесно связаны с морфологией наноразмерных фотокатализаторов [8, 10]. В некоторых случаях контроль морфологии позволяет адаптировать свойства с большей универсальностью. Поэтому поиск возможных путей синтеза неорганических наноматериалов с контролируемой ориентацией и размерностью необходим для выявления уникальных и перспективных свойств подобного рода частиц.

Несмотря на широкое применение соединений висмута, количество простых и доступных методов синтеза частиц висмута и его соединений высокой чистоты весьма ограничено. Среди всех методов термическое разложение при невысоких температурах простых солей или соединений прекурсоров позволяет использовать их для получения ультрадисперсных порошков металла и его оксида. Известно, что данная методика была разработана еще в 1980-е годы и успешно использована для синтеза нанокристаллических порошков оксидов металлов. Отсутствие достаточных сведений о физических и химических изменениях в процессе нагрева, морфологии, фазовом составе и содержании примесей в твердых продуктах реакции представляет трудности при получении висмутовых материалов с требуемыми свойствами. При этом основными требованиями к получаемым соединениям для медицины и техники является высокая чистота и реакционная способность. В связи с этим большое значение приобретает разработка простых и надежных способов синтеза ультрадисперсных соединений висмута высокой чистоты.

Целью настоящей работы является разработка способов синтеза формиатов, оксокарбоната, оксидов и металлического висмута высокой чистоты с использованием процессов осаждения из растворов минеральных кислот, реакции твёрдое – раствор, термической обработки соединений висмута в различных средах, а также механической активации.

Достижение цели осуществлялось посредством решения следующих **задач**:

1. Определение оптимальных условий синтеза формиатов висмута осаждением из растворов минеральных кислот, а также по реакции взаимодействия твёрдого оксогидроксонитрата или оксида висмута с раствором муравьиной кислоты;
2. Определение оптимальных условий синтеза оксокарбоната висмута осаждением из растворов азотной кислоты, а также по реакции взаимодействия твёрдый оксогидроксонитрат висмута – раствор карбоната аммония;
3. Исследование влияния предварительной механической активации смесей металлического висмута и соединений различного состава на процесс окисления висмута кислородом воздуха с получением растворов солей висмута;
4. Физико-химическое исследование реакций термического разложения формиатов и оксокарбоната висмута: состава твёрдых и газообразных продуктов, температурных интервалов превращений, химической стадийности реакции;
5. Получение металлического висмута путем восстановления из формиатов в инертной атмосфере, а также в жидких средах;

Научная новизна работы

Определены условия осаждения оксоформиата висмута из хлорно- и азотнокислых растворов, а среднего формиата висмута из хлорнокислых растворов.

Показана возможность синтеза оксокарбоната висмута высокой чистоты и удельной поверхности, как осаждением из висмутсодержащего азотнокислого раствора, так и по реакции взаимодействия твердого оксогидроксонитрата висмута с раствором карбоната аммония.

Впервые получены изотермы растворимости оксида и оксогидроксонитрата висмута в растворах муравьиной кислоты, а также исследован состав твердых фаз.

Установлено наследование плоскостей подрешетки висмута в превращении оксоформиат $\rightarrow$ оксокарбонат $\rightarrow$ β -оксид висмута, обнаружено влияние состава оксокарбоната на температуру фазового перехода $\beta \rightarrow \alpha$ оксида висмута.

Показано, что металлический висмут образуется в виде псевдоморфозы при термическом разложении формиатов висмута в жидких средах.

Исследовано влияние предварительной механической активации смесей металлического висмута и соединений различного состава на окисление висмута кислородом воздуха и показано, что механическая активация позволяет снизить температуру окисления висмута с 600°C до 300°C;

Теоретическая и практическая значимость работы

По результатам настоящей работы разработан способ получения оксокарбоната, а также оксида висмута высокой чистоты и с большой удельной поверхностью, который прошел промышленную проверку на ООО «Завод редких металлов» (г. Новосибирск) и рекомендован к внедрению в производство.

Оптимизированы методики синтеза формиатов висмута с выходом не менее 99% осаждением из растворов минеральных кислот и по реакции взаимодействия твердого моногидрата оксогидроксонитрата или оксида висмута с раствором муравьиной кислоты.

Получена пористая висмутсодержащая электропроводящая керамика для электродов в результате пропитки формиатом или каприлатом висмута с последующим прокаливанием в вакууме при 180°C.

Показана возможность применения предварительной механической активации со снижением температуры окисления висмута до 300°C для получения растворов висмута в минеральных кислотах.

Методология и методы диссертационного исследования

Исследование включало в себя следующие этапы: получение оксида висмута с применением процесса предварительной механической активации, получение растворов солей висмута растворением оксида в минеральных кислотах, синтез оксокарбоната и формиатов висмута осаждением из растворов и по реакции «твердое-раствор», термическое разложение формиатов и оксокарбоната висмута в различных атмосферах и восстановление формиатов висмута в жидких средах. Исследование составов, морфологии и фазовых превращений полученных соединений проводилось с использованием физико-химических методов: рентгенофазового анализа с уточнением параметров по методу Ритвельда, *in situ* высокотемпературного рентгенофазового анализа, оптической и инфракрасной спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, синхронного термического анализа, гранулометрического и химического анализа, а также метода БЭТ. Доверительные интервалы значений измеряемых величин рассчитаны для доверительной вероятности 0,95.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Методики получения формиатов висмута из растворов минеральных кислот, а также результаты исследований взаимодействия твердых оксогидроксонитрата и оксида висмута с растворами муравьиной кислоты различной концентрации;
2. Способ получения высокочистого мелкокристаллического оксокарбоната висмута;

3. Условия получения β - Bi_2O_3 термолизом формиатов и оксокарбоната висмута в различных атмосферах;
4. Методика получения порошка металлического висмута восстановлением формиатов висмута в жидких средах;
5. Методика получения растворов солей висмута с использованием процесса предварительной механической активации.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на российских и международных конференциях: V Int. Conf. on Mechanochemistry and Mechanical Alloying "INCOME-2006" (Novosibirsk, Russia, 2006); VII Межрегиональная научно-практич. конф. молодых учёных, аспирантов и студентов (Нерюнгри, 2006); Международная научная конференция «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2006); XLV Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2007); VIII Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2007); Вторая Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2007» (Новосибирск, 2007); Девятая международная научно-практическая конференция «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Санкт-Петербург, 2010); XVII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск, 2011); XI Международная научно-практическая конференция «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Санкт-Петербург, 2011); The Scientific Conference "Current Topics in Organic Chemistry" (Novosibirsk, Russia, 2011); III Международная научно-практическая конференция и специализированная выставка «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение» (Новосибирск, 2011); VIII Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2011);

XXIV и XXV Конференция «Современная химическая физика» (Туапсе, 2012 и 2013); 2-ая Российская конференция с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции» (Санкт-Петербург, 2013); VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых учёных по химии «Менделеев 2014» (Санкт-Петербург, 2014). VIII Международная научно-практическая конференции «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине» (Томск, 2016). 2nd International Young Scientists School “Nanostructured materials” (Tomsk, Russia, 2016); V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ’16 (Волгоград, 2016); III и V Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, 2017 и 2019); V International conference “Fundamental bases of mechanochemical technologies” FBMТ-2018 (Новосибирск, 2018); III Всероссийская конференция с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам» (Новосибирск, 2019).

Личный вклад соискателя

Лично автором был осуществлен поиск, обобщение и систематизации имеющихся литературных данных, выполнение синтеза соединений висмута, выбор оптимального состава реагентов, обработка полученных экспериментальных данных с использованием соответствующего программного обеспечения. Планирование исследований, обсуждение, интерпретация полученных результатов проводились совместно с научным руководителем. Подготовка публикаций проводилась совместно с соавторами.

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации опубликовано 38 печатных работ, в том числе 13 статей в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и системы

цитирования Web of Science и Scopus, 1 глава в монографии и 24 тезиса докладов на российских и международных конференциях.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов обеспечена использованием современных методов исследования: электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, ИК- и КР спектроскопии, термического и химического анализов, а также применением стандартных методик статистической обработки полученного массива данных. Все эксперименты проводились с использованием современного оборудования, что позволило получить воспроизводимые и согласованные между собой экспериментальные данные.

Соответствие специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Диссертационная работа соответствует п. 1 «Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов», п. 3 «Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования 15 твердофазных реагентов», п. 8 «Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов» паспорта специальности 02.00.21 - химия твердого тела.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, перечня используемых сокращений, шести глав, выводов и списка цитируемой литературы. Материал диссертации изложен на 134 страницах, включая 6 таблиц, 53 рисунка, список цитируемой литературы из 188 наименований и 1 страницу приложения.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом НИР ИХТТМ СО РАН при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-12157-офи_м), гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-00113), а также в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки в приоритетных областях научно-технического комплекса России на 2014–2020 годы», Соглашение № 14.578.21.0032 от 05.06.2014.

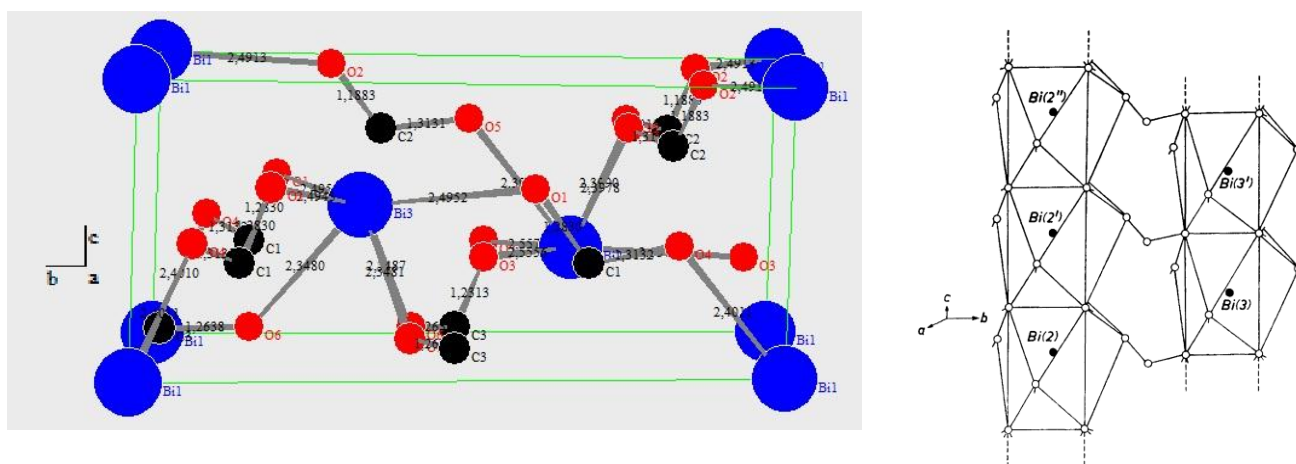
Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю д.х.н. Юхину Ю.М. за руководство, постановку задачи и обсуждение полученных результатов. Автор выражает благодарность сотрудникам ИХТТМ СО РАН: к.х.н. Герасимову К.Б., д.х.н. Бохонову Б.Б., д.х.н. Зырянову В.В., к.ф.-м.н. Булиной Н.В., к.х.н. Матвиенко А.А, д.х.н. Михайлову Ю.И., а также сотрудникам Института катализа СО РАН к.х.н. Аюпову А.Б. и к.х.н. Герасимову Е.Ю.

Автор благодарит за веру и поддержку своего мужа и сына, а также родителей, без которых написание настоящей диссертации было бы невозможным.

1 Анализ литературных данных по структуре, свойствам и применению формиатов, оксокарбоната, оксидов и металлического висмута

1.1 Структура

Формиат висмута $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$. Представляет собой бесцветные удлиненно-призматические кристаллы плотностью $4,36 \text{ г/см}^3$. Обладает тригональной сингонией, пространственная группа симметрии $R\bar{3}m$, параметры решетки $a=10,566$ и $c=4,1193 \text{ \AA}$, объем элементарной ячейки равен $328 \text{ \AA}^3$. На основании рентгеноструктурных исследований [11] формиата висмута следует, что он имеет слоистую структуру полимерного характера (рисунок 1), где каждый атом висмута связан с тремя атомами кислорода. Координационный полиэдр висмута можно представить, как слегка искаженный октаэдр. Через атомы С формиатных групп октаэдры BiO_6 соединяются друг с другом, образуя бесконечные слои $[\text{Bi}(\text{HCOO})_3]_n$.



соединения со слоями $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ были названы Грисом [14] фазами Силлена в честь открывшего их в 2002 году Л.Г. Силлена [15]. Фазы Силлена это соединения с основной формулой $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{X}_m]$ (где X – это галогенид ион или другая ионная группа, $m=1, 2$ редко 3) и чередующимися слоями $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ и X. По данным Ауривиллиуса оксоформиат висмута также имеет слоистую структуру [12], состоящую из слоев $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$, между которыми находятся двойные слои карбоксильных групп (рисунок 2) и его легко можно отнести к фазам Силлена.

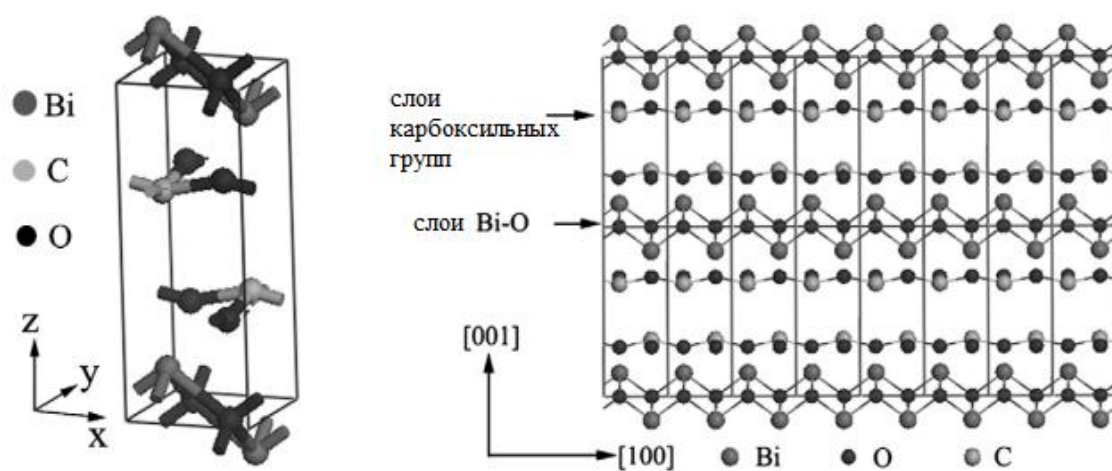


Рисунок 2. Слоистая структура оксоформиата висмута [16]

Оксокарбонат висмута $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. По данным рентгеновской дифракции структура обладает тетрагональной симметрией с пространственной группой $I4/mmm$ и параметрами решетки $a=b=5,43 \text{ \AA}$, $c=13,66 \text{ \AA}$ [14, 17].

В 1948 году Лагеркранц и Силлен [18] установили, что $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ содержит полимерные катионы $(\text{BiO})_n^{n+}$ со слоистой структурой, в которой атомы висмута лежат параллельно плоскости (001), чередуясь, выше и ниже центров квадратов в решетке из атомов кислорода. Внутри тетрагональных полостей, образованных атомами висмута, находятся слои, состоящие из CO_3^{2-} групп (рисунок 3). Катион Bi имеет два похожих, но направленных в разные стороны полиэдра. Восьмикоординированный полиэдр Bi1 это квадратная антипризма сжатая вдоль оси [001] вследствие влияния стереоактивной неподеленной пары электронов связанной с Bi^{3+} ионами. Полиэдр Bi2 также имеет координацию 8, но квадратная

антипризма смещена [17]. Поскольку сжатие не такое сильное, то автор пришел к выводу, что стереоактивная неподеленная пара электронов, взаимодействуя с ионами Bi^{3+} , оказывает меньшее влияние, чем на полиэдр Bi1 .

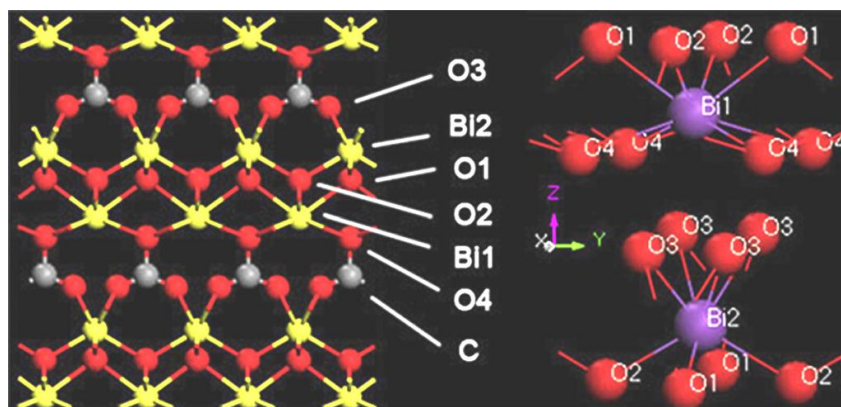


Рисунок 3. Расположение слоев в структуре $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и восьми-координированные полиэдры Bi1 и Bi2 [17]

Среди множества полупроводников, оксокарбонат висмута также является типичной фазой Силлена, где слои Bi-O и $(\text{CO}_3)^{2-}$ чередуются с плоскостью $(\text{CO}_3)^{2-}$ групп ортогональной плоскости Bi-O слоя [19].

Оксиды висмута (III) Bi_2O_3 . Оксид висмута (III) имеет четыре полиморфные модификации, две из которых стабильные – моноклинная α и гранецентрирования δ , а также две метастабильные – тетрагональная β и объемцентрированная γ [20]. Рассмотрим две интересующие нас модификации α и β :

$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ – оксид лимонно-желтого цвета, имеет моноклинную структуру; пространственная группа $P2_1/c$ с параметрами элементарной ячейки $a=5,8496\text{\AA}$, $b=8,1648\text{\AA}$, $c=7,5101\text{\AA}$. Структура оксида имеет слоистый характер (рисунок 4), где слои атомов Bi лежат параллельно плоскости (100), которая разделена слоями ионов кислорода зигзагообразно [20]. Координационные полиэдры атомов висмута различаются окружением кислорода, Bi1 содержит пять атомов кислорода в вершинах искаженного октаэдра и неподеленную пару электронов ионов Bi^{3+} , находящуюся в шестой вершине, а Bi2 содержит шесть атомов кислорода. Объединяясь вершинами и ребрами, координационные полиэдры

образуют сетку с туннелями, в которые направлены неподеленные пары электронов.

β - Bi_2O_3 – оксид оранжевого цвета, обладает тетрагональной структурой с симметрией $P42_1c$. Параметры элементарной ячейки $a=b=7,738\text{\AA}$, $c=5,731\text{\AA}$, объем элементарной ячейки $V= 337,6\text{ \AA}^3$ [22]. Плотность кристаллов равна $9,17\text{ г/см}^3$. В структуре данного оксида туннели, образованные из полиэдров аналогичным образом, лежат вдоль кристаллографической оси c (рисунок 4).

Обе формы оксида относятся к кислорододефицитной флюоритовой структуре с различным упорядочением кислородных вакансий [23].

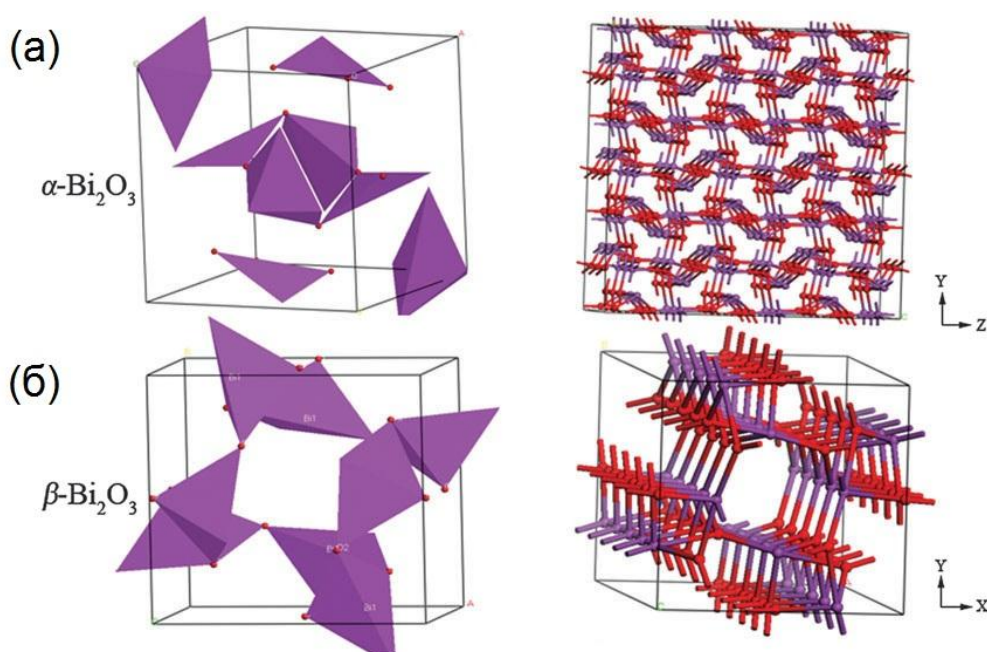


Рисунок 4. Схематическая кристаллическая структура Bi_2O_3 полиморфов: α - Bi_2O_3 (а) и β - Bi_2O_3 (б) [21]

Стоит отметить, что существует структурное подобие β - Bi_2O_3 и $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ в расположении слоев $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ в $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, которые также являются структурным элементом в β - Bi_2O_3 [23, 24]. Слои данного типа не присутствуют в α - Bi_2O_3 из-за различия в распределении вакансий. С другой стороны, данные термического анализа [23] подтвердили возрастающую стабильность α - относительно β - Bi_2O_3 . При этом процесс перехода из $\beta \rightarrow \alpha$ при разложении $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ является экзотермическим ($\Delta H = -3,9\text{ кДж/моль}$), что указывает на метастабильную природу β -фазы.

Висмут Bi. Хрупкий металл с серебристым блеском. Температура плавления 271,44°C. При обычных условиях имеет ромбоэдрическую кристаллическую решетку (α -модификация) с симметрией $R\bar{3}m$. Параметры решетки $a=4,5470\text{\AA}$, $c=11.8616\text{\AA}$, $Z=6$ [25].

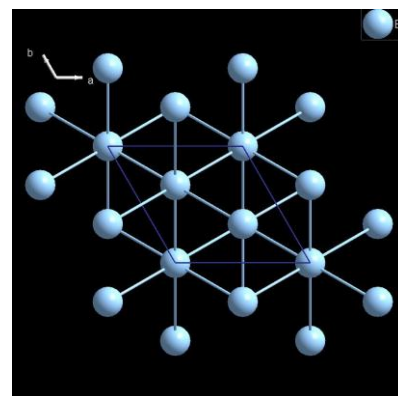


Рисунок 5.
Кристаллическая
структура Bi [25]

1.2 Свойства и области применения

Формиат висмута. Известно, что $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ в слабых растворах муравьиной кислоты, так же, как и в воде гидролизуетсся с образованием оксоформиата $(\text{BiO})\text{HCOO}$ с выходом около 99 масс.% [26]. Формиат висмута практически не растворим в концентрированных растворах муравьиной кислоты, а кривая растворимости проходит через максимум. С разбавлением растворов до ~ 9 масс.% HCOOH при 25°C и до $\sim 19,4$ масс.% при $T=50^\circ\text{C}$ растворимость $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ постепенно возрастает и составляет соответственно 0,38 и 0,75 масс.% $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$. При более низких концентрациях кислоты содержание висмута в растворе снижается вследствие гидролиза $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ до $(\text{BiO})\text{HCOO}$.

По данным дифференциального термического анализа [27], при нагревании формиата до 157°C может быть получен $(\text{BiO})\text{HCOO}$, а при 345°C – $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Авторами также было показано, что на воздухе при $T=105^\circ\text{C}$, $P=\text{const.}$ и времени обработки 20 ч формиат висмута разлагается с образованием $(\text{BiO})\text{HCOO}$, а по достижению 84 ч образуется $\text{Bi}_{\text{мет}}$, что открывает возможности его получения при невысоких температурах.

Оксоформиат висмута. Оксоформиат плохо растворим в муравьиной кислоте и нерастворим в обычных растворителях [28]. На воздухе реагирует уже при комнатной температуре с кислородом по реакции (1.1).



Фотокатализаторы на основе висмута в последнее время привлекают все большее внимание ввиду своей уникальной электронной структуры и хорошей ФКА при UV или видимом излучении. Среди них существуют, так называемые, структуры Ауривиллиуса, которые являются самыми подходящими кандидатами для использования в катализе [13]. Структурная схожесть с фазами Силлена позволила авторам работ [16, 9] предположить, что $(\text{BiO})\text{HCOO}$ также может использоваться в качестве фотокатализатора с более экологически чистыми элементами – С, О и Н по сравнению с токсичными галогенами. Полученный в работе [16] $(\text{BiO})\text{HCOO}$ с удельной поверхностью равной $4,7 \text{ м}^2/\text{г}$ показал хорошие каталитические свойства при разложении флуоресцентного красителя РБ под действием солнечного света. Однако ширина запрещенной зоны равная $3,21 \text{ эВ}$ ограничивает его применение, поэтому в настоящее время применяются новые методики синтеза для улучшения требуемых свойств.

Микроструктуры $(\text{BiO})\text{HCOO}$, полученные в различных условиях [9], обладают отличными друг от друга оптическими свойствами, высокой удельной поверхностью, а также хорошей ФКА в отношении РБ. Так, обладая бóльшей удельной поверхностью, $(\text{BiO})\text{HCOO}$ показал наилучшую ФКА и рециклизацию в течение 6-ти циклов по сравнению с низкоразмерными образцами. Поскольку отличную ФКА показала гетероструктура графен- $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ [29], авторы работы [30] предложили композит графен- $(\text{BiO})\text{HCOO}$, обладающий улучшенной межфазной границей контакта и повышенной адсорбцией. При этом, сам графен служит прекрасным носителем. В работе [31] также показано, что ФКА могут обладать и другие композиты на основе $(\text{BiO})\text{HCOO}$ как, например, $\text{BiOI}/(\text{BiO})\text{HCOO}$.

Оксокарбонат висмута. Известно, что соединения висмута в том числе и $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ обладают антимикробными свойствами. Так, для наиболее эффективного лечения от инфекции *H. Pylori*, были проведены исследования ингибирующей активности образцов $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ различной морфологии [4-6, 32]. В работе [6] исследовали ингибирующие свойства нанотрубок $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (рисунок

6). Данные были получены по стандартной методике путем измерения значений оптической плотности раствора.

В результате 3 дней инкубации с использованием нанотрубок $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ рост бактерий подавляется более чем на 80% при содержании твердого вещества равного 80 мг/мл, на 68% при 20 мг/мл и на 50% при 10 мг/мл. Для сравнения в тех же условиях были исследованы наночастицы клинически используемого противоязвенного препарата – коллоидного висмута субцитрата и α -оксида висмута, которые показали меньшие значения активности. С целью практического применения в медицине авторы работы предлагают использовать висмутсодержащие нанотрубки в качестве капсул, наполненных другой

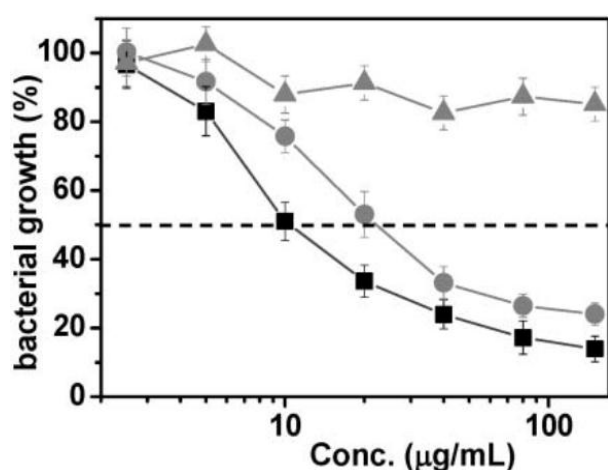


Рис. 6. Кривые ингибирования роста *H.pylori* под действием $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ нанотрубок (■), коллоидного субцитрата висмута (●) и наночастиц Bi_2O_3 (▲) [6]

лекарственной субстанцией для комплексного лечения различных заболеваний.

В литературе помимо исследований антибактериальной активности $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ имеется очень много работ по исследованию ФКА на предмет разложения токсичных красителей РБ и МО под действием УФ и видимого излучения [19, 21, 33, 34]. Использование его в качестве

полупроводникового

фотокатализатора впервые было описано в 2010 году в работе [19], где было проведено исследование его оптических и фотокаталитических свойств. Совсем недавно были синтезированы наноструктуры $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, с их ограниченным применением в фотокатализе, размерностью 1-D (наностержни и нанотрубки) [6, 35, 37] и 2-D (нанопластины) [36, 37] как из раствора, так и традиционными твердофазными методами.

Важно отметить, что $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ может быть допирован атомами азота [39]. Более того данный тип микрокристаллов проявляет не только ФКА при видимом и УФ излучении, но и показывает прекрасную фотохимическую стабильность во время длительного фотохимического процесса, при котором из воздуха помещений удаляется закись азота.

Оксокарбонат висмута используется также в качестве прекурсора для получения Bi_2O_3 в процессе термического разложения по уравнению (1.2) [23].



Согласно [40] разложение $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ протекает на воздухе в интервале температур 400–530°C, где при 400°C образуется $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, а при более высоких температурах (400–700°C) кристаллизуется структура $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. С другой стороны, при длительном контакте с CO_2 воздуха происходит обратная перестройка $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ [41].

Оксиды висмута. Оксид висмута (Bi_2O_3) как функциональный неорганический материал привлекает большое внимание, поскольку обладает уникальными оптическими и электрическими свойствами, используемыми в катализе, микроэлектронике, производстве стекла, в качестве твердых электролитов, датчиков газа, оптических покрытий и т.д [42, 43]. Использование сложных висмутовых оксидов и материалов подробно описано в монографиях [3, 20].

Известно [44], что именно наличие вакансий позволяет оксидам висмута выступать в роли донора O_2 в каталитических процессах окисления, облегчая при этом диффузию ионов кислорода в кристаллической решетке оксида. Важно отметить, что каталитическая активность у $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ выше чем у $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, например, в реакции окисления пропилена в акролеин, где $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ является донором O_2 , и поэтому в данном случае представляется наилучшим использование именно β -модификации [45, 46]. В дополнение к вышесказанному, допирование Bi_2O_3 такими металлами как Ti, V, W и др. позволяет существенно повысить стабильность полиморфных форм [47]. Однако электронная проводимость и каталитические свойства подобных оксидов зависят от природы самих допантов.

Стоит заметить, что из всех оксидов висмута именно β - Bi_2O_3 имеет меньшую ширину запрещенной зоны и является p -проводником, поэтому исследование его в качестве полупроводникового фотокатализатора в составе композиционного материала является наиболее интересным [48,49].

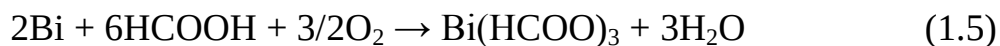
Висмут. В настоящее время металлические наноразмерные материалы привлекают повышенное внимание, поскольку обладают уникальными свойствами. Среди всех элементов металлов Bi особенно интересен, поскольку он может переходить из полуметалла в полупроводник при достаточно малом размере кристаллитов (< 70 нм), что связано с квантово-размерным эффектом и имеет потенциальное применение в оптических или электрооптических приборах [50, 51]. Металлический Bi имеет ряд интересных термоэлектрических свойств, а также обладает магниторезонансным эффектом, высокоанизотропной поверхностью Ферми, низкой плотностью носителей заряда, малой эффективной массой электрона ($< 0,003 \cdot m_0$, где m_0 – масса e^-) и большой длиной свободного пробега носителей заряда (1 мм при 4,2 К) [52].

С другой стороны, нано- Bi вызывает большой интерес с его потенциальным применением в рентгеновской лучевой терапии, катализаторах, термоэлектричестве, оптике и даже в пожаротушении [53-55]. Более того электроды с наночастицами Bi применяются для обнаружения ионов тяжелых металлов, заменяя при этом пленки Bi [56]. В электронной промышленности частицы Bi используются в составах для припоя, а также при создании фотоинструментов для производства печатных плат [3].

1.3 Методы синтеза

Формиат висмута. Приведенные в литературе метода синтеза среднего формиата висмута состава $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ основаны на его кристаллизации из муравьинокислого раствора [11, 57] при обработке оксида, карбоната и металлического висмута муравьиной кислотой по уравнениям (1.3-1.5).





При этом воду отгоняют в виде азеотропной смеси с растворителем или связывают ее введением дополнительных реагентов. Синтез крупнокристаллического $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ проводят обычно в результате растворения $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в муравьиной кислоте с последующей кристаллизацией $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ из полученного горячего раствора при его охлаждении [11, 12, 27]. При этом выход висмута в конечный продукт не высок из-за низкой растворимости оксида в муравьиной кислоте. Однако в работе [58] показана возможность получения порошка $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ в результате обработки 2 г $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ раствором муравьиной кислоты (30 мл) при кипячении реакционной смеси в течение 10 мин.

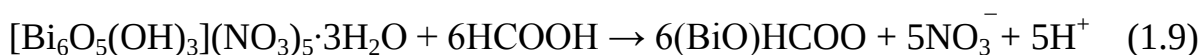
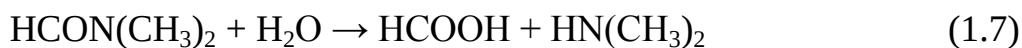
Помимо перечисленных методов показана возможность синтеза $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ [57] по реакции обмена лигандов при участии слабых кислот и их производных согласно уравнению (1.6) или по реакции обмена галогенидов висмута с карбоксилатами щелочных металлов в неводных средах [27].



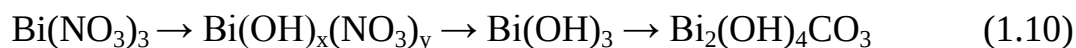
Оксоформиат висмута. Оксоформиат висмута получают в виде белого порошка при добавлении в этанол горячего раствора формиата висмута $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ в концентрированной муравьиной кислоте [27]. Кроме того, для синтеза $(\text{BiO})\text{HCOO}$ также используются алкоголяты и бетадикетонаты висмута [27], а в работе [59] его осаждали из водного раствора нитрата висмута муравьиной кислотой в присутствие мочевины или формиата аммония. Последний метод представляет интерес с практической точки зрения, так как синтез соединений висмута в промышленности осуществляют обычно с использованием нитратных растворов. К тому же при взаимодействии водного раствора нитрата висмута с низшими карбоксилатами щелочных металлов образуется порошок $(\text{BiO})\text{HCOO}$ [27, 60].

В эпоху развития наноразмерной науки для получения наночастиц наиболее популярен сольвотермический метод. Так в работе [29] было показано использование данного метода с получением (BiO)HCOO, при этом синтез проводили в среде органических растворителей: маннитол, ЭГ, ДЭГ и ТЭГ. Этот метод позволил получить (BiO)HCOO различной морфологии: *микросферы, губки, структуры в форме цветка (иерархические наноструктуры, ансамбли)*.

С помощью гидротермального метода при температуре 120°C получены микросферы (BiO)HCOO размером 5-6 мкм в форме цветка, состоящие из очень тонких нанолепестков [16]. Осаждение (BiO)HCOO осуществляется по реакциям гидролиза N,N-диметилформамида и пентагидрата нитрата висмута через образование промежуточного соединения $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ согласно уравнениям (1.7-1.9).



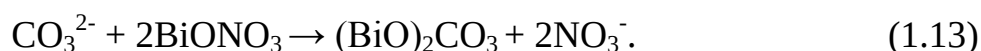
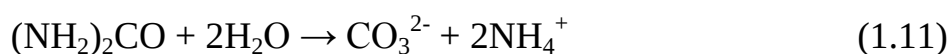
Оксокарбонат висмута. Представляет собой порошок белого цвета. Традиционным способом получения является осаждение его из растворов солей висмута карбонатами калия, натрия и аммония при $\text{pH} \geq 7$ и при комнатной температуре [61]. Однако при взаимодействии [62] нитрата висмута состава $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ с раствором карбоната аммония в качестве конечного продукта может быть получен гидроксокарбонат висмута по схеме (1.10).



Предложено получать $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ гидротермическим методом с использованием автоклава из растворов нитрата и цитрата висмута реже хлорида или перхлората висмута (III), при этом температура синтеза обычно составляет от 120 до 200°C [33, 63]. Однако с момента открытия фотоиндуцированного разложения органических соединений, с использованием $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ в качестве фотокатализатора, было предложено множество методик синтеза, таких как осаждение из растворов, обратное добавление реагентов, термическое осаждение

из водных и водно-органических сред. В результате были синтезированы *нанотрубки* [6, 35], *нанопластины* [63], *наночастицы* [8, 32] и *микрoкристаллические частицы кубической формы* [6, 8, 32, 34].

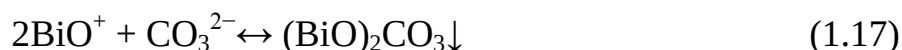
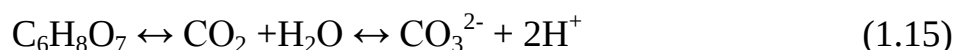
Важным является то, что при термическом синтезе в присутствии этанола или в неводных средах размер получаемых частиц значительно уменьшается [8]. Так образцы $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ различной морфологии были получены двумя методами: сольвотермическим и гидротермическим [37]. В первом случае мочевины растворяли в этаноле, во втором в воде и затем в полученные растворы добавляли $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ согласно схеме реакций (1.11-1.13).



Показано, что лучшей ФКА обладают разупорядоченные *нанопластины*, полученные в спиртовом растворе, имеющие бóльшую удельную поверхность и меньшую толщину.

Микроструктуры $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ получают гидротермическим методом путем осаждения из раствора нитрата висмута мочевиной [35, 37, 33], карбонатом натрия [8, 34], лимонной кислотой и гидроксидом натрия при pH 7-9 [19], цитратом натрия или карбонатом аммония с добавлением аммиака до pH 9 [8]. Для повышения устойчивости наноразмерного состояния в реакционную среду вводят дополнительный компонент – стабилизатор. Взаимодействие его с поверхностными атомами приводит к снижению поверхностной энергии. Следует отметить, что в процессе синтеза также могут быть использованы различные стабилизаторы [8, 32, 39]. Так в работе [8] $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ получен в среде маннитола, Д-глюцитола, Гл, ЭГ, ДЭГ и ТЭГ. На примере маннитола показано, что на размер наночастиц оказывает влияние концентрация реакционной среды. С другой стороны, на преимущественный рост определенных граней оказывает природа органической фазы, при этом *наночастицы кубической формы* образуются в Д-глюцитолe, а *нанопластины* – в ЭГ, ДЭГ, ТЭГ и Гл.

Оксикарбонат висмута *микроструктурой в форме цветка* и размером около 2 мкм был получен при добавлении лимонной кислоты к раствору нитрата висмута при pH 7–9 и температуре 180°C [19], *структура в форме губки* – при pH равном 4–5, а при повышении температуры синтеза до 200°C продукт представлял собой *пластинчатые кристаллы*. Механизм образования наноструктур (BiO)₂CO₃ заключается в получении золя при взаимодействии растворов нитрата висмута и лимонной кислоты, что подтверждается эффектом Тиндаля для золя цитрата висмута состава BiC₆H₅O₇ с использованием светоизлучающего диода (LED). Отмечено, что получение золя цитрата висмута играет главную роль в образовании (BiO)⁺ и (CO₃)²⁻ и дальнейшем контроле роста наночастиц. В данном случае при увеличении температуры до 180°C, начинает разлагаться лимонная кислота с образованием CO₂, который, растворяясь в воде, гидролизует и взаимодействует с ионом (BiO)⁺ по реакциям (1.14-1.17).



Механизм роста от *нанопластин к микроцветку* можно представить через ориентационную самосборку – процесс Оствальдовского старения (Ostwald ripening process), который заключается в трех стадиях: зародышеобразование, внутренний анизотропный рост кристаллов и самосборка [34]. Здесь, путем варьирования соотношений [Bi³⁺]/[CO₃²⁻] может быть достигнута различная морфология частиц. ФКА в отношении МО упорядоченных микрочастиц, состоящих из нанопластин оказалась выше в шесть раз по сравнению с коммерческим (BiO)₂CO₃ из-за разницы в удельной поверхности, присутствия мезо-/макропор и слоистой структуры.

Оксиды висмута. Традиционными способами получения оксидов висмута являются: окисление металлического Bi кислородом, гидролитическая обработка и термическое разложение солей висмута. В настоящее время в литературе

описаны многочисленные методики получения наноразмерных частиц оксидов висмута, в основе которых лежат физико-химические методы, такие как импульсное лазерное осаждение [64] или электровращение [45], микроволновой метод [48], метод микроэмульсий с получением золя [65], химический, электрохимический [66], гидротермальный [67] и другие.

Практический интерес представляет метод получения α - Bi_2O_3 при окислении металлического Bi кислородом воздуха [55, 64]. Другой способ [68] окисления Bi с образованием Bi_2O_3 заключается в нагревании смеси металла и оксида висмута, карбоната или нитрата натрия до температуры 600°C при перемешивании расплава с образованием α - Bi_2O_3 .

Нанотрубки и нановолокна α - Bi_2O_3 были получены окислением нановолокон Bi на воздухе при 200-220°C [64]. Аналогичным методом были получены наночастицы α - Bi_2O_3 окислением металла в контролируемом потоке кислорода и постоянном рабочем давлении [69]. С другой стороны, использование Al подложки в качестве катализатора [70] позволяет получать нановолокна α - и β - Bi_2O_3 окислением Bi кислородом в двух температурных интервалах 450-550°C и 250-350°C соответственно. При окислении паров металлического Bi с использованием Au-катализатора также образуются нановолокна α - Bi_2O_3 [67].

Известно, что α - Bi_2O_3 может быть получен методом термического разложения органических и неорганических прекурсоров. Так при термическом разложении основного и среднего нитрата (650°C), а также $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (310°C) была исследована зависимость морфологии получаемого оксида от природы исходной соли [71]. Дальнейшее изучение рядом авторов химической стадийности и механизма реакций термического разложения нитратов висмута различных составов показали, что для получения α - Bi_2O_3 необходимо их прокаливание при температуре не менее 520°C [72].

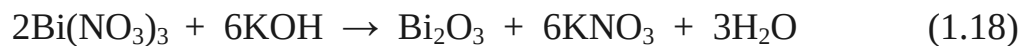
Поскольку термическое разложение азотнокислых солей висмута связано с выделением в атмосферу токсичных оксидов азота, поэтому целесообразно

получать оксид в процессе термического разложения $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ при нагревании до температур 300–400°C [23, 40, 61, 73].

В отличие от $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ процесс термического разложения висмутсодержащих солей с органическими анионами более сложен и многостадийен. Известно, что термолиз висмутсодержащих солей карбоновых кислот (формиата, ацетата, оксалата, тартрата, цитрата, салицилата и др.) позволяет получать мелкокристаллический оксид при относительно невысоких температурах прокаливания от 270 до 400°C [74–76]. Стоит отметить, что температура и время синтеза оказывает существенное влияние на морфологию и состав полученного оксида [77]. Так, при проведении термического разложения этих солей в вакууме или атмосфере инертного газа конечным продуктом реакции является металлический висмут или кислорододефицитные оксиды (например, BiO), которые окисляются до Bi_2O_3 лишь при доступе воздуха [78]. При прокаливании на воздухе подобных солей в ряде случаев может образовываться мелкодисперсный металлический висмут в виде примеси, который не всегда удаётся полностью перевести в оксид простым нагреванием при более высокой температуре.

Показана возможность синтеза высокодисперсного оксида висмута путем перевода солей металла в различные комплексы с последующим их термическим разложением. В качестве прекурсоров используются комплексы висмута с этиленгликолем или глицерином [48, 79], а также более сложные соли как, например, $(\text{H}_2\text{O})_{0,75}\text{Bi}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{NO}_3)_{1,12}$ [80]. Для последующего получения оксидов висмута данные прекурсоры нагревают на воздухе при соответствующих температурах. Методом химического разложения в газовой фазе (CVD) прекурсора BiI_3 в среде кислорода был получен $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в виде стержней субмикронного размера [81]. С целью получения *наностержней* $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ использован процесс химического разложения паров $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ в среде кислорода (MOCVD) [82]. Аналогичным методом при атмосферном давлении получают и *нановолокна* оксида висмута [83].

Следует отметить, что гидролитической обработкой азотнокислых [84], сернокислых [85] или хлорсодержащих [86] растворов висмута растворами гидроксидов щелочных металлов (NaOH, KOH) при температуре 60-90°C получен оксид висмута по реакции (1.18).



Кроме того, α - Bi_2O_3 получают и твердофазным методом при механическом перетирании смеси твердого нитрата висмута и гидроксида натрия в алюминиевой ступке до бледно-желтой окраски [87]. Синтез *наночастиц* α - Bi_2O_3 различной морфологии возможен при добавлении к азотнокислomu раствору висмута (III), содержащему монокарбоновую кислоту, раствора NaOH с последующим прокаливанием осадка при использовании следующих стабилизаторов: олеиновая и стеариновая кислоты [88], толуол [63], ПВП [89], ПЭГ [90], додецилбензолсульфонат натрия или Гл [91]. Стоит отметить, что использование ультразвуковой обработки в процессе синтеза также позволяет получать *нанокристаллический* порошок оксида [65, 89].

Добавление избытка аммиака к раствору азотнокислого висмута или повторная обработка аммиачным раствором оксогидроксонитрата висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_7(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ позволяет получать α - Bi_2O_3 [92]. В работе [93] α - Bi_2O_3 получали прокаливанием $\text{Bi}(\text{OH})_3$ при температурах 600 и 700°C. Однако возможность получения соединения $\text{Bi}(\text{OH})_3$ в обычных условиях до сих пор остается под вопросом.

В промышленности обычно получают α - Bi_2O_3 , но в последнее время проявляется повышенный интерес к метастабильному β - Bi_2O_3 , который является лучшим претендентом среди оксидов для использования в катализе. Считается, что получить β - Bi_2O_3 при низких температурах невозможно. Однако в ряде работ отмечено, что его можно получить гидротермически при относительно невысоких температурах, например, обработкой раствора нитрата висмута раствором гидроксида аммония (70-100°C) [94] или избытком 2 М раствора гидроксида натрия (100°C) с последующей быстрой фильтрацией осадка и тщательной промывкой водой [44]. При этом, полученный по данной методике

крупнокристаллический β - Bi_2O_3 , отличается своей устойчивостью по отношению к H_2O и CO_2 [95]. Получить β - Bi_2O_3 также можно обработкой раствором NaOH соединений: $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{NO}_3)_{20}(\text{DMCO})_{28}](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{DMCO}$, $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_5)_{24}(\text{DMCO})_9] \cdot 2\text{DMCO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, с последующим их термическим разложением при 370°C [96]. Механизм образования β -фазы заключается в структурном подобии, поскольку данные соединения-прекурсоры обладают одним и тем же структурным элементом $[\text{Bi}_6\text{O}_8]^{2+}$, являющимся также структурным элементом у β - и δ -фазы.

Сферические наночастицы β - Bi_2O_3 получены на подложке из графена с использованием азотнокислого раствора висмута при добавлении избытка гидроксида натрия и стабилизаторов (полиакриловой кислоты и желатина) с последующим прокаливанием при 450°C в атмосфере азота [97].

Нанопластины β - Bi_2O_3 получены путем растворения твердого нитрата висмута в бензиловом спирте при 90 - 240°C и прокаливании полученных прекурсоров при 300°C [49].

Нановолокна β - Bi_2O_3 толщиной 90 - 110 нм и длиной до нескольких десятков микрон получены при прокаливании волокон нанокомпозита при температуре 400°C , а при температуре 550 - 600°C получена смесь β - и α -оксидов висмута [45]. При этом исходные нановолокна прекурсора получали методом электровращения. Суть метода заключается в следующем: смесь полиакрилонитрил/нитрат висмута помещается в шприц с иглой, с подключенным к ней Cu -электродом, и постепенно выдавливается на Al -коллектор с приложенным электрическим напряжением в 10 кВ.

В работах [22, 75, 98] β - Bi_2O_3 получен методом термического разложения оксокарбоната, оксалата, субсалицилата, галлата висмута в вакууме или на воздухе, а также разложением различных висмуторганических прекурсоров [45, 48, 83]. Следует отметить, что термолиз нестехиометричного оксида BiO_{2-x} при температуре 350°C и оксокарбоната висмута при 380°C в течение 20 мин также позволяет получить β -фазу [44, 95].

Наноразмерный β - Bi_2O_3 предложено получать с помощью окисления паров Bi в газовой фазе при 800 [99], 1005, 1040 и 1059°C с последующим охлаждением в токе воздуха и кислорода [100]. При этом механизм получения оксидов висмута при окислении в газовой фазе включает в себя следующие стадии: перевод висмута в газовую фазу, формирование газообразных молекул оксида висмута при химической реакции Bi и кислорода, нуклеации, конденсации и коагуляции.

Окислением **нанотрубок** висмута на воздухе при 200–220°C в течение 14-18 часов были синтезированы нанотрубки β - Bi_2O_3 [101]. Сферические **наночастицы** β - Bi_2O_3 получены окислением (300°C) свежесажженного металлического висмута, в свою очередь полученного восстановлением $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в растворе Д-фруктозы и этиленгликоля при 160°C с использованием автоклава [102]. С помощью процесса химического разложения паров (MOCVD) $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ в среде кислорода получены **наноленты** β - Bi_2O_3 [103].

Синтез **тонких пленок** β - Bi_2O_3 осуществляется из $\text{Bi}_{\text{мет}}$ толщиной 0,5 см на стеклянных подложках методом импульсного лазерного осаждения (PLD) при различных $P(\text{O}_2)$ и температурах подложки от 75 до 500°C [104]. Толщина свежесажженных пленок составила 20–120 нм и шероховатость 0,8–16 нм. Для получения тонких пленок β - Bi_2O_3 применяется и золь-гель метод. Так, например, **пленки** оксида висмута получают осаждением на субстрате оксида олова допированного фтором из нитратного раствора и лимонной кислоты [105] или с помощью модифицированного золь-гель метода основанного на реакции этерификации с использованием изопропоксида висмута, уксусной кислоты и гептанола, а также с использованием раствора нитрата висмута и гидроксида тетраметиламмония при температуре 400°C в среде кислорода [106]. Аналогичным методом [107] были получены **пленки** β - Bi_2O_3 с использованием раствора нитрата висмута, ПЭГ, лимонной кислоты, а также в качестве стабилизатора частиц – октилфенолэтоксилата ($t\text{-Oct-C}_6\text{H}_4\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{OH}$, $x = 9\text{--}10$). Полученные данным методом оксидные пленки в основном состояли из смеси α - и β -фаз, однако пленка с большим содержанием β - Bi_2O_3 , прокаленная при $T=550^\circ\text{C}$, показала лучшую ФКА при разложении РБ.

Висмут. В литературе описаны многочисленные методики получения металлических наночастиц в жидких средах, в основе которых лежат физические методы, такие как лазерная абляция, испарение металла, радиолиз, фотолиз и др. [108]. Отнесение методик к физическим в ряде случаев носит условный характер из-за того, что в результате физического воздействия на систему в ней возможно протекание химических процессов, приводящих к формированию наночастиц. Используя физические методы, можно инициировать в конденсированных средах химические реакции, приводящие к формированию металлических наночастиц, но природа основного процесса остается химической. Обзор экспериментальных работ в области синтеза металлических **наночастиц** Vi приведен в таблице 1.

При проведении реакций в водных средах в качестве прекурсоров используют различные соединения висмута, однако, как показывает обзор литературных данных, наиболее часто используемым соединением является средний нитрат висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ реже $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ и BiCl_3 . Известно, что в качестве восстановителей при синтезе **наночастиц** Vi используют как неорганические, так и органические соединения. При протекании реакции в среде органического растворителя восстановителем чаще всего является используемый растворитель, который берется в избытке (см. таблице 1). Среди неорганических восстановителей используют гидразин гидрат $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, боргидрид натрия NaBH_4 или гипофосфит натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Данную реакцию проводят в водной, органической гомогенной или гетерогенной средах. Среди органических восстановителей наиболее часто используют различные альдегиды, амины и сахара. Многие высокомолекулярные органические соединения также способны восстанавливать висмут в мягких условиях. Кроме этого восстановление металла возможно за счет окисления органических соединений, являющихся реакционной средой. Довольно часто восстановитель или продукт его окисления выполняет роль стабилизирующего агента.

Наряду со способами осаждения висмута из растворов в виде **наночастиц** для получения диспергированных порошков используют неводные среды. Среди них существуют способы, где неводную среду используют только в качестве

растворителя и такие, где реакционная среда принимает участие в окислительно-восстановительном процессе. Чаще всего во втором случае используют амиды низших кислот (ФА, ДМФА) и короткоцепочечные (до 6 атомов) многоатомные спирты. Для прохождения реакции с хорошей скоростью и выходом необходим нагрев до температуры кипения растворителя. Очень часто реакцию проводят в условиях сольвотермального синтеза (при повышенных температуре и давлении в автоклаве) [108, 123, 124, 128, 130], а также в некоторых работах под действием микроволнового излучения [132, 133].

Другая группа методов получения *наночастиц* $\text{Bi}_{\text{мет}}$ основана на электрохимическом восстановлении его соединений. В качестве исходных соединений используют Bi_2O_3 , BiCl_3 , Bi_2CuO_4 , $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$, $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{WO}_3)_{0.25}$, $\text{Bi}_{1.714}\text{Yb}_{0.286}\text{O}_3$, BiOCl , BiOl , $\text{BiO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)$ в щелочных или солянокислых растворах [48, 135].

Использование неорганической подложки или матрицы при термической обработке висмутовых соединений в различных атмосферах также позволяет получать частицы висмута наноразмерного диапазона [136].

Появление новых методов исследования привело к увеличению числа работ в области синтеза и практического применения металлических наночастиц.

Таблица 1. Краткая характеристика методов получения частиц металлического висмута в конденсированных средах с использованием химических реакций

	Прекурсор	Реакционная среда	Восстановитель	Стабилизатор	Температура, время	Размер частиц	Морфология	Литература
1	209 мг металлический висмут	1 мл HNO_3 , 99 мл H_2O	0,0502 г NaBH_4 , 10 мл H_2O	—	25°C	$d=100$ нм	Нерегулярная морфология	[109]
2	0,001 моль $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	H_2O	0,001 моль NaBH_4	—	100°C, 10 мин	$d=30$ нм	Сферические частицы	[110]
3	31,5 мг BiCl_3	20 мл ДМФА	0,3 мл 1,0 М NaBH_4	0,555–55,5 мг ПВП	25°C, 5 мин	$d=13$ нм	Сферические частицы	[10]
4	0,2 моль $\text{NH}_4\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$	20 мл H_2O	10 мл 1 М NaBH_4	ПВП, 1 мл 10 г/л растворимый крахмал	25°C, 2 ч	$d=10\text{--}20$ нм	Сферические частицы	[111]
5	BiOClO_4	H_2O	NaBH_4	—		$d=10$ нм	Сферические частицы	[112]
6	5 мл (0,5 моль/л) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$; 2,0 г NaOH ; 0,6 г $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	50 мл H_2O	40 мл 5 М $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,015 г олеат натрия	90°C, 10 ч	$d=10\text{--}20$ нм / $d=10\text{--}100$ нм, $l=100$ мкм	Сферические частицы/ ленты	[113]
7	5 мл (1 моль/л) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$; 0,009 моль HNO_3 ; 0,5 г NaOH (pH = 2,5)	5 мл H_2O ,	40 мл 5 М $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,052 г ПВП	80°C, 25 мин / 1 ч 30 мин	$d=40\text{--}70$ нм / $d=500$ нм	Пластинчатые частицы / Полиэдрические частицы	[114]

Таблица 1. Продолжение

	Прекурсор	Реакционная среда	Восстановитель	Стабилизатор	Температура, время	Размер частиц	Морфология	Литература
8	5 мл (1 моль/л) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 0,0096 моль HNO_3 ; 0,1 г $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	75 мл H_2O ; 0,5 г NaOH (pH=2,5)	40 мл 5 М $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	60 °С, 6 ч	$d=30\text{--}50$ нм, $l=5$ мкм	Нановолокна	[115]
9	5 мл (1 моль/л) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 10% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	9 мл H_2O	16 мл $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (80%)	4 масс. % ПВП	80 °С, 1 ч	$d=10\text{--}100$ нм	Сферические частицы	[116]
10	5 мл (1 моль/л) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	5 мл ЭГ	16 мл $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (80%)	олеат натрия	80 °С, 2,5 ч	$d=20$ нм , $l=50\text{--}200$ мкм	Стержни	[116]
11	5 мл (1 моль/л) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	5 мл ЭГ	16 мл $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (80%)	0,052 г цетилтриметиламмония бромид	80 °С, 22 ч	$l=100\text{--}200$ мкм	Трубки	[116]
12	0,01 моль $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	H_2O , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pH=12–12,5)	0,02 моль $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	120 °С, 12 ч	$d=5$ нм , $l=0,5\text{--}5$ мкм	Трубки	[117]
13	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Вода, глицерин, KOH (pH = 9); H_3PO_4 (pH = 7,4)	NaBH_4	Декстран (75000 MW)	5 мин, ультразвук + 1 ч	$d \sim 20$ нм.	Сферические частицы	[118]
14	5 ммоль BiCl_3	20 мл ТГФ	0,025 моль NaH (65%)	0,010 моль $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{ONa}$	65 °С, 35 мин	$d=1,8\text{--}3,0$ нм	Сферические частицы	[119]
15	2 ммоль BiCl_3	50 мл H_2O	0,004 моль Zn	—	Комнатная, 2–4 ч	$d=3\text{--}5$ нм , $l=100\text{--}500$ нм,	Трубки	[120]

Таблица 1. Продолжение

	Прекурсор	Реакционная среда	Восстановитель	Стабилизатор	Температура, время	Размер частиц	Морфология	Литература
16	0,002 моль BiCl_3	H_2O	20 мл $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8 моль/л)	0,0315 г олеат натрия	80 °С, 30 мин	$d=25\text{--}40$ нм	Сферические частицы	[121]
17	0,225 моль BiCl_3	500 мг ТГФ	270 мг; 1,475 моль $\text{Na}[\text{N}(\text{SiCH}_3)_2]$	5 г поли(1-гексадецен) _{0,67} -со-(1-винилпирролидон) _{0,33}	200 °С, 17 ч	$d=4\text{--}29$ нм	Сферические частицы	[54]
18	0,14 г $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiCH}_3)_2]_3$ (0,2 ммоль)	2 мл толуол	0.17 г; 0,001 моль $\text{Li}[\text{N}(\text{SiCH}_3)_2]$	20 г гексадециламин	130 °С, 15 сек	$d=11\text{--}22$ нм	Сферические частицы	[122]
19	2 мл $\text{Bi}(\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COO})_3$ (0,2 моль/л)	20 мл диоктиловый эфир	0,5 моль, 3 мл $\text{LiBH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	Олеиновая кислота	175 °С, 5 мин	$d=15$ нм	Сферические частицы	[123]
20	0,5 г $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50 мл ЭГ	ЭГ	—	200 °С, 24 ч	$d=500$ нм/ $d=100$ нм, $l=2\text{--}5$ мкм	Сферические частицы/ волокна	[124]
21	0,466 г Bi_2O_3	30 мл ЭГ	ЭГ	—	200 °С, 12 ч	$d=3\text{--}6$ нм, $l=500$ нм	Волокна	[125]
22	0,15 г $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	35 мл ЭГ+ глицерин/ацетон	ЭГ	—	180–200 °С, 24 ч	$d=10\text{--}200$ нм/ $d=20\text{--}50$ нм, $l=0,8\text{--}1,2$ мкм	Сферические частицы/ волокна	[126]
23	4,85 г $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	150 мл ЭГ	ЭГ	1 г ПВП	185 °С, 150 мин	$d=200\text{--}400$ нм	Сферические частицы	[127]

Таблица 1. Продолжение

	Прекурсор	Реакционная среда	Восстановитель	Стабилизатор	Температура, время процесса	Средний размер частиц	Морфология	Литература
24	0,5 ммоль $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 7,5 мл (5 ммоль/л) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12,5 мл (0,1 ммоль/л) 1,2,3,4,5,6-гексангексол, 35 мл ЭГ/ ДМФА	ПВП	0,155 г ПВП	180 °С, 12 ч.	$d=180$ нм/ $d=4,3$ нм, $l=3-5$ мкм	Сферические частицы/ трубки	[128]
25	0,3 г $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 0,135 г $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	50 мл ЭГ	ЭГ	0,05 г ПВП/ 0,05 г ПЭГ / 0,05 г ЦТАБ/ 0,1 г ПВП/ 0,2 г ПВП	185 °С, 2 ч.	$d=500$ нм	Сферические частицы	[129]
26	0,001 моль $\text{Bi}(\text{OOCCH}_3)_3$	5 мл ОА	ОА	—	315 °С, 2,5 ч	$d=30-60$ нм	Сферические частицы	[53]
27	2 г $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5 мл ацетон, 40 мл ЭДА	ЭДА	—	160 °С, 6 ч	$d=20-30$ нм, $l=0.2-2,5$ мкм	Волокна	[130]
28	0,5 г Bi (99.5%)	30 мл парафин		—	280 °С, 10 ч	$d=40-50$ нм	Сферические частицы	[131]
29	1 г $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2 г КОН	30 мл ЭГ	ЭГ	—	5 мин, МВ (365 W)	$d=10-20$ нм, $l=200$ мкм	Волокна	[132]
30	0,299 г, $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 0,135 г $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	50 мл ДЭГ		—	20–40 мин, МВ	$d=500$ нм	Сферические частицы	[133]
31	0,1 г $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,19 г КОН	25 мл ЭГ	ЭГ	0,05 г ПВП (MW 30.000)	185°С, N_2 , 2 ч	$d \sim 244$ нм.	Сферические частицы	[134]

Заключение к главе 1

Проведенный анализ литературных данных свидетельствует, что промышленный способ получения соединений висмута, связан с выделением в газовую фазу токсичных оксидов азота. В связи с этим производство соединений висмута становится серьезным фактором загрязнения окружающей среды и разработка экологически безопасных технологий получения соединений висмута высокой чистоты – важная народно-хозяйственная задача. В настоящее время металлические наночастицы рассматривают как перспективные объекты в медицине, фармакологии, материаловедении, в катализе и других областях. В связи с чем, повышенный практический интерес вызывает разработка методов получения мелкокристаллических и наноразмерных порошков металлического висмута. Однако при синтезе наночастиц необходимо учитывать не только процесс образования дисперсий, но и процессы вторичного роста, упорядочение структуры, а также изменение геометрии. Предлагаемые методы сложны для получения порошков промышленного масштаба, поэтому требуется разработка простых в технологическом отношении способов синтеза. Наряду с медициной, органические соли висмута выступают в роли прекурсоров при синтезе мелкокристаллического висмута и его оксидов. Для использования в современной промышленности необходимы оксиды как моноклинной, так и тетрагональной модификации, обладающие особыми физико-химическими свойствами. Данные оксиды висмута могут быть получены в результате термолиза формиатов или оксокарбоната висмута, температуры разложения которых, относительно низки (200–400)°C. Стоит отметить, что для получения оксида висмута особой чистоты с помощью термического разложения солей висмута требуется предварительная очистка прекурсоров от примесных металлов.

Таким образом, разработка методов получения различных соединений в нанодисперсном состоянии является одной из важнейших задач современного материаловедения, что обусловлено возможностью создания на их основе изделий нового поколения с выдающимися потребительскими свойствами.

2 Экспериментальная часть

2.1 Исходные вещества и методики экспериментов

В работе использовали минеральные и карбоновые кислоты: HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 , HCOOH , $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$ квалификации “х.ч.”. Соли и щелочи: KJ “х.ч.”, Трилон Б “х.ч.”, $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ “ч.д.а.”, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ “х.ч.”, HCOONa “х.ч.”, NaBH_4 “х.ч.”, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ “х.ч.”, NaOH “ч.д.а.”; а также $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ “ч.д.а.”, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ “ч”, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ крупнокристаллический “х.ч.” (НЗРМ, г. Новосибирск) и Bi марки Bi1 (не менее 98 масс.% Bi) ТОО «Казцинк» г. Устькаменогорск.

2.1.1 Получение растворов солей висмута в минеральных кислотах с применением механической активации [137, 139, 140]

Для механической активации (МА) смесей висмута и различных соединений использовали планетарную мельницу АГО-2, ускорение мелющих тел 40g. Объем барабана – 40 мл, мелющие тела – стальные шары диаметром 6 мм, загрузка 75 г. Масса обрабатываемой смеси – 10 г, время обработки 5–30 мин. Для синтеза $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, полученные смеси, промывали водой и прокаливали на воздухе.

Получение хлорнорнокислых растворов солей висмута.

Для получения хлорнокислых растворов висмута проводили предварительную МА смеси $\text{Bi}_{\text{мет}}$ и Bi_2O_3 (20%). Полученную смесь нагревали на воздухе в печи до температуры 400°C и выдерживали 2 ч до получения $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Полученный оксид растворяли в хлорной кислоте (9,2 М) до концентрации висмута в растворе равной 1000–1100 г/л. Для получения растворов перхлората висмута с меньшей концентрацией их разбавляли дистиллированной водой.

Получение азотнокислых растворов солей висмута.

Для получения азотнокислых растворов использовали предварительную МА смесей $\text{Bi}_{\text{мет}}$ с NH_4NO_3 или NaNO_3 (20%) в течение 10 мин. Полученные смеси промывали водой и сушили на воздухе. Затем смеси нагревали до 350 и 400°C с

выдержкой в течение 2 ч на воздухе до получения α - Bi_2O_3 , который растворяли в азотной кислоте (6,7 М) с концентрацией висмута в растворе равной 380–420 г/л.

Получение солянорнокислых растворов солей висмута.

С целью получения солянорнокислых растворов висмута проводили предварительную МА смеси $\text{Bi}_{\text{мет}}$ и NaCl (20%). Полученную реакционную смесь промывали водой и сушили на воздухе. После термолиза смеси при $T=350^\circ\text{C}$ в течение 2 ч на воздухе получали смесь α - Bi_2O_3 и оксохлорида висмута состава $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$, которую растворяли в соляной кислоте (7-8 М) до концентрации висмута в растворе равной 320–360 г/л.

2.1.2 Методики получения соединений висмута

Синтез выполняли в стеклянных стаканах при перемешивании, термостатирование реакционной смеси осуществляли на водяных банях WB-2 при температурах от 25 до 75°C . Осаждение оксогидроксонитратов висмута осуществляли из нитратного раствора добавлением дистиллированной воды ($T=20$ – 60°C). Оксокарбонат и формиаты висмута получали осаждением из растворов минеральных кислот при соответствующих температурах. Осадки отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Каприлат висмута получали в результате экстракции висмута из водного раствора перхлората висмута с концентрацией 100 г/л при рН 1 раствором каприловой кислоты (6,3 М) при объемном отношении органической и водной фаз равном 1:3.

Нанесение висмута в поры керамической диафрагмы осуществляли следующими методами. В первом случае пропитывали керамические образцы при перемешивании слабокислым (0,1 М) раствором перхлората висмута с концентрацией висмута 150 г/л в течение 10 ч. Переносили образцы в концентрированный (21 М) раствор муравьиной кислоты и выдерживали смесь в течение 20 ч. Керамические диафрагмы отделяли от раствора декантацией, сушили при 100°C в течение 2 ч и прокаливали при 200°C в инертной атмосфере в

течение 1 ч. В случае пропитки керамической диафрагмы висмутсодержащим органическим раствором использовали раствор каприлата висмута с концентрацией висмута 290 г/л при перемешивании.

Термолиз на воздухе и вакууме проводили в трубчатой печи сопротивления с предельной температурой 1350°C. Скорость нагрева регулировали с помощью температурного датчика Термодат. Давление вакуума в динамическом режиме составляло 0,013 Па и поддерживалось в течение всего процесса. После охлаждения системы до комнатной температуры давление в реакторе уравнивали с атмосферным и извлекали образец.

Обработку формиатов висмута в БС, Эг и ГГ проводили на песчаной бане при весовом отношении жидкость – твердое равном 10:1. Отбор фракций, после перемешивания раствора и осаждения более тяжелой фракции ($\tau=1$ мин) производили декантацией, двукратной промывкой дистиллированной водой и этиловым спиртом с последующей фильтрацией осадка и сушкой на воздухе. Восстановление формиатов висмута 0,26 М раствором NaBH_4 проводили на водяной бане с последующей декантацией осадка, двукратной промывкой дистиллированной водой, этиловым спиртом и сушкой на воздухе.

2.2 Инструментальные методы анализа

2.2.1 Рентгенофазовый анализ

Для определения фазового состава объектов использовали метод рентгенофазового анализа (РФА). Съемку проводили на дифрактометре ДРОН-3, а также на дифрактометре Bruker D8 Advance (Bruker, Германия) с характеристичным излучением Cu-K_α в диапазоне углов $4^\circ < 2\theta < 70^\circ$ с шагом $0,02^\circ$. Фазовый анализ проводили с использованием кристаллографической базы данных PDF-4+ ICDD (2011 г). Количественный анализ фаз проводили путем моделирования профиля, а расчет ОКР осуществляли полнопрофильным анализом по методу Ритвельда в программе Topas 4.2 (Bruker AXS, Германия).

Высокотемпературные рентгеновские исследования проводили с использованием рентгеновской камеры НТК-16 (Anton Paar, Австрия) на воздухе и в вакууме ($P \sim 0,5$ Па). Скорость нагрева подложки с образцом, составляла $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, время выдержки – 15 мин.

2.2.2 Электронная микроскопия

Морфологию и текстуру исходных образцов и продуктов их термического разложения исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) ТМ-1000 (Hitachi Ltd., Япония) с ускоряющим напряжением 15 кВ, разрешающей способностью 30 нм и режимом низкого вакуума. Для изучения микроструктуры исследуемых соединений использовали просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения (ПЭМВР) на растровом электронном микроскопе JSMT-20 с разрешающей способностью 200 Å и JEM-2010 – ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешающая способность 1,4 Å (JEOL, Япония).

2.2.3 Удельная поверхность

Удельную поверхность измеряли методом БЭТ. Перед проведением измерений образцы прогревали в токе Ar/He при температуре 100°C в течение 30 мин. Пористая структура образцов исследована методом низкотемпературной азотной порометрии. Распределение пор по размерам рассчитано с помощью программного обеспечения, поставляемого с прибором. Изотермы адсорбции и десорбции азота при 77 К получены с помощью анализатора Quadrasorb EVO производства Quantachrome Instruments (США). Для удаления адсорбированных газов и влаги все образцы дегазированы в вакууме при температуре 100°C в течение 10 ч.

2.2.4 Гранулометрический анализ

Гранулометрический анализ порошковых материалов проводили с помощью лазерного анализатора размеров частиц Микросайзер 201А (ООО "ВА Инсталт", Россия). Перед проведением анализа образцы подвергались ультразвуковой обработке (200W) в течение 30 сек.

2.2.5 Дифференциальный термический анализ

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе фирмы MOM (Венгрия) в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 град/мин. Анализ образцов проводили на синхронном термоаналитическом комплексе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия) в динамическом режиме при нагревании в различных атмосферах (Ar 40 мл/мин / O₂ 10 мл/мин). Навески массой 180–200 мг помещали в Al тигли и сплав Pt-10% Rh, нагревали со скоростью 10°C/мин до 350 и 500°C. Регистрацию кривых ТГ и ДСК проводили относительно тигля сравнения. Анализ газообразных продуктов, образующихся в процессе термообработки, проводили с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS 403D (Netzsch, Германия).

2.2.6 ИК- и КР-спектроскопия

Инфракрасные (ИК) спектры поглощения и спектры комбинационного рассеяния (КР) записывали на фурье-спектрометре Infracum FT 801 (Lumex–Siberia, Россия) и Bruker Vector 22 (Bruker, Германия) в средней области частот 400–4000 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток с прокаленным KBr (KBr – светоделитель).

2.2.7 Методики химического анализа

Определение макроколичеств висмута в растворах проводили титрованием раствором комплексона III с индикатором КО, осадки предварительно растворяли в азотной кислоте с концентрацией 6-8 моль/л. Ошибка метода не превышает 1%. Микроколичества определяли фотоколориметрически с использованием КJ. В

интервале значений оптической плотности от 0,30 до 0,70 ошибка составила $\pm 3\%$. Концентрацию свободной кислоты в висмутсодержащих растворах определяли методом кислотно-основного титрования после предварительного маскирования висмута комплексом III. Содержание углерода в синтезированных образцах определяли в лаборатории микроанализа ЦКП СО РАН методом Прегля с гравиметрическим окончанием анализа. Содержание примесных металлов в продуктах определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре Spektra AA 280 FS (Varian, Австралия). Определение нитрат-ионов проводили фотоколориметрическим методом с салицилатом натрия после перевода анализируемых твердых веществ в раствор в результате обработки 2 М раствором гидроксида натрия в течение 1 ч при $(80 \pm 5)^\circ\text{C}$. Доверительные интервалы значений измеряемых величин рассчитаны для доверительной вероятности 0,95.

2.2.8 Оптическая спектроскопия

Оптические спектры жидкой фазы, полученные при комнатной температуре, были записаны в диапазоне 190–800 нм на флуоресцентном Спектрофотометре СПЕКС ССП 700 (Спектроскопические системы, Россия).

3 Исследование условий синтеза, морфологии формиатов и оксокарбоната висмута (III) и составов продуктов их термолиза

Карбоксилаты висмута используются при получении различных висмутсодержащих оксидных материалов, а также лекарственных препаратов [3, 27]. В связи с этим приобретает актуальность разработка простых и надежных методов синтеза данных соединений. Из соединений висмута наиболее изученным являются формиаты висмута (III), низкая температура разложения которых делает их перспективными для получения, как оксидов, так и металлического висмута.

Приведенные в литературе методы синтеза $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$, основанные на взаимодействии с муравьиной кислотой (HCOOH) оксида, карбоната, ацетата и металлического висмута, не дают сколь-нибудь значительного выхода в связи с его крайне низкой растворимостью в HCOOH [11, 12, 57]. Как известно, промышленный способ получения соединений висмута (III) основан на переработке висмутсодержащих азотнокислых растворов, при этом основными требованиями к получаемым соединениям для медицины и техники является их высокая чистота и реакционная способность.

В настоящей главе исследована возможность получения растворов минеральных кислот при использовании предварительной МА Bi с $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ или Na_2CO_3 , NH_4HCO_3 . Исследованы способы получения формиатов и оксокарбоната висмута осаждением из растворов и по реакции твердое–раствор. Для получения оксидов висмута субмикронного размера использовали процесс термического разложения солей висмута на воздухе, инертной атмосфере и в вакууме.

3.1 Получение растворов солей висмута с использованием процесса предварительной механической активации [137-141]

Обзор литературы показал, что соединения висмута получают растворением его гранул в азотной кислоте с концентрацией 7–9 моль/л [3]. Однако наиболее экологичным методом является использование оксида в качестве исходного

соединения, при этом можно сократить использование азотной кислоты и устранить выделение токсичных оксида азота. Ранее [95] было показано, что перевести $\text{Bi}_{\text{мет}}$ в оксид можно путем введения в расплав Bi оксида висмута или карбоната натрия (20–30%), при этом удается снизить температуру окисления с 800°C до 650°C. С другой стороны известно [142], что добавление неорганических солей при механохимической активации металла позволяет осуществлять эффективное его измельчение и модифицировать поверхность. Исходя из этого были проведены дополнительные исследования по влиянию добавок $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, Na_2CO_3 , NH_4HCO_3 на измельчение $\text{Bi}_{\text{мет}}$ во время МА. В настоящем разделе также было изучено влияние добавки стеариновой кислоты ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$), известной в литературе как пластификатор или ПАВ.

Предварительно проведенные исследования образцов $\text{Bi}_{\text{мет}}$ измельченных в ступке и мельнице АГО-2 свидетельствуют, что средний размер частиц при этом не менее 30 мкм, поэтому для измельчения Bi в реакционную систему был добавлен $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. По данным ДТА образцов, полученных после перетирания в ступке Bi его оксида (20%), а также после МА данной смеси, следует, что температура начала окисления металла снижается от 350 до 220°C (рисунок 9а, б). При этом степень превращения Bi в оксид возрастает соответственно с 13% (5 мин МА) до 63% (30 мин МА). Стоит отметить, что массовая доля исходного содержания $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в смеси может быть снижена с 40% до 5% при времени активации – 15 мин (рисунок 9в, г). При прокаливании МА смеси Bi и $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (30%) при $T=300^\circ\text{C}$ в течение 12 ч на рентгенограммах (рисунок 10) присутствуют основные рефлексы $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (ICDD 71-2274).

По данным СЭМ, исходная смесь $\text{Bi}_{\text{мет}}$ и его оксида (30%) после МА в течение 10 мин представляет собой агрегаты порядка 15–20 мкм, состоящие из мелких частиц размера 1–2 мкм и $S_{\text{уд}}=0,64\text{ м}^2/\text{г}$ (рисунок 11а). Из рисунок 11г следует, что при прокаливании данной МА смеси при 400°C в течение 1 ч, полученный порошок $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ состоит из агрегатов неправильной формы размером 3–30 мкм ($S_{\text{уд}}=0,31\text{ м}^2/\text{г}$). Полученный оксид висмута может быть использован для получения висмутсодержащих хлорнокислых растворов.

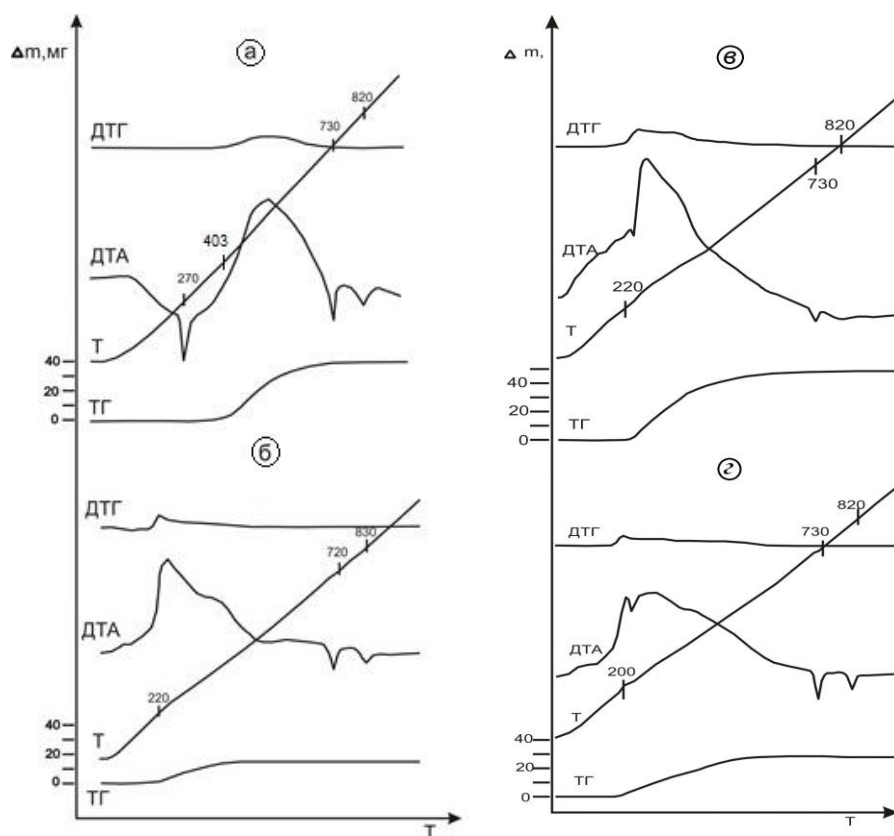


Рисунок 9. Термограммы исходной смеси Bi и $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (20%) (а), продуктов её МА в течение 30 (б); а также МА смеси $\text{Bi}_{\text{мет}}$ с 5% (в) и 40% $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (г) в течение 15 мин

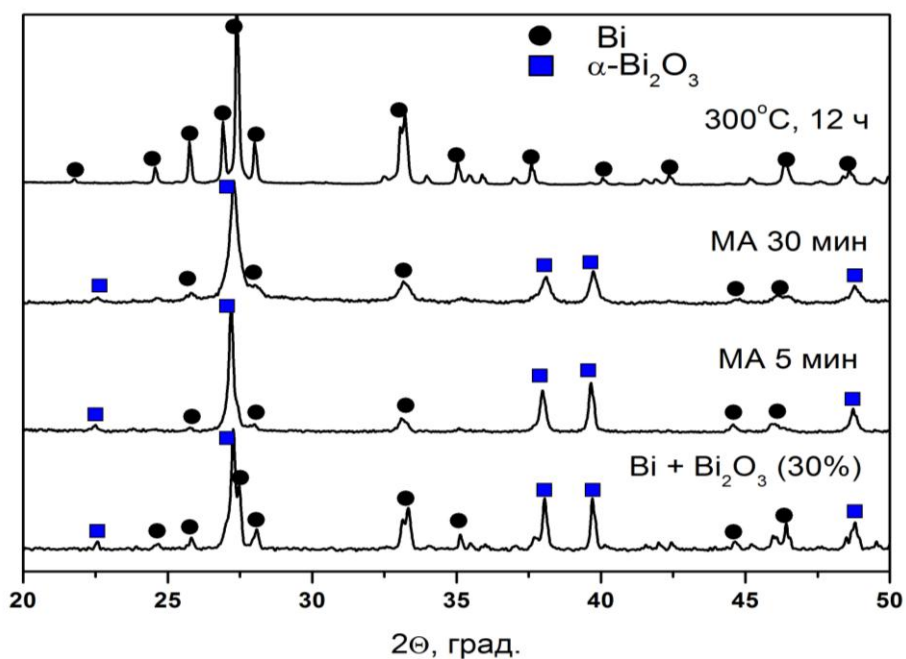


Рисунок 10. Дифрактограммы смеси $\text{Bi}_{\text{мет}}$ и Bi_2O_3 (30%), а также продуктов её МА прокаленных на воздухе

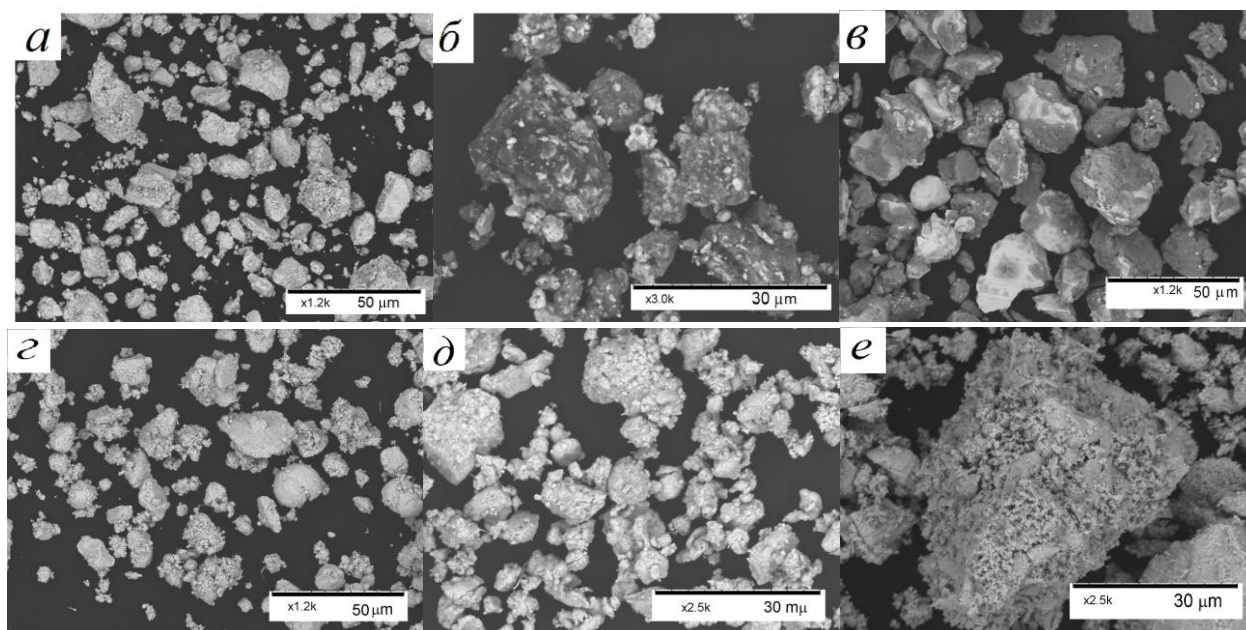


Рисунок 11. СЭМ изображения МА смеси $\text{Bi}_{\text{мет}}$ с $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (а), Na_2CO_3 (б), $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ (в) в течение 10 мин, а также образцов $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ полученных после прокаливания (а) при $T=350^\circ\text{C}$, 4 ч (г), прокаливания (б) при $T=400^\circ\text{C}$, 2 ч (д), и прокаливания (в) при $T=350^\circ\text{C}$, 4 ч (е)

При активации смеси $\text{Bi}_{\text{мет}}$ и Na_2CO_3 или NH_4HCO_3 (20%) в течение 10 мин (рисунок 12) на рентгенограмме появляются рефлексы, соответствующие $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $(\text{BiO})_4\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (ICDD 38-579) или $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ [80]. По данным СЭМ, полученный образец состоит из агломератов неправильной формы размером 20 мкм, состоящих из более мелких частиц 0,1–0,5 мкм (рисунок 11б). Согласно РФА, термическая обработка смесей при 400°C в течение 2 ч позволяет полностью перевести продукт в $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (рисунок 12). Оксид висмута, представляет собой агрегаты размером порядка 3–20 мкм, состоящие из субмикронных частиц (рисунок 11д) с удельной поверхностью в первом случае составляет $0,29 \text{ м}^2/\text{г}$, а во втором – $0,66 \text{ м}^2/\text{г}$. Наличие $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ в виде примеси не мешает получению растворов солей висмута из минеральных кислот и не является причиной токсичных выделений.

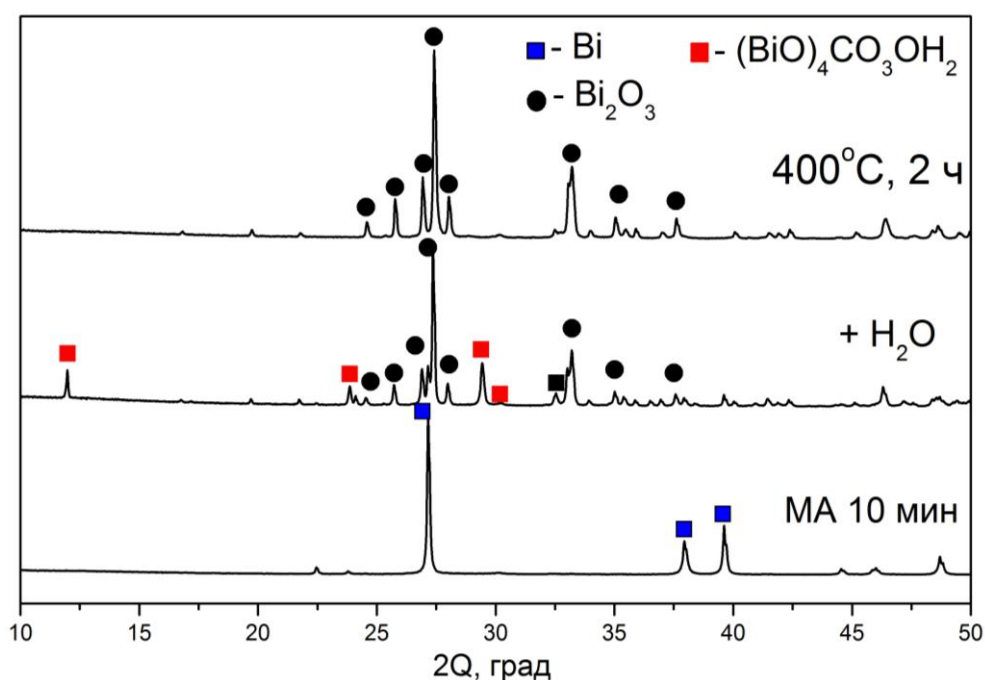


Рисунок 12. Дифрактограммы МА смеси $\text{Bi}_{\text{мет}}$ и Na_2CO_3 , промытой водой и прокаленной на воздухе

В результате МА смеси $\text{Bi}_{\text{мет}}$ и $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ (20%), полученный продукт представляет собой крупные частицы неправильной формы размером 0,5–2 мм (рисунок 11в) и согласно РФА фазовый состав соответствует $\text{Bi}_{\text{мет}}$ и $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$. После промывки продукта этиловым спиртом при $T=50^\circ\text{C}$, с целью удаления $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, он представляет собой порошок $\text{Bi}_{\text{мет}}$, в результате прокаливании которого при $T=350^\circ\text{C}$ в течение 4 ч получен α - Bi_2O_3 . По данным СЭМ образец представляет собой агрегаты размером 3–30 мкм, состоящие из субмикронных частиц (рисунок 11е), а его удельная поверхность составляет $0,81 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для получения азотнокислых растворов использовали предварительную МА смесей $\text{Bi}_{\text{мет}}$ с NaNO_3 или NH_4NO_3 (20%) в течение 10 мин. Согласно РФА, МА смеси позволяет получать $\text{Bi}_{\text{мет}}$ и $\sim 3 \text{ масс.}\%$ α - Bi_2O_3 , т.е. окисление металла начинается уже в процессе МА. Полученный продукт представляет собой агрегаты размером 1-10 мкм, состоящие из субмикронных частиц (рисунок 13а). Термическая обработка смесей при 350 и 400°C в течение 2 часов на воздухе способствует окислению металла до α - Bi_2O_3 , что подтверждается данными РФА. При термическом воздействии на МА смесь $\text{Bi}_{\text{мет}}$ и NaNO_3 при 400°C полученный α - Bi_2O_3 представляет собой агрегаты размером 0,3–15 мкм, а его удельная

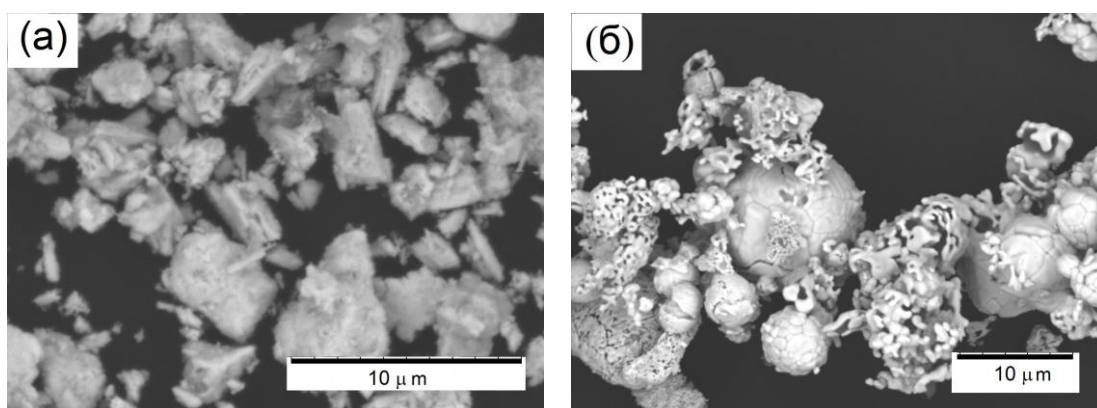


Рисунок 13. Микрофотографии смеси $\text{Bi}_{\text{мет}}$ с NaNO_3 (20%) после МА в течение 10 мин (а) и прокаленной при $T=400^\circ\text{C}$, 2 ч (б)

поверхность равна $0,20 \text{ м}^2/\text{г}$. В случае использования NH_4NO_3 с последующим термическим отжигом при $T=350^\circ\text{C}$ размер полученных агрегатов составляет 10–70 мкм с удельной поверхностью $0,47 \text{ м}^2/\text{г}$ (рисунок 13б).

С целью получения солянорнокислых растворов висмута проводили предварительную МА смеси $\text{Bi}_{\text{мет}}$ и NaCl (20%). Так, после 5 минут активации на рентгенограммах появляются рефлексы $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и с увеличением времени активации доля оксида в смеси растет (рисунок 14).

По данным СЭМ полученный продукт представляет собой агрегаты размером 1–10 мкм, состоящие из субмикронных частиц (рисунок 15а). Удельная поверхность при 10 мин активации равна $0,76 \text{ м}^2/\text{г}$. Термообработка полученной смеси при $T=350^\circ\text{C}$ в течение 2 часов на воздухе позволяет получать смесь $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и оксохлорида висмута состава $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ (рисунок 14). На данном этапе порошок (рисунок 15б) состоит из агрегатов, которые в свою очередь состоят из мелких пластинчатых кристаллов с $S_{\text{уд}}=5,87 \text{ м}^2/\text{г}$. Дальнейшее повышение температуры не целесообразно, поскольку приведет к получению BiOCl и уменьшению удельной поверхности частиц.

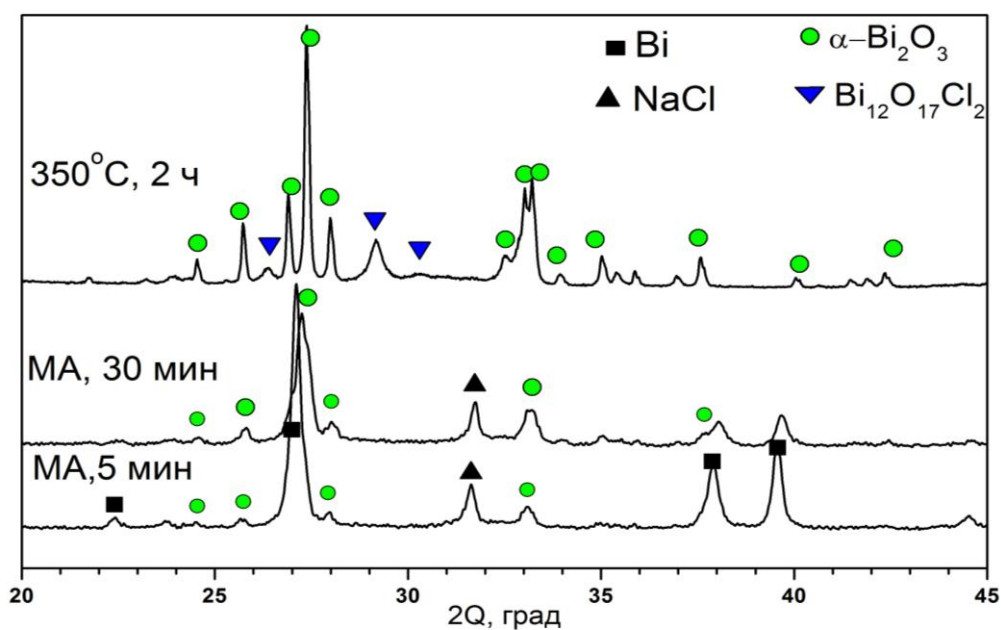


Рисунок 14. Дифрактограммы продуктов смеси металлического Bi и NaCl после МА, промывки водой и прокаливании на воздухе

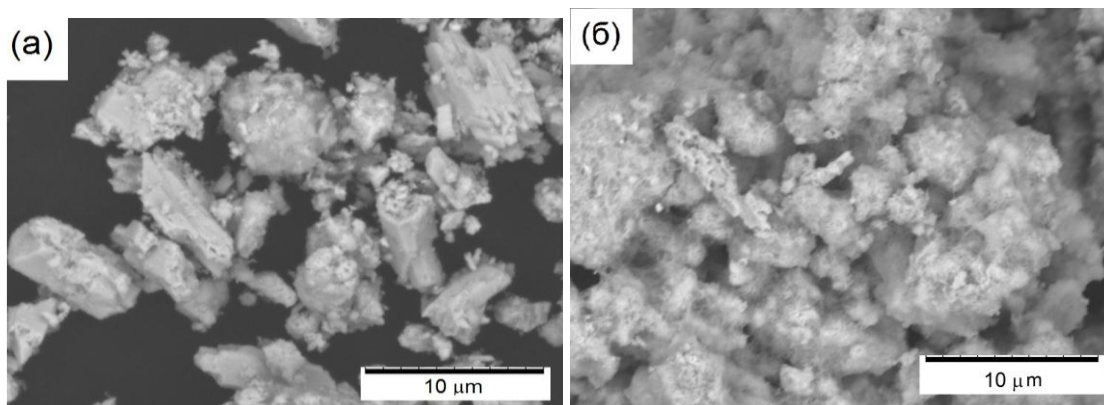


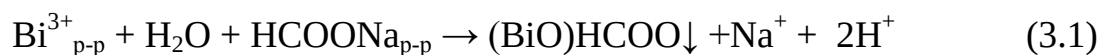
Рисунок 15. Микрофотографии смеси $\text{Bi}_{\text{мет}}$ с NaCl (20%) после МА в течение 10 мин (а) и прокаленной при $T=350^\circ\text{C}$, 2 ч (б)

3.2 Осаждение формиатов висмута (III) из растворов минеральных кислот [143, 144, 145, 146]

Соединения висмута с различными лигандами целесообразно получать осаждением из хлорнокислых растворов, поскольку при разбавлении растворов перхлората висмута водой не образуются осадки основных солей висмута. Это позволяет избежать загрязнения продуктов осаждения соединениями висмута с

анионами минеральных кислот. Однако с практической точки зрения целесообразно исследовать процесс осаждения формиатов висмута из нитратных растворов, которые обычно используются в промышленности при получении соединений висмута. Таким образом, в настоящем разделе представлены результаты исследования процесса осаждения формиатов висмута из хлорнокислых и азотнокислых растворов.

Исследование влияния концентрации формиат-ионов, pH среды и температуры процесса на степень осаждения висмута из хлорнокислых растворов представлены в таблице 2 и 3. Проведенные исследования по осаждению формиатов из хлорнокислых растворов при $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ и при повышенной температуре $(60 \pm 3)^\circ\text{C}$ добавлением к ним HCOOH или HCOONa показали, что при увеличении концентрации формиат-ионов степень осаждения (R) возрастает, а при увеличении температуры процесса снижается. В случае добавления раствора HCOONa к висмутсодержащему перхлоратному раствору при $T=25^\circ\text{C}$ и 60°C при молярном соотношении $[\text{HCOO}^-]/[\text{Bi}^{3+}]$ (n) равном 0,96 степень осаждения висмута составляет 95,1 и 78,8 масс.%, соответственно, и с увеличением n до 10,6 в обоих случаях она составляет не менее 99 масс.%. По результатам РФА при осаждении висмута раствором HCOONa из хлорнокислого раствора при $T=25^\circ\text{C}$ и 60°C осадком является $(\text{BiO})\text{HCOO}$ (ICSD 35-939) с характерными максимумами. При добавлении раствора HCOOH к висмутсодержащим хлорнокислым растворам при $n=1$ осадка не образуется, поскольку висмут находится в растворе в виде полиядерного комплекса $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$ [20]. Полученные данные свидетельствуют о том, что висмут извлекается в осадок по реакции (3.1).



С увеличением n до 2,5 при $T=25^\circ\text{C}$ и 60°C , $R=40,27$ и 0,89 масс.%, соответственно. При повышении температуры прочность формиатных комплексов в хлорнокислом растворе увеличивается поэтому при $n=11$ при

температурах процесса 25°C и 60°C степень осаждения $R=88,73$ и $38,05$ масс.%, соответственно.

Таблица 2. Осаждение висмута из хлорнокислого раствора (5,21 М) при добавлении 5 М раствора HCOONa

$V_{[\text{Bi}]}$, мл	$V_{[\text{HCOONa}]}$, мл	n	R, %	Состав осадка
$V_{\text{р-ра}}=60$ мл, $T=(25\pm1)^\circ\text{C}$, $\tau=30$ мин.				
5	5	0,96	95,10	$(\text{BiO})\text{HCOO}$
5	10	1,92	99,98	$(\text{BiO})\text{HCOO}$
5	15	2,88	99,98	$(\text{BiO})\text{HCOO}$
5	20	3,84	99,94	$(\text{BiO})\text{HCOO}$
5	55	10,56	99,86	$(\text{BiO})\text{HCOO}$
$V_{\text{р-ра}}=60$ мл, $T=(60\pm3)^\circ\text{C}$, $\tau=30$ мин.				
5	5	0,96	78,84	$(\text{BiO})\text{HCOO}$
5	10	1,92	87,97	$(\text{BiO})\text{HCOO}$
5	15	2,88	90,79	$(\text{BiO})\text{HCOO}$
5	20	3,84	92,96	$(\text{BiO})\text{HCOO}$
5	55	10,56	99,91	$(\text{BiO})\text{HCOO}$

Таблица 3. Осаждение висмута из хлорнокислого раствора (5,21 М) при добавлении HCOOH 22 М

$V_{[\text{Bi}]}$, мл	$V_{[\text{HCOOH}]}$, мл	n	R, %	Состав осадка
$V_{\text{р-ра}}=60$ мл, $T=(25\pm1)^\circ\text{C}$, $\tau=30$ мин.				
5	1,3	1	-	-
5	2,5	2	40,27	$(\text{BiO})\text{HCOO}$
5	5	4	54,61	$(\text{BiO})\text{HCOO}$
5	11,7	9	65,69	$\text{Bi}(\text{COOH})_3$
5	13,9	11	88,73	$\text{Bi}(\text{COOH})_3$
$V_{\text{р-ра}}=60$ мл, $T=(60\pm3)^\circ\text{C}$, $\tau=30$ мин.				
5	2,5	2	0,89	-
5	3,8	3	7,16	$(\text{BiO})\text{HCOO}$
5	5	4	10,07	$(\text{BiO})\text{HCOO}$
5	11,7	9	31,09	$\text{Bi}(\text{COOH})_3$
5	13,9	11	38,05	$\text{Bi}(\text{COOH})_3$

Следует отметить, что из хлорнокислых растворов в случае добавления HCOOH при T=25°C и 60°C и n=3 или 4 висмут осаждается в виде (BiO)HCOO, а с увеличением n до 9 и выше висмут осаждается в виде Bi(COOH)₃. Реакции осаждения висмута в данном случае можно представить уравнениями (3.2) и (3.3).



В таблице 4 представлены результаты по осаждению формиатов висмута из азотнокислых растворов при добавлении растворов HCOOH. В зависимости от n продуктами реакции в данном случае являются как (BiO)HCOO, так оксогидроксонитраты висмута. Как следует из таблице 4, висмут осаждается из азотнокислых растворов при температурах процесса 25°C и 60°C, при n равном 5,4–10,8 и концентрации ионов водорода в системе около 0,25–0,75 моль/л в виде (BiO)HCOO, при этом R составляет 98,4–99,4 масс.%. Повышение концентрации ионов водорода в системе, а также уменьшение n приводит к осаждению висмута в виде оксогидроксонитратов состава [Bi₆O₄(OH)₄](NO₃)₆·4H₂O и [Bi₆O₅(OH)₃](NO₃)₅·3H₂O при T=25°C или [Bi₆O₄(OH)₄](NO₃)₆·H₂O при T = 60°C. Из щелочных сред (pH 12) висмут осаждается в виде α-Bi₂O₃.

Проведенные исследования по осаждению (BiO)HCOO из азотнокислых растворов производства соединений висмута (исходное сырье висмут марки Ви 1 содержащий 1,22 масс.% свинца) свидетельствуют, что при осаждении висмута при n=5,41, концентрации [H⁺]=0,73 моль/л и T = 25°C с последующей двукратной промывкой осадка водой (T=25°C) содержание свинца в (BiO)HCOO составляет 1,28·10⁻² масс.%. В случае проведения процесса осаждения при n=5,41, [H⁺]=0,75 моль/л и T=60°C с двукратной промывкой осадка водой (T=60°C) содержание свинца в продукте составляет 4,87·10⁻³ масс.%.

Таблица 4. Осаждение висмута из азотнокислых растворов при добавлении HCOOH. $\tau=15$ мин

№ п/ п	Раствор HCOOH		Раствор Bi 1,53М	$n = \frac{[HCOOH]}{[Bi]}$	Раствор NaOH 17М	Т, °С	Маточный раствор			R, %	*Состав осадка
	[HCOOH], моль/л	V, мл	V, мл		V, мл		[Bi], г/л	V, мл	[H ⁺], моль/л		
1	0,92	180	20	5,41	–	25	18,75	195	1,44	42,7	BiONO ₃ (I)
2	0,92	180	20	5,41	6,0	25	0,53	190	0,73	98,4	(BiO)HCOO
3	0,92	180	20	5,41	8,0	25	0,25	190	0,51	99,3	(BiO)HCOO
4	0,92	180	20	5,41	16,0	25	0,006	185	10 ⁻⁵	99,9	Bi ₂ O ₃
5	0,22	180	20	1,30	2,3	25	4,75	190	0,42	85,8	BiONO ₃ (IV)
6	0,22	180	20	1,30	5,5	25	0,141	190	0,16	99,6	BiONO ₃ (IV)
7	0,37	360	40	2,16	6,0	25	3,55	385	0,51	89,3	BiONO ₃ (IV)
8	0,68	360	40	4,00	11,0	25	0,91	380	0,58	97,3	BiONO ₃ (IV), (BiO)HCOO
9	1,84	180	20	10,82	16,0	25	0,53	188	0,59	98,4	(BiO)HCOO
10	0,37	360	40	2,16	6,0	60	2,37	390	0,54	92,7	BiONO ₃ (II)
11	0,92	180	20	5,41	6,0	60	0,192	185	0,75	99,4	(BiO)HCOO
12	1,84	180	20	10,82	16,0	60	0,257	180	0,49	99,3	(BiO)HCOO

*Состав оксогидроксонитрата висмута: BiONO₃(I) – [Bi₆O₄(OH)₄(NO₃)₆]·4H₂O; BiONO₃(II) – [Bi₆O₄(OH)₄(NO₃)₆]·H₂O;
BiONO₃(IV) – [Bi₆O₅(OH)₃(NO₃)₅]·3H₂O;

3.3 Взаимодействие твердого моногидрата оксогидроксонитрата висмута с растворами муравьиной кислоты [147-151]

Синтез формиата висмута проводят обычно при растворении Bi , $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ в HCOOH и кипячении раствора с последующей кристаллизацией в виде $\text{Bi}(\text{COOH})_3$ из полученного раствора при его охлаждении. При этом выход висмута в конечный продукт не высок из-за низкой растворимости его в HCOOH . Однако в работе [58] показана принципиальная возможность получения $\text{Bi}(\text{COOH})_3$ осаждением из раствора, полученным в результате обработки $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ раствором HCOOH при кипячении. В свою очередь $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ получают путем гидролитической очистки висмутсодержащих азотнокислых растворов производства его соединений в результате осаждения висмута в виде $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ с последующим его прокаливанием при $T=670^\circ\text{C}$ [152, 153]. Данная стадия связана с выделением в атмосферу токсичных оксидов азота. В связи с этим практический интерес представляет исследование возможности получения формиатов висмута в результате взаимодействия $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ с растворами HCOOH .

Результаты изучения растворимости в системе $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6\cdot\text{H}_2\text{O} - \text{HCOOH}-\text{H}_2\text{O}$ при $T=(22\pm 1)^\circ\text{C}$ и $(55\pm 2)^\circ\text{C}$ представлены в таблице 5, приведены условия синтеза, а также составы твердой и жидкой фаз. Проведенные исследования по взаимодействию $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ с растворами HCOOH различной концентрации при $T=22^\circ\text{C}$ и 55°C свидетельствуют, что с ростом C_{HCOOH} от 1,1 до 3,74 моль/л при $T=22^\circ\text{C}$ C_{Bi} в растворе возрастает соответственно с 6,8 до 25,83 г/л, а с ростом C_{HCOOH} от 1,04 до 6,47 моль/л при $T=55^\circ\text{C}$ C_{Bi} в растворе возрастает с 4,53 до 20,40 г/л. В случае дальнейшего увеличения C_{HCOOH} при $T=22^\circ\text{C}$ максимальная C_{Bi} в растворе составляет 30,80 г/л, а при $T=55^\circ\text{C}$ – 22,85 г/л. При повышении температуры синтеза содержание висмута в растворе уменьшается, поскольку константа устойчивости нитратного комплекса снижается и в осадок выпадает менее растворимое соединение – $(\text{BiO})\text{HCOO}$.

Таблица 5. Растворимость твёрдого $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в водном растворе HCOOH . Навеска – 10 г. Объем раствора кислоты – 100 мл. $\tau=3$ ч

[HCOOH], моль/л	Т, °С	Маточный раствор			Состав твёрдой фазы*
		V, мл	[Bi ³⁺], г/л	[H ⁺], моль/л	
0	22	95,0	0,80	0,024	$\text{BiONO}_3(\text{I})$
1,10	22	95,0	6,80	1,02	$\text{BiONO}_3(\text{II})$, $(\text{BiO})\text{HCOO}$
2,20	22	95,0	17,80	2,19	$\text{BiONO}_3(\text{II})$, $(\text{BiO})\text{HCOO}$
3,30	22	96,5	23,25	3,21	$\text{BiONO}_3(\text{II})$, $(\text{BiO})\text{HCOO}$
3,74	22	96,0	25,83	3,68	$\text{BiONO}_3(\text{II})$, $(\text{BiO})\text{HCOO}$
3,91	22	95,5	30,80	3,82	$(\text{BiO})\text{HCOO}$, $\text{Bi}(\text{COOH})_3$
4,53	22	96,0	25,10	4,38	$(\text{BiO})\text{HCOO}$, $\text{Bi}(\text{COOH})_3$
5,17	22	96,0	13,75	4,98	$\text{Bi}(\text{COOH})_3$
7,77	22	94,5	7,10	7,59	$\text{Bi}(\text{COOH})_3$
9,35	22	94,0	4,12	9,21	$\text{Bi}(\text{COOH})_3$
13,20	22	94,0	3,00	12,92	$\text{Bi}(\text{COOH})_3$
0	55	88	0,51	0,036	$\text{BiONO}_3(\text{II})$
1,04	55	83,8	4,53	1,27	$(\text{BiO})\text{HCOO}$
2,20	55	85,0	7,70	2,32	$(\text{BiO})\text{HCOO}$
3,75	55	86,5	10,71	3,91	$(\text{BiO})\text{HCOO}$
5,17	55	85,8	14,32	5,58	$(\text{BiO})\text{HCOO}$
6,47	55	85,0	20,40	6,68	$(\text{BiO})\text{HCOO}$
7,12	55	85,0	22,85	7,36	$(\text{BiO})\text{HCOO}$
7,77	55	84,8	21,51	8,03	$(\text{BiO})\text{HCOO}$, $\text{Bi}(\text{COOH})_3$
9,06	55	83,9	9,92	8,89	$\text{Bi}(\text{COOH})_3$
9,35	55	83,0	5,2	9,16	$\text{Bi}(\text{COOH})_3$
13,20	55	82,5	4,09	12,63	$\text{Bi}(\text{COOH})_3$

*Состав оксогидроксонитрата висмута: $\text{BiONO}_3(\text{I}) - [\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{BiONO}_3(\text{II}) - [\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$;

Данные РФА (рисунок 14) порошков полученных на восходящем участке зависимости $C_{\text{Bi}}-C_{\text{HCOOH}}$ при $T=22^\circ\text{C}$ при молярном отношении $n=[\text{HCOO}^-]/[\text{Bi}^{3+}]$ равном 3,3–11,3 свидетельствуют, что на рентгенограммах присутствуют рефлексы исходного $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{BiO})\text{HCOO}$ (ICSD 35-939). На нисходящем участке данной зависимости образуется средняя соль $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$. В области максимума осадок представляет собой смесь исходного $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{BiO})\text{HCOO}$. При $T=55^\circ\text{C}$ кривая также имеет две ветви. На восходящем участке ветви осадком является $(\text{BiO})\text{HCOO}$, а на нисходящем – $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$. По данным РФА (рисунок 14), с ростом C_{HCOOH} в растворе при $T=22^\circ\text{C}$ интенсивность дифракционных максимумов характерных для $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ снижается. При увеличении C_{HCOOH} до 3,74 М на дифрактограммах появляются рефлексы, соответствующие $(\text{BiO})\text{HCOO}$ и при $n = 1,7$ осадок представляет собой смесь $(\text{BiO})\text{HCOO}$ и $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ (рисунок 14, кривая 2 и 3). Рентгенограммы продуктов, полученных на нисходящем участке зависимости $C_{\text{Bi}}-C_{\text{HCOOH}}$ при n равном 15,7 и выше, имеют дифракционные максимумы (рисунок 14, кривая 4), относящиеся к $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ (ICSD 35-936). Согласно РФА при $T=55^\circ\text{C}$ образование $(\text{BiO})\text{HCOO}$ происходит при n равном 3,2–21,6. При дальнейшем увеличении C_{HCOOH} и при $n \geq 28,3$ на рентгенограммах наблюдаются рефлексы $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ (рисунок 14, кривая 4). Следует отметить, что $(\text{BiO})\text{HCOO}$ в виде индивидуального соединения может быть получен в результате обработки $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ водой при весовом соотношении твердое : жидкость равном 10, или обработки смеси $(\text{BiO})\text{HCOO}$ и $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ водой (рисунок 14, кривая 5).

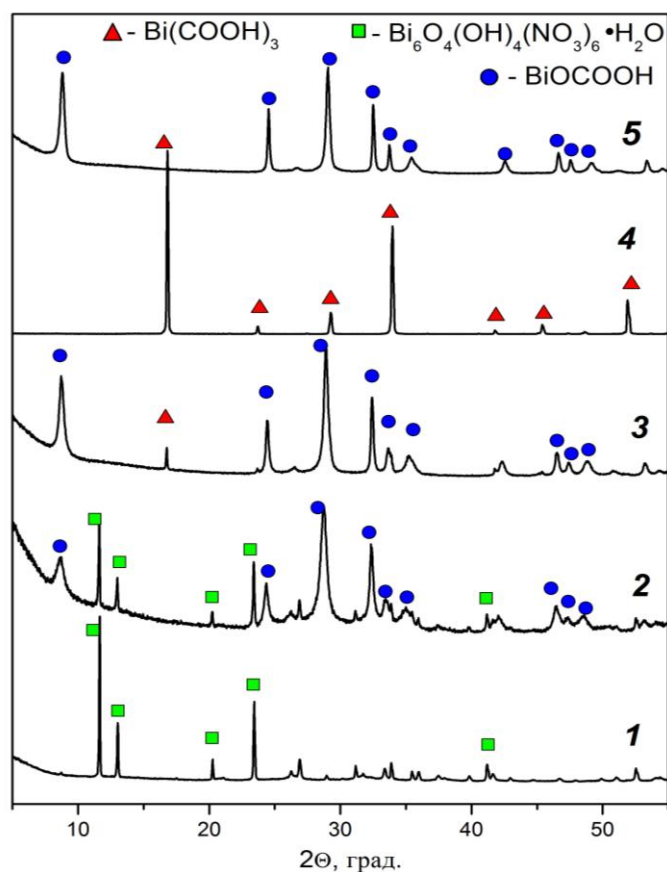


Рисунок 14. Дифрактограммы исходного $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), смеси $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{BiO})\text{HCOO}$ (2), смеси $(\text{BiO})\text{HCOO}$ и $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ (3), $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ (4), $(\text{BiO})\text{HCOO}$ (5), полученных при $T=22^\circ\text{C}$

Анализ ИК-спектров поглощения образцов полученных при взаимодействии исходного $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с раствором муравьиной кислоты при $T=22^\circ\text{C}$ и молярном отношении $n=3,3$ (рисунок 15) свидетельствуют о начавшемся процессе перехода $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в $(\text{BiO})\text{HCOO}$. В спектре исходного соединения в области $1400\text{--}700\text{ см}^{-1}$ имеются полосы (рисунок 15, кривая 1), характерные для нитрат-иона [154]. Полносимметричное валентное колебание проявляется при 1040 см^{-1} , полоса средней интенсивности при 811 см^{-1} относится к неплоскому деформационному колебанию, а слабая полоса с максимумом при 723 и плечом при 705 см^{-1} к плоскому деформационному колебанию. Очень интенсивная полоса с двумя максимумами в интервале $1420\text{--}1290\text{ см}^{-1}$ соответствует валентному антисимметричному колебанию нитратных групп.

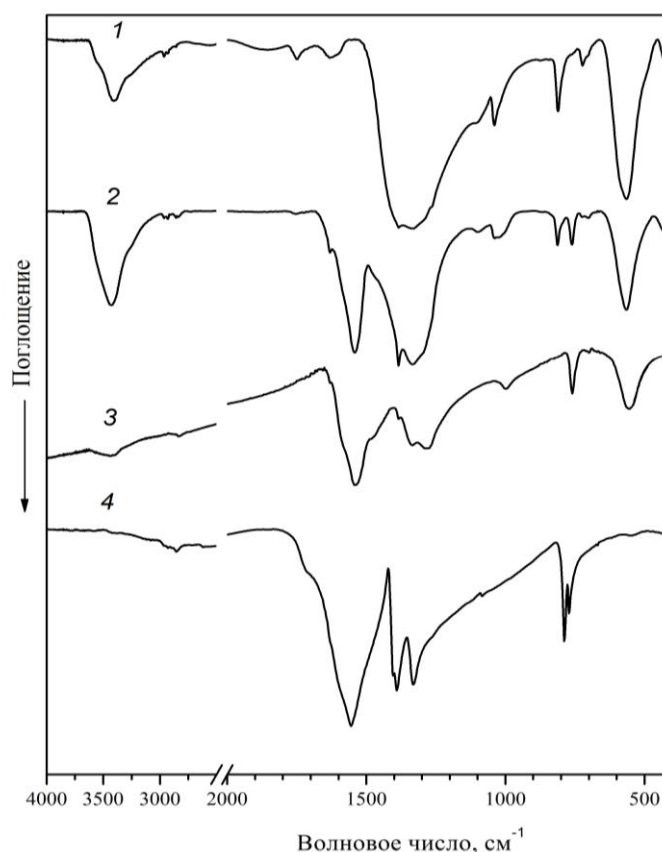


Рисунок 15. ИК-спектры поглощения исходного $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), смеси $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{BiO})\text{HCOO}$ (2), $(\text{BiO})\text{HCOO}$ (3) и $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ (4)

Широкие диффузные полосы поглощения в области $3600\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ следует отнести к валентным колебаниям кристаллизационной молекулы воды и гидроксо-групп. Полосы поглощения при 1631 и 565 см^{-1} могут быть отнесены к деформационным и веерным колебаниям кристаллизационной воды [155].

В спектре образца, полученного в результате реакции обмена между исходным $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и раствором HCOOH с концентрацией $2,2\text{ моль/л}$ при $T=22^\circ\text{C}$ (рисунок 15, кривая 2), в области $1420\text{--}1290\text{ см}^{-1}$ появляются полосы поглощений, относящиеся к карбоксилат-иону [156]. В спектре образца, полученного при $T=55^\circ\text{C}$, не обнаружено полос, характерных для исходного соединения, а анализ ИК-спектров свидетельствуют об образовании $(\text{BiO})\text{HCOO}$ (рисунок 15, кривая 3). Отсутствуют полосы валентных колебаний карбоксильных групп в области $1725\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, имеющиеся в спектрах исходной HCOOH , что свидетельствует о замещении протонов в карбоксильной группе карбоновой кислоты на висмут содержащий катион. Появляются полосы валентных, плоских

и неплоских деформационных колебаний связи С–Н при 2832, 1384 и 1090 см⁻¹ соответственно [156]. Характерным для (BiO)НСОО является наличие относительно широкой средней интенсивности полосы с максимумом 550 см⁻¹, принадлежащей валентным колебаниям связи Bi–O [27].

В ИК-спектрах образцов Bi(НСОО)₃ (рисунок 15, кривая 4), полученного при $n = 15,7$ и $T=22^{\circ}\text{C}$, также наблюдаются характерные для формиат-ионов полосы с частотами, соответствующими колебаниям карбоксильных групп средней соли [156]. О наличии различных формиатных групп свидетельствуют две полосы симметричных плоских деформационных колебаний при 788 и 771 см⁻¹ [156]. Полосы валентных и неплоских деформационных колебаний связи С–Н проявляются в виде слабых полос при 2853 и 1084 см⁻¹, а плоским деформационным колебаниям С–Н связи соответствует сильная полоса с двумя максимумами при 1403 и 1391 см⁻¹.

На начальной стадии процесса при малых концентрациях свободной кислоты в растворе схему реакции обменного разложения с получением (BiO)НСОО можно представить последовательностью стадий (3.4) и (3.5).



Сдвиг равновесия в сторону образования (BiO)НСОО обусловлен более низкой растворимостью ($8 \cdot 10^{-3}$ г/л) этой соли по сравнению с $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4,18 г/л).

Показано, что при обработке (BiO)НСОО (2 г) раствором НСООН (18,2%) в течение 15 ч осадком является смесь (BiO)НСОО и Bi(НСОО)₃, что подтверждается данными РФА. То же количество (BiO)НСОО, обработанное 27,23% раствором НСООН, полностью переводит его в Bi(НСОО)₃, а рентгенограмма соответствует кривой 4 рисунка 14. Данные согласуются с работой [26], в которой монофазный продукт – Bi(НСОО)₃ существует в пределах концентраций муравьиной кислоты 18–98% при $T=25^{\circ}\text{C}$.

Данные СЭМ свидетельствуют, что при обработке $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, представляющего собой короткопризматические кристаллы размером около 2–10 мкм, слабыми растворами муравьиной кислоты образуется смесь $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{BiO})\text{HCOO}$ в виде частиц сферической формы размером около 2 мкм состоящих из пластинчатых кристаллов толщиной 0,1 мкм (рисунок 16а). Смесь $(\text{BiO})\text{HCOO}$ и $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ полученная при температуре 22°C, представляет собой агрегаты сферической формы размером 3–5 мкм, состоящие из более мелких пластинчатых кристаллов толщиной 0,1 мкм (рисунок 16б), а при 55°C это агрегаты неправильной формы, состоящие из пластинчатых кристаллов толщиной около 0,1–0,3 мкм (рисунок 16в). Оксоформиат висмута, полученный при $T=55^\circ\text{C}$ это сферические частицы 5-7 мкм, состоящие из более мелких кристаллов неправильной формы (рисунок 16г). Частицы $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$, полученные при $T=22^\circ\text{C}$, представляют собой удлинено призматические кристаллы длиной порядка 80 мкм (рисунок 16в), а при $T=55^\circ\text{C}$ иглы длиной 50-70 мкм, кристаллизующиеся в виде друз размером 80-120 мкм (рисунок 16е).

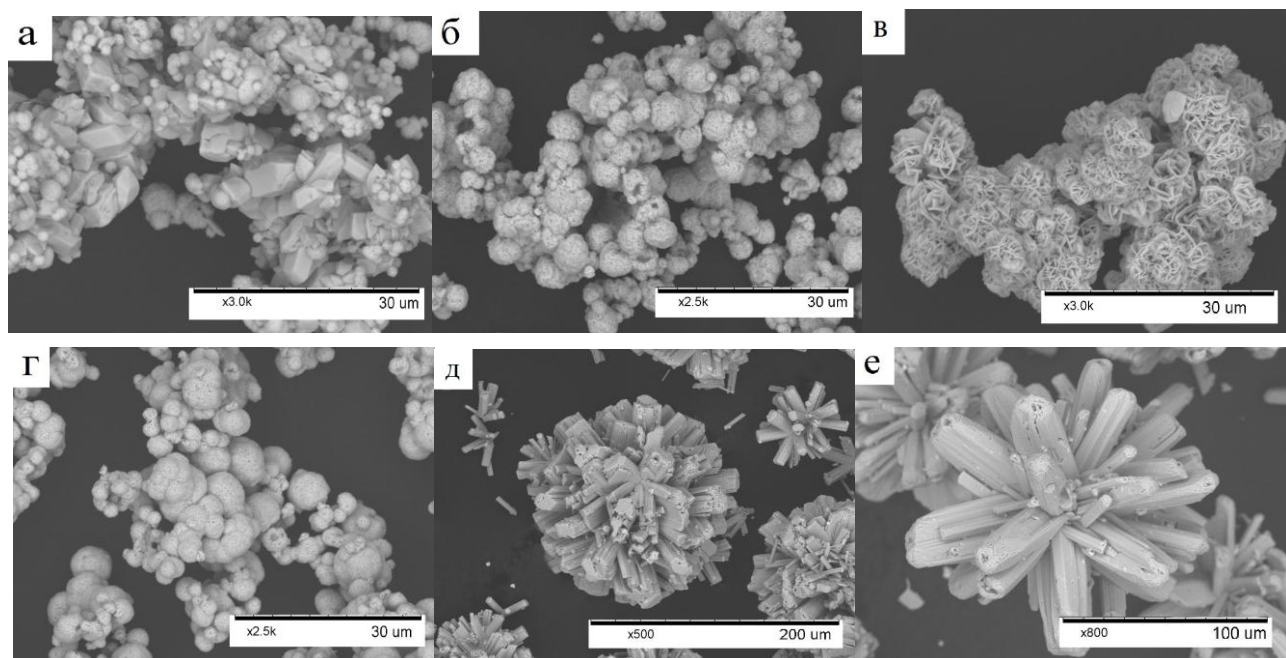


Рисунок 16. Изображения СЭМ смеси $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и BiOCOOH (а), смеси $(\text{BiO})\text{HCOO}$ и $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ (б, в), $(\text{BiO})\text{HCOO}$ (г), $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ (д, е); Температура ($^\circ\text{C}$): а, б, д – 22; г, в, е – 55

3.4 Взаимодействие оксида висмута (III) с растворами муравьиной кислоты [157-160]

Проведенные исследования по взаимодействию α - Bi_2O_3 (0,04 моль) с растворами муравьиной кислоты различной концентрации при $T=(22\pm 1)$ и $(55\pm 2)^\circ\text{C}$ представлены на рисунок 17 и свидетельствуют, что изотермы растворимости состоят из двух ветвей. На восходящем участке кривой при $T=22^\circ\text{C}$ с ростом концентрации муравьиной кислоты от 0,55 до 3,3 моль/л концентрация висмута в растворе возрастает соответственно с 0,13 до 3,26 г/л, а при $T=55^\circ\text{C}$ с ростом концентрации кислоты от 1,1 до 4,4 моль/л концентрация висмута в растворе возрастает соответственно с 0,54 до 9,08 г/л. В случае дальнейшего увеличения концентрации муравьиной кислоты кривые изотерм проходят через максимум и при концентрации муравьиной кислоты 25 моль/л при $T=22^\circ\text{C}$ концентрация висмута в растворе составляет 0,046 г/л, а при $T=55^\circ\text{C}$ – 0,68 г/л.

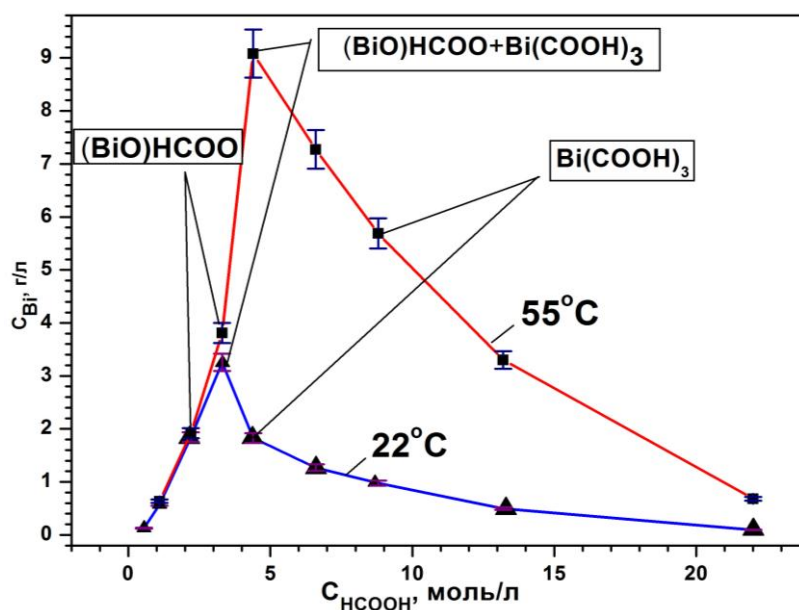


Рисунок 17. Зависимость концентрации висмута в растворе C (г/л) от исходной концентрации муравьиной кислоты C (моль/л).

Рентгенофазовые исследования свидетельствуют (рисунок 18), что при молярном отношении кислоты к висмуту (n) равном 2,5–7,0 образуется $(\text{BiO})\text{HCOO}$, а на нисходящем участке данной зависимости при указанном

отношении, равном 11 и выше, образуется $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$. В области максимума осадок представляет собой смесь двух формиатов висмута. Так, согласно рентгенографическим данным, с ростом концентрации HCOOH от 0,55 до 3,3 моль/л в растворе интенсивность дифракционных максимумов твердых продуктов, характерных для $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, снижается (рисунок 18, кривая 2). При этом на дифрактограммах появляются основные рефлексы $(\text{BiO})\text{HCOO}$, и при n равном 2,5–7,0 осадок представляет собой $(\text{BiO})\text{HCOO}$ в виде индивидуального соединения (рисунок 18, кривая 3). Рентгенограммы продуктов, полученных на нисходящем участке зависимости $C_{\text{Bi}}-C_{\text{HCOOH}}$ при $n=11$ и выше имеют дифракционные максимумы характерные для $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ (рисунок 18, кривая 4).

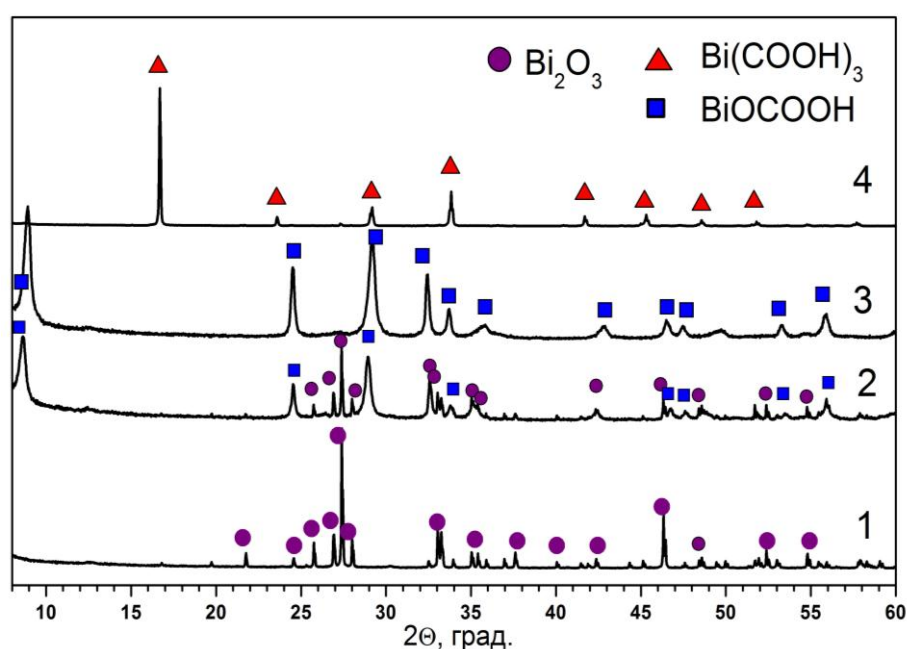


Рисунок 18. Дифрактограммы исходного $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (1), обработанного раствором HCOOH при $n=0,55$ (2), $n=5$ (3) $n=12$ (4)

Химический состав осадков, полученных на восходящем участке зависимости $C_{\text{Bi}}-C_{\text{HCOOH}}$, подтверждает образование $(\text{BiO})\text{HCOO}$. Содержание (масс.%) висмута в осадке составляет 77,15 (вычислено 77,40), углерода – 4,36 (вычислено 4,45), водорода – 0,35 (вычислено 0,37). Анализ осадков, полученных на нисходящем участке данной зависимости, свидетельствует об образовании $\text{Bi}(\text{COOH})_3$. Содержание (масс.%) висмута – 60,86 (вычислено 60,74), углерода 10,45 (вычислено 10,47), водорода 0,86 (вычислено 0,87). Частоты основных

полос в ИК спектрах, полученных формиатов висмута, соответствуют литературным данным [27, 154-156].

Электронно-микроскопические снимки свидетельствуют, что исходные образцы α - Bi_2O_3 представляют собой частицы размером до 50 мкм (рисунок 19а). При обработке α - Bi_2O_3 раствором муравьиной кислотой как при $T=22^\circ\text{C}$, так и при 55°C на начальной стадии на поверхности оксида образуется $(\text{BiO})\text{HCOO}$. Оксоформиат, полученный при данных температурах состоит из пластинчатых кристаллов размером 1,5-2 мкм и толщиной $\sim 0,1$ мкм (рисунок 19б). Частицы $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$, полученные при взаимодействии α - Bi_2O_3 с концентрированными растворами муравьиной кислоты при $T=22^\circ\text{C}$, представляют собой игольчатые кристаллы длиной около 10 мкм и толщиной 1 мкм (рисунок 19в), а $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$, полученный при $T=55^\circ\text{C}$ – кристаллы длиной порядка 100 мкм и толщиной 20 мкм (рисунок 19г).

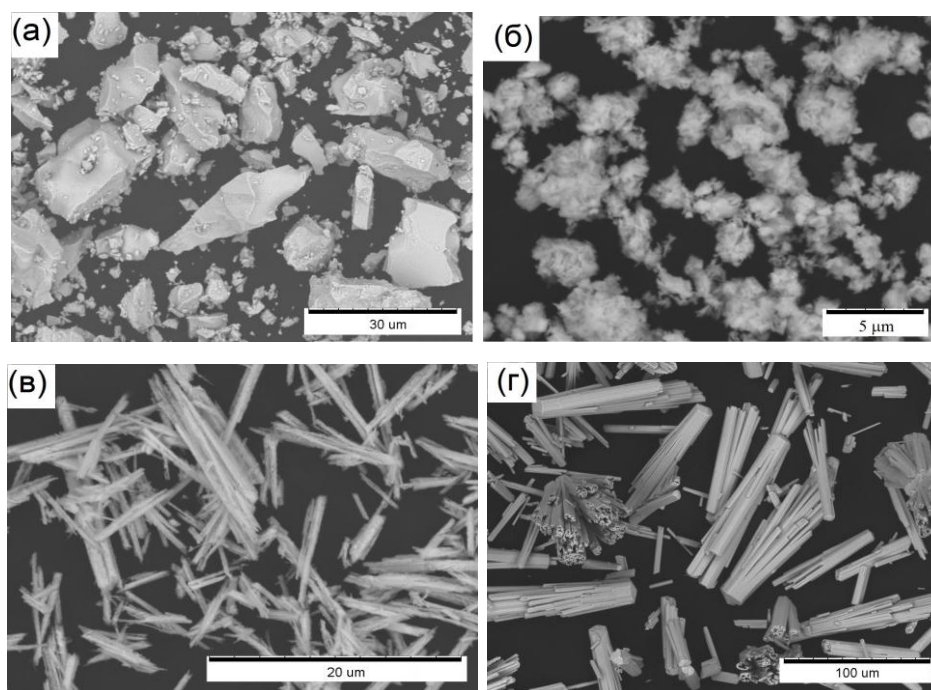


Рисунок 19. Изображения СЭМ исходного α - Bi_2O_3 (а), $(\text{BiO})\text{HCOO}$ (б) и $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$, полученного при $T=22^\circ\text{C}$ (в) и 55°C (г)

3.5 Термолиз формиатов висмута (III) на воздухе, в инертной атмосфере и в вакууме [143, 145, 157, 160-169]

Методика использования различных солей, в том числе и органических, в качестве прекурсоров для получения оксидов металлов была разработана еще в 1980-е годы и успешно использована для синтеза нанокристаллических порошков [170]. Полученные данным способом порошки оксидов являются хорошо окристаллизованными и агрегированными с образовавшимися мезо- или нанопорами. Использование термического разложения солей висмута в инертной атмосфере, на воздухе или конденсированных средах для получения микро- и наноразмерных частиц металлического Вi и его оксидов в настоящий момент представляется актуальным. В настоящем разделе исследована зависимость фазового состава продуктов термической обработки от их химической предыстории и морфологических характеристик. Для этого проведены термические исследования солей висмута в атмосфере Ar, He, Ar/O₂ (80/20%), а также на воздухе и в вакууме.

Оксоформиат висмута

Для использования в качестве прекурсора мелкокристаллического (BiO)HCOO ($S_{уд}=5,9 \text{ м}^2/\text{г}$) его получали по методике, описанный в гл. 3.4 с муравьиной кислотой (2,2 М) и $T=22^\circ\text{C}$.

Проведенные исследования по термическому разложению (BiO)HCOO в различных атмосферах показали, что процесс протекает через образование $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с последующим фазовым переходом в $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Рентгенофазовые исследования продуктов разложения (BiO)HCOO проведенные in-situ в вакууме свидетельствуют (рисунок 20а), что при $T=180^\circ\text{C}$ (BiO)HCOO разлагается с образованием промежуточной аморфной фазы, по-видимому, нестехиометричного оксида висмута. При повышении температуры до 200°C происходит перестройка структуры с образованием $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с размером кристаллитов 30 нм и $\text{Bi}_{мет}$ размером 33 нм. При этом, исходя из количественного анализа фаз рассчитанного по методу Ритвельда, содержание рентгеноаморфного

оксида в образце составляет 32 масс.%. Аморфная фаза моделировалась широким рефлексом с фиксированным максимумом на $28,13^\circ$. При постепенном охлаждении образца до $T=30^\circ\text{C}$ нестабильная аморфная фаза претерпевает переход в $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{\text{мет}}$ с размером кристаллитов 33 и 66 нм, соответственно. Содержание рентгеноаморфной фазы при этом уменьшается до 11 масс.%.

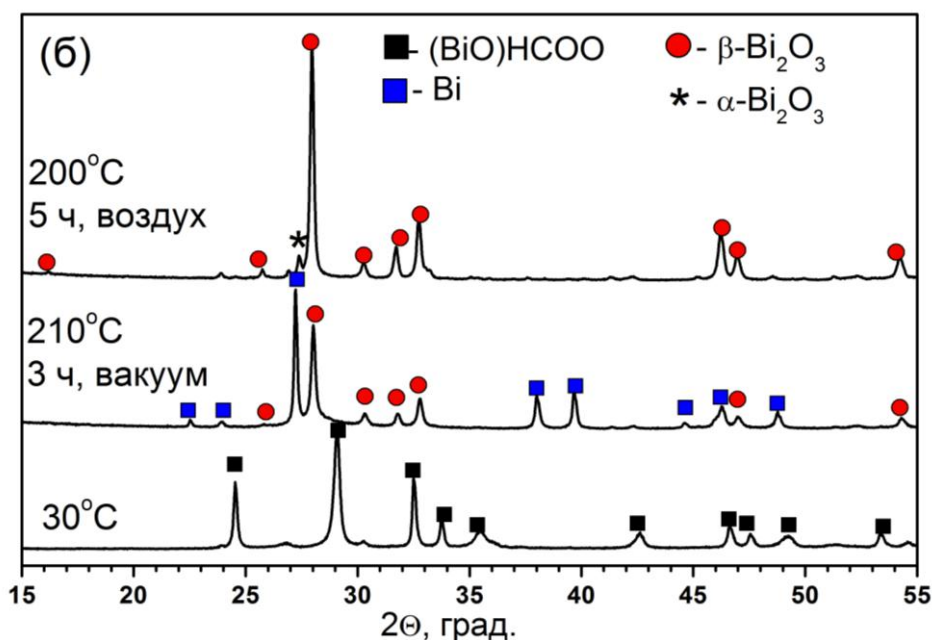
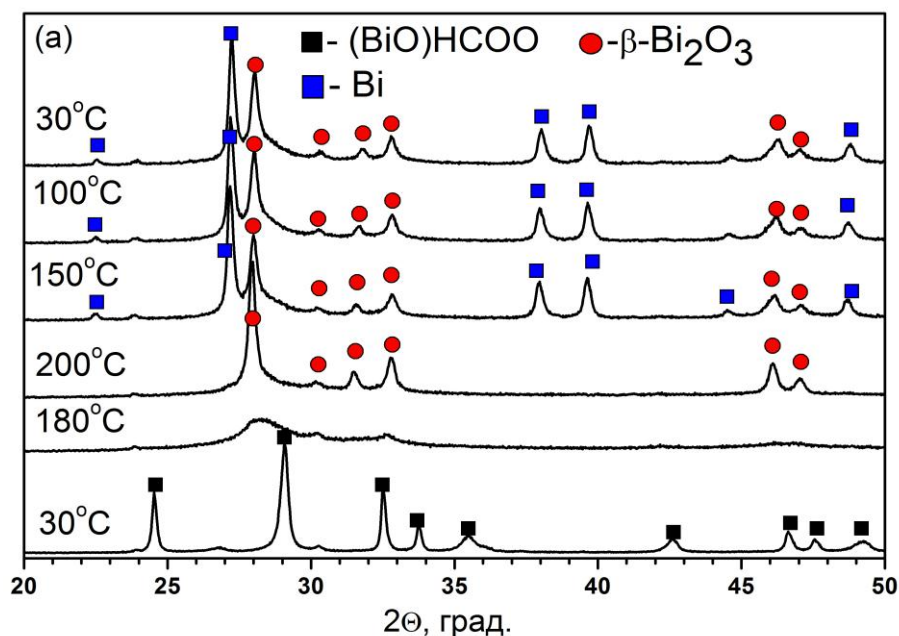


Рисунок 20. Дифрактограммы $(\text{BiO})\text{HCOO}$ последовательно нагретого и охлажденного in-situ в вакууме (а); нагретого в вакууме с последующим нагревом на воздухе в кварцевой трубчатой печи (б)

Для сравнения был проведен термолиз $(\text{BiO})\text{HCOO}$ в трубчатой печи в изотермических условиях (рисунок 20б). Так при прокаливании в вакууме исходного $(\text{BiO})\text{HCOO}$ при $T=210^\circ\text{C}$ (3 ч) образец представляет собой композит $\text{Bi}_{\text{мет}}/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с содержанием фаз 46 и 54 масс.%, соответственно. Дальнейшее прокаливание на воздухе при $T=200^\circ\text{C}$ в течение 5 ч позволяет перевести весь $\text{Bi}_{\text{мет}}$ в $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. При этом параллельно происходит фазовый переход в $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с содержанием около 12 масс.%.

Исходя из данных СЭМ и ПЭМ, исходный $(\text{BiO})\text{HCOO}$ состоит из непористых однородных пластинок субмикронного размера толщиной 30-40 нм (рисунок 21а, б) при этом удельная поверхность его равна $5,94 \text{ м}^2/\text{г}$. Порошок, полученный при термическом воздействии на $(\text{BiO})\text{HCOO}$ при температуре 210°C в вакууме с последующим прокаливанием на воздухе, представляет собой псевдоморфозу (рисунок 21в, г).

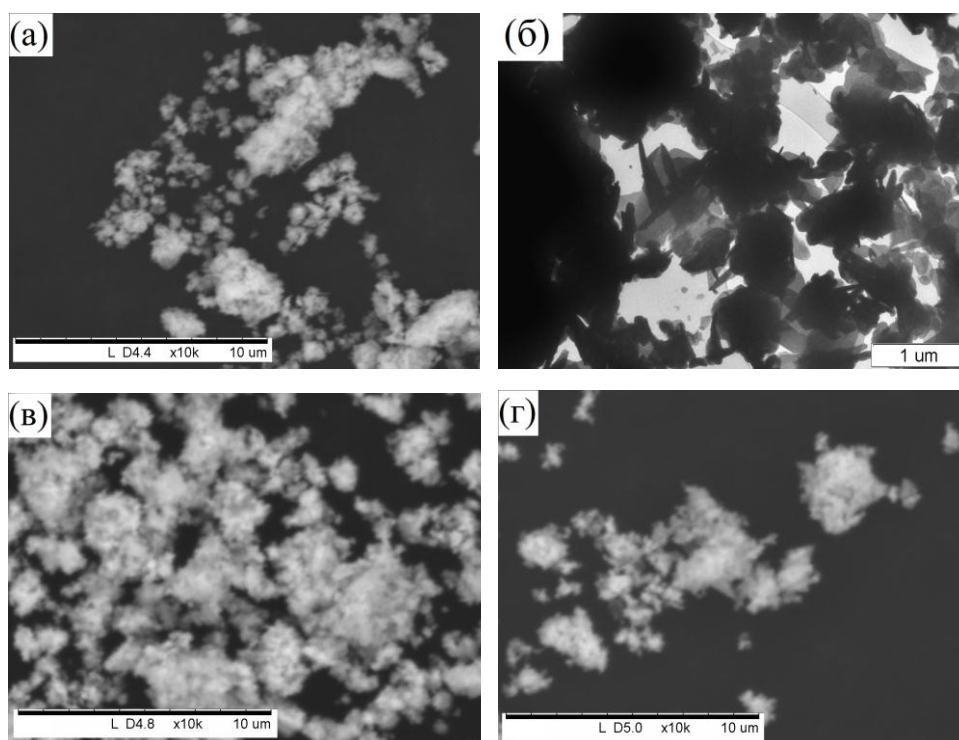


Рисунок 21. Изображения СЭМ (а) и ПЭМ (б) исходного $(\text{BiO})\text{HCOO}$; $\text{Bi}_{\text{мет}}/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ полученный из (а) при $T=210^\circ\text{C}$, 3 ч в вакууме (в); $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ полученный из (в) прокаливанием при $T=200^\circ\text{C}$, 5 ч на воздухе (г)

При последовательном нагреве in-situ $(\text{BiO})\text{HCOO}$ в атмосфере воздуха при $T=240\text{--}270^\circ\text{C}$ по данным РФА появляются рефлексы соответствующие $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (рисунок 22). С ростом температуры до 350°C образуется $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Интенсивность же рефлексов $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ при этом падает и, исходя из количественного анализа фаз, при температуре 350°C его содержание в образце не более 1 масс.%. При температуре прокаливания выше 350°C происходит фазовый переход с образованием $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Для сравнения был проведен термолиз $(\text{BiO})\text{HCOO}$ в лабораторной печи в атмосфере воздуха (рисунок 23). Так, при $T=160^\circ\text{C}$ (5 ч) на рентгенограмме присутствует основной рефлекс, соответствующий $\text{Bi}_{\text{мет}}$ и рентгеноаморфной переходной фазе, которая перестраивается в $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при $T=180^\circ\text{C}$. Соотношение количества фаз $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при температурах $200\text{--}250^\circ\text{C}$ практически не меняется, а в диапазоне температур $250\text{--}275^\circ\text{C}$ происходит разложение $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ с фазовым переходом $\beta \rightarrow \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, который завершается при температуре 300°C образованием $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

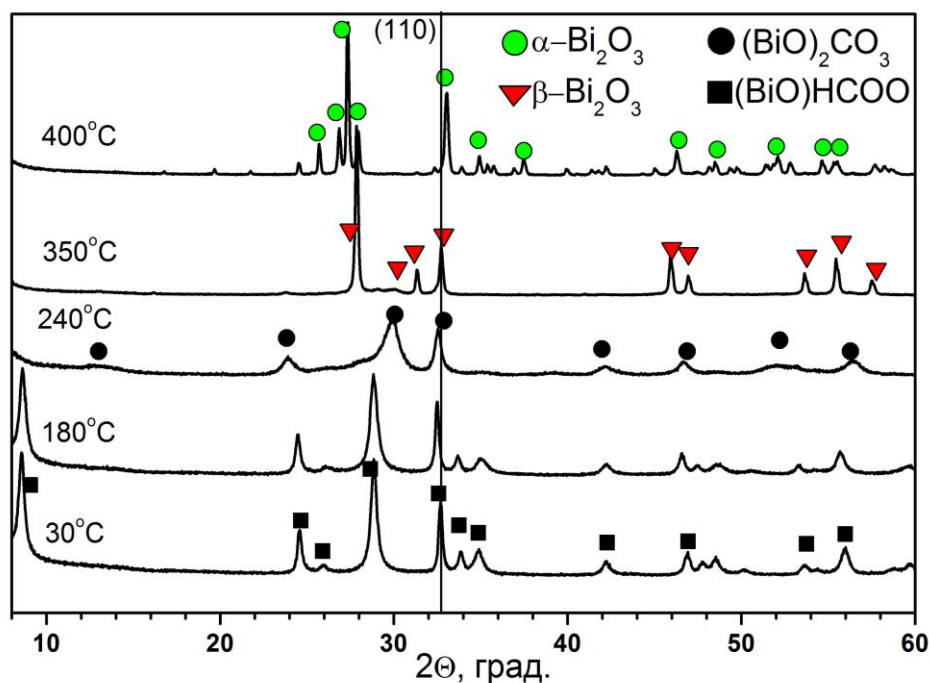


Рисунок 22. Диффрактограммы исходного $(\text{BiO})\text{HCOO}$ прокаленного in-situ на воздухе; вертикальная линия — рефлекс (110)

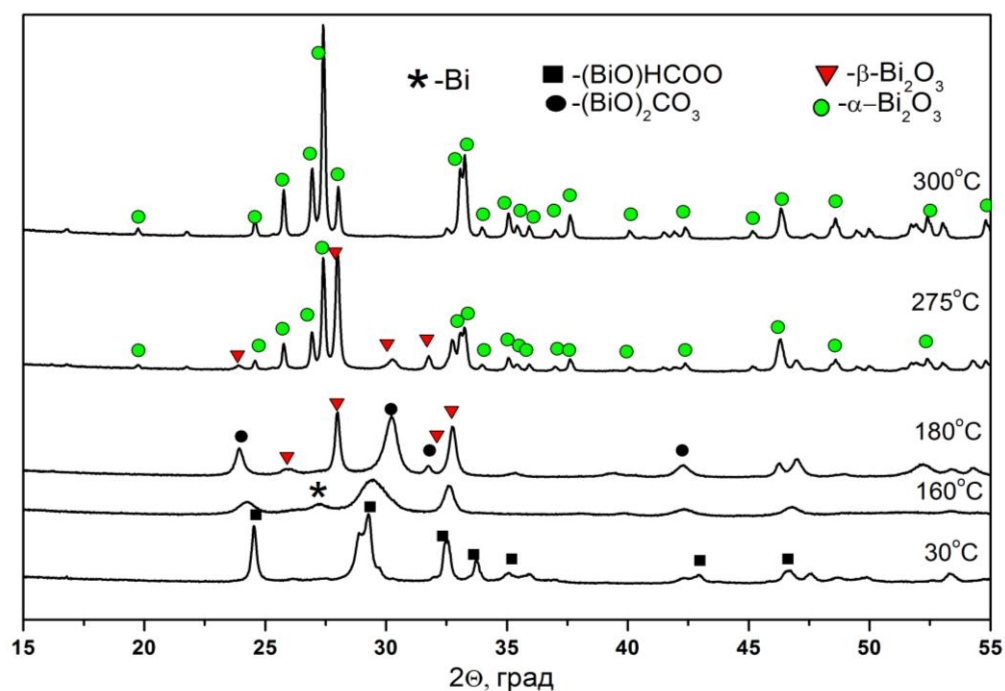


Рисунок 23. Дифрактограммы исходного $(\text{BiO})\text{HCOO}$ и его термолиты на воздухе с выдержкой в течение 5 ч

Термогравиметрические измерения $(\text{BiO})\text{HCOO}$ в режиме линейного нагрева в атмосфере Ar/O_2 свидетельствуют о многостадийном характере протекания реакции (рисунок 24). На кривой ТГ наблюдается ступенчатая потеря массы, что говорит об образовании промежуточного продукта, который при дальнейшем нагревании разлагается с эндоэффектом на кривой ДСК. Выделение CO_2 происходит в две стадии, первая стадия отвечает разложению формиат-иона, а вторая – карбонат-иона. Выделение воды происходит в одну стадию в температурном интервале 200–230°C. После резкого падения массы, на начальной стадии разложения, идет небольшое ее увеличение с экзоэффектом на кривой ДСК, что соответствует процессу окисления $\text{Bi}_{\text{мет}}$. По данным масс-спектров на первой стадии окислительного термолиты с возрастанием ионного тока H_2O и CO_2 , а также экзо-эффектом на кривой ДСК с максимумом скорости при $T \sim 220^\circ\text{C}$ образуется $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. На второй стадии разложения выделяется CO_2 с характерным эндо-эффектом при $T \sim 330^\circ\text{C}$, что соответствует разложению $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Наблюдаемый на кривой ДСК экзо-эффект с максимумом при $T \sim 390^\circ\text{C}$ отвечает фазовому переходу $\beta \rightarrow \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

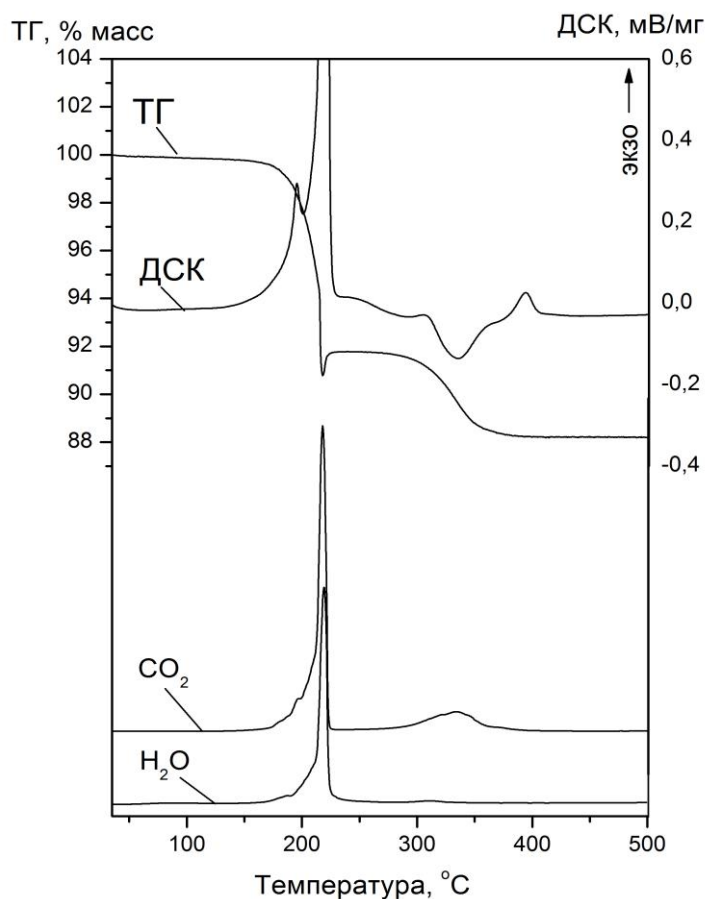


Рисунок 24. Кривые ТГ-ДСК линейного нагрева образца $(\text{BiO})\text{HCOO}$ в атмосфере Ar/O_2 . Масс-спектры, регистрируемые массы, $m/e = 18 \text{ H}_2\text{O}^+$; 28 CO^+ ; 44 CO_2^+

Убыль массы образца по завершении реакции составляет $\Delta m = 14,3\%$. Расчетная убыль массы при условии образования в качестве конечного твердого продукта Bi_2O_3 составляет $13,8\%$. Потеря массы при разложении $(\text{BiO})\text{HCOO}$, аналогично разложению формиата меди (II) [171], связана, по-видимому, с образованием нестабильного летучего соединения $\text{Bi}(\text{COOH})^{2+}$, которое может удаляться из твердого реагента и распадаться вне его, что приводит к осаждению из газовой фазы сублимированного металла.

Исследование структуры пластинки $(\text{BiO})\text{HCOO}$ с помощью ПЭМВР (рисунок 25а) свидетельствует, что межплоскостным расстояниям $d = 0,98 \text{ нм}$ и $0,31 \text{ нм}$ соответствуют плоскости (001) и (102). Известно, что $(\text{BiO})\text{HCOO}$ ($a = 3,896 \text{ \AA}$, $c = 10,18 \text{ \AA}$) и $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ($a = 3,865 \text{ \AA}$, $c = 13,675 \text{ \AA}$) обладают слоистым строением [16, 17], а также имеют одинаковый структурный мотив – слои Bi-O ,

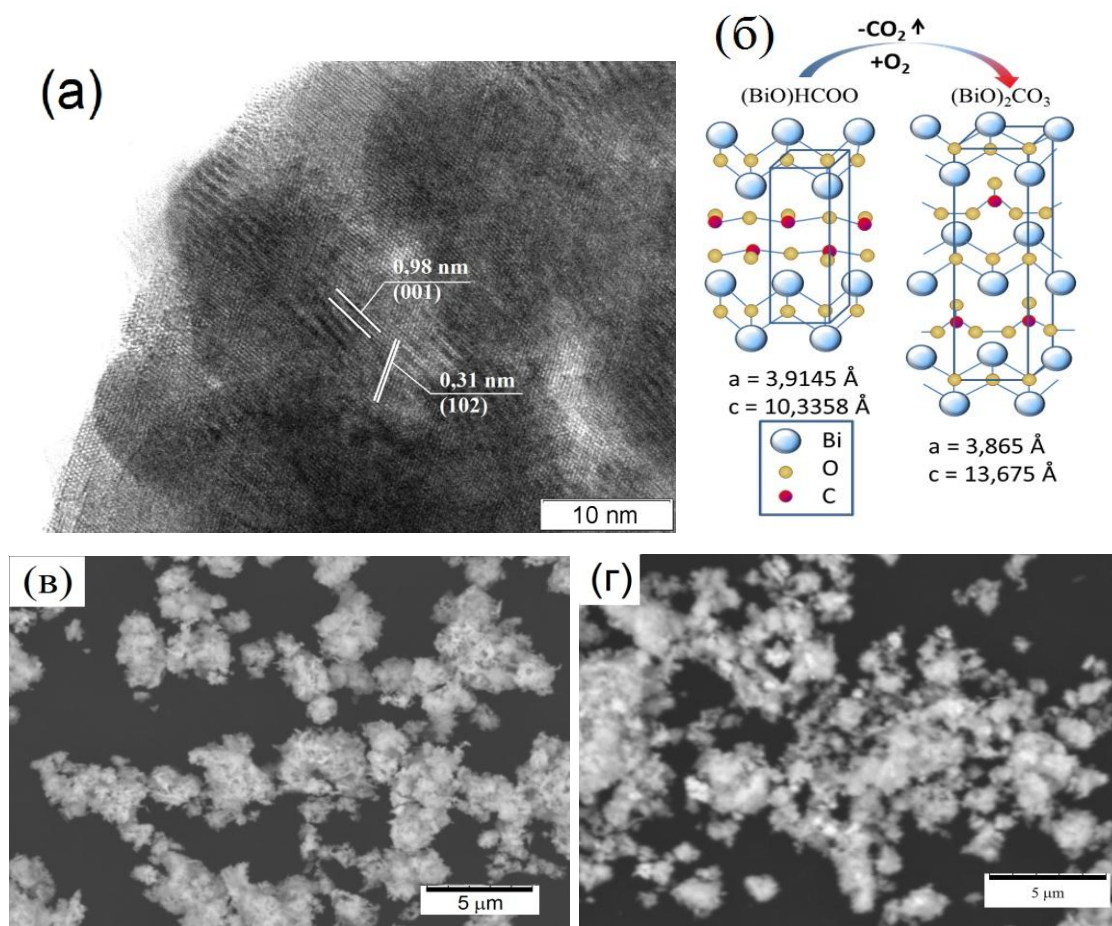


Рисунок 25. Изображение ПЭМВР развитой плоскости пластины $(\text{BiO})\text{HCOO}$ (а); проекция элементарных ячеек $(\text{BiO})\text{HCOO}$ и $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ на плоскость XZ (б); изображение СЭМ $(\text{BiO})\text{HCOO}$, прокаленного при $T=210^\circ\text{C}$, 1 ч, возд. (д) и при $T=200^\circ\text{C}$, 1 ч, вак. (е)

которые лежат в плоскости (001). В процессе разложения $(\text{BiO})\text{HCOO}$ данные слои остаются параллельными, при этом каждый второй сдвигается на величину равную $a/2$ ($\text{\AA}$) с образованием ячейки $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, т.е. межфазная граница идет вдоль плоскостей (001). При такой ориентации будут параллельны и плоскости (110), имеющие по данным РФА близкое значение d равное $2.7568 \text{ \AA}$ и $2.7453 \text{ \AA}$ для $(\text{BiO})\text{HCOO}$ и $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, соответственно. Несоответствие решетки «misfit» (в англоязычной литературе) между $(110)_{(\text{BiO})\text{HCOO}}$ и $(110)_{(\text{BiO})_2\text{CO}_3}$ равно 0,7%. Параллельность данных плоскостей однозначно задает взаимное расположение кристаллических решеток этих фаз. При термическом воздействии ($T=250^\circ\text{C}$) на $(\text{BiO})\text{HCOO}$ на воздухе продуктом является композит $(\text{BiO})_2\text{CO}_3/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, который

представляет собой частицы размером не более 0,5 мкм (рисунок 25в) с удельной поверхностью равной 7,41 м²/г.

При прокаливании (BiO)HCOO в трубчатой печи в вакууме в течение 1 часа при T=200°C образуется композит β -Bi₂O₃/Bi_{мет}, состоящий из пластинчатых частиц размером до 1,5 мкм и толщиной порядка 0,1 мкм (рисунок 25г). При этом средний размер кристаллитов Bi_{мет} составляет 150 нм.

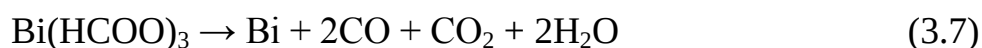
Формиат висмута

Согласно данным работы [27] при термолизе на воздухе Bi(HCOO)₃ разлагается через образование (BiO)HCOO, который с повышением температуры переходит в α -Bi₂O₃. Как было описано ранее, (BiO)HCOO разлагается через образование (BiO)₂CO₃ с последующим переходом в β -Bi₂O₃, а затем и α -Bi₂O₃. Поэтому Bi(HCOO)₃, содержащий наименьшее количество примесей тяжелых металлов и анионов неорганических кислот, является перспективным для получения оксидов висмута высокой чистоты. Аналогично разложению (BiO)HCOO в инертной атмосфере или вакууме Bi(HCOO)₃ также может разлагаться до Bi_{мет}, поскольку имеет в своем составе в три раза больше углерода.

В данной главе проведены исследования по термическому разложению Bi(HCOO)₃ на воздухе, вакууме и атмосфере Ar, Ar/O₂, а также проведен анализ фазового состава продуктов реакции и представлены их морфологические характеристики.

Термический анализ Bi(HCOO)₃ в режиме линейного нагрева в атмосфере Ar свидетельствует, что разложение происходит в одну стадию с образованием Bi_{мет} с максимумом скорости при T=200°C (рисунок 26а). Образование Bi_{мет} подтверждается эндо-эффектом на кривой ДСК при T=270°C (T_{пл}=271°C). Изменение массы на кривой ТГ превышает рассчитанное значение (58% вместо 39,2%). Потеря массы при разложении Bi(HCOO)₃, так же как и в случае разложения (BiO)HCOO, связана с образованием нестабильных летучих соединений Bi(COOH)²⁺ и Bi(COOH)₂⁺ которые могут удаляться из твердого реагента и распадаться вне его с образованием металла. По-видимому, Bi(HCOO)₃

разлагается аналогично формиату никеля [171], то есть по двум параллельно протекающим реакциям согласно уравнениям (3.6) и (3.7). То, что разложение идет преимущественно по реакции 3.6 доказывает величина интегралов ионных токов CO и CO₂ на рисунок 26а. Также стоит учитывать, что около половины CO, выделившегося во время реакции, это осколок ионизации CO₂.



Основываясь на приведенные данные, суммарный процесс термического разложения Bi(HCOO)₃ в инертной атмосфере протекает в соответствие с уравнением (3.8).



Данные ТА образцов Bi(HCOO)₃ в режиме линейного нагрева при проведении реакции в атмосфере с кислородом (рисунок 26б) свидетельствуют о протекании ряда последовательных эндо- и экзо-термических стадий и указывают на возможность получения различных модификаций оксида висмута при термическом разложении. Судя по кривой ТГ, образующийся на начальной стадии разложения Bi_{мет} окисляется уже в ходе реакции с набором массы в интервале 220–250°C. Небольшой эндоэффект (указан стрелкой) в районе 275°C соответствует плавлению оставшегося Bi_{мет}. На кривой ТГ в диапазоне температур 300-350°C небольшое падение массы, а также еле заметное увеличение ионного тока CO₂ можно соотнести с разложением (BiO)₂CO₃, что подтверждается данными РФА. При последующем нагреве на ДСК кривой существуют два эндо-пика [20], соответствующие фазовому переходу α-Bi₂O₃ в кубическую гранецентрированную высокотемпературную модификацию δ-Bi₂O₃ (T_{фп}=730°C) устойчивую до температуры плавления оксида (T_{пл}=824°C).

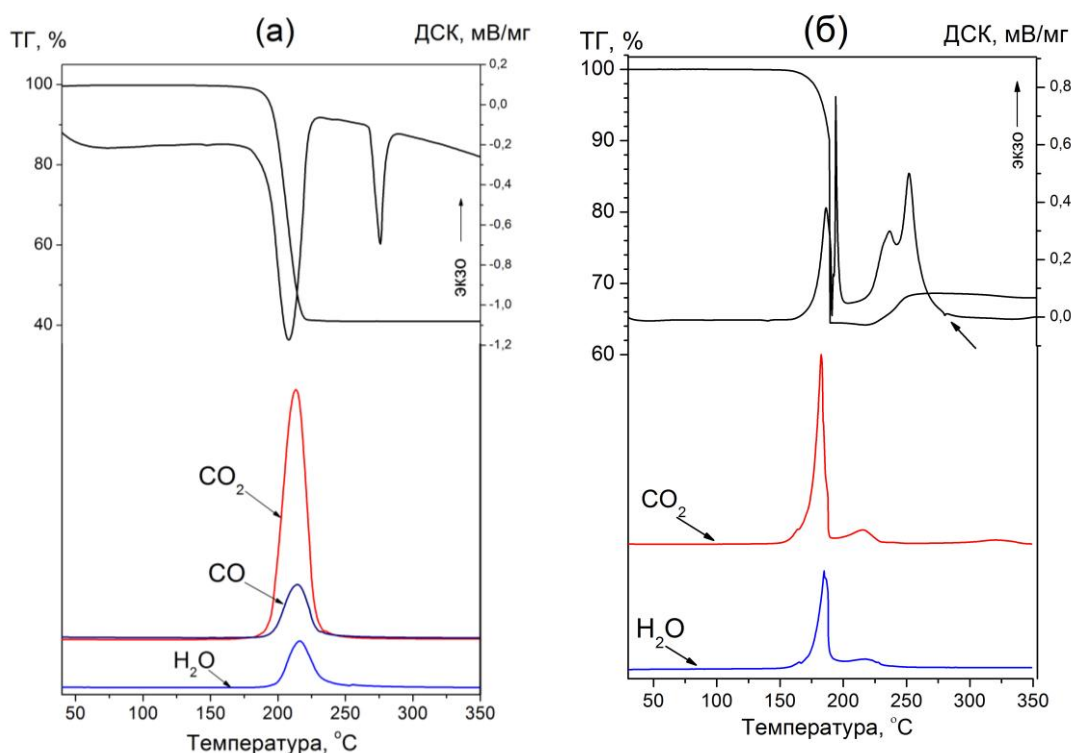


Рисунок 26. Кривые ТГ-ДСК линейного нагрева образца $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ в атмосфере Ar (а) и Ar/O_2 (б). Масс-спектры, регистрируемые массы, $m/e = 18 \text{ H}_2\text{O}^+$; 28 CO^+ ; 44 CO_2^+

По данным РФА термическое разложение $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$, проведенное в трубчатой печи в вакууме, приводит к образованию $\text{Bi}_{\text{мет}}$ (рисунок 27). Проведенные термические исследования в вакууме свидетельствуют, что при $T=160^\circ\text{C}$ $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ частично разлагается с образованием $\text{Bi}_{\text{мет}}$ и $(\text{BiO})\text{HCOO}$, что подтверждено данными РФА, при этом фазовый состав продукта в масс. %: $\text{Bi} - 90$, $\text{Bi}(\text{COOH})_3 - 7$, $(\text{BiO})\text{HCOO} - 3$. Из расчетов ОКР по данным РФА для образца прокаленного при $T=180^\circ\text{C}$ и времени выдержки 1 ч в вакууме конечный размер кристаллитов металлического висмута составляет 110 нм.

На рисунке 28 изображения СЭМ исходного и нагретого в вакууме при $T=180^\circ\text{C}$ $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ свидетельствуют о сохранении морфологии конечного продукта, а также об образовании на начальной стадии термолиза частиц $\text{Bi}_{\text{мет}}$ гексагональной формы размером 15–20 нм в органической матрице.

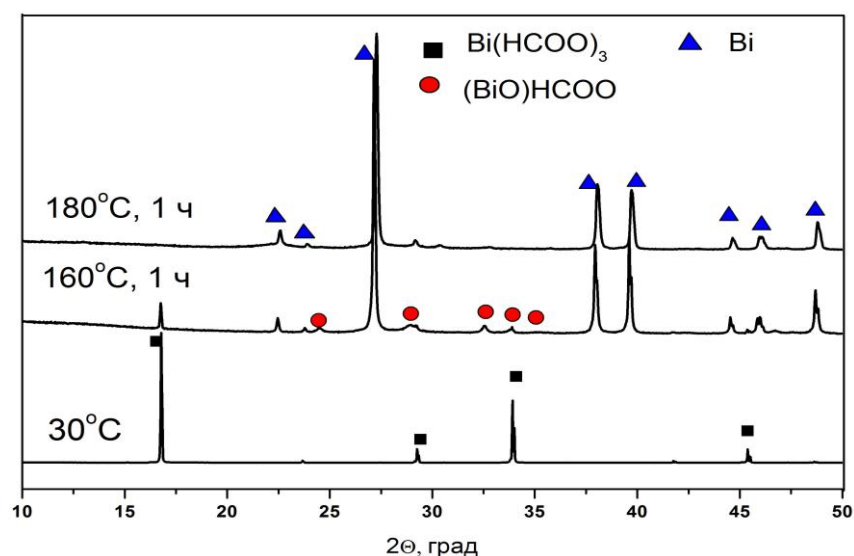


Рисунок 27. Дифрактограммы исходного $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ прокаленного в вакууме

Проведенные in-situ рентгенофазовые исследования образцов $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$, последовательно нагретого на воздухе до $T=330^\circ\text{C}$, представлены на рисунке 29. Так, при $T=160^\circ\text{C}$ на рентгенограмме присутствуют рефлексы исходного $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$, а также основные рефлексы $(\text{BiO})\text{HCOO}$ и $\text{Bi}_{\text{мет}}$. В промежутке температур от 160 до 200°C происходит ступенчатое разложение $(\text{BiO})\text{HCOO}$ через образование $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, как показано на рисунках 22 и 23. При повышении температуры до 330°C на рентгенограмме наблюдаются основные рефлексы $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, а при температуре выше 350°C происходит фазовый переход с образованием $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

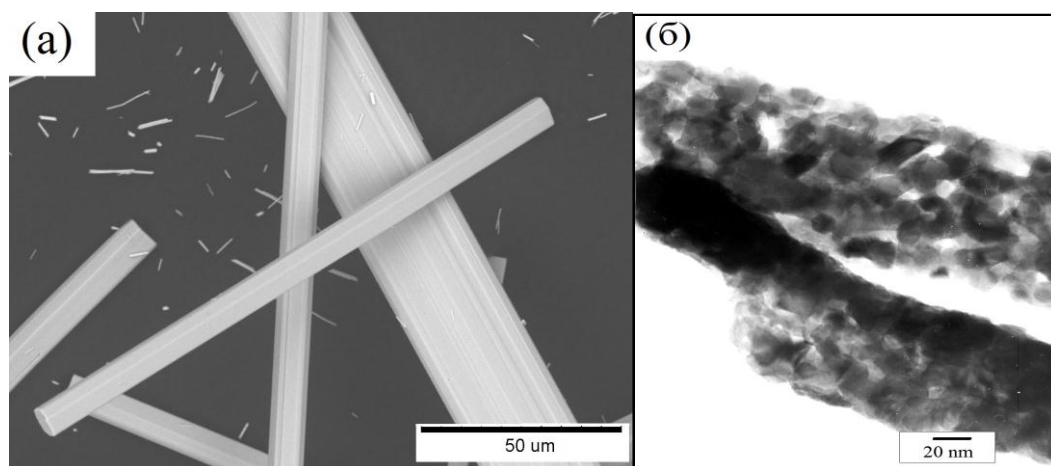


Рисунок 28. Изображения СЭМ исходного $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ (а); ПЭМВР $\text{Bi}_{\text{мет}}$ после прокаливания (а) при $T=180^\circ\text{C}$, $\tau=1$ ч в вакууме (б)

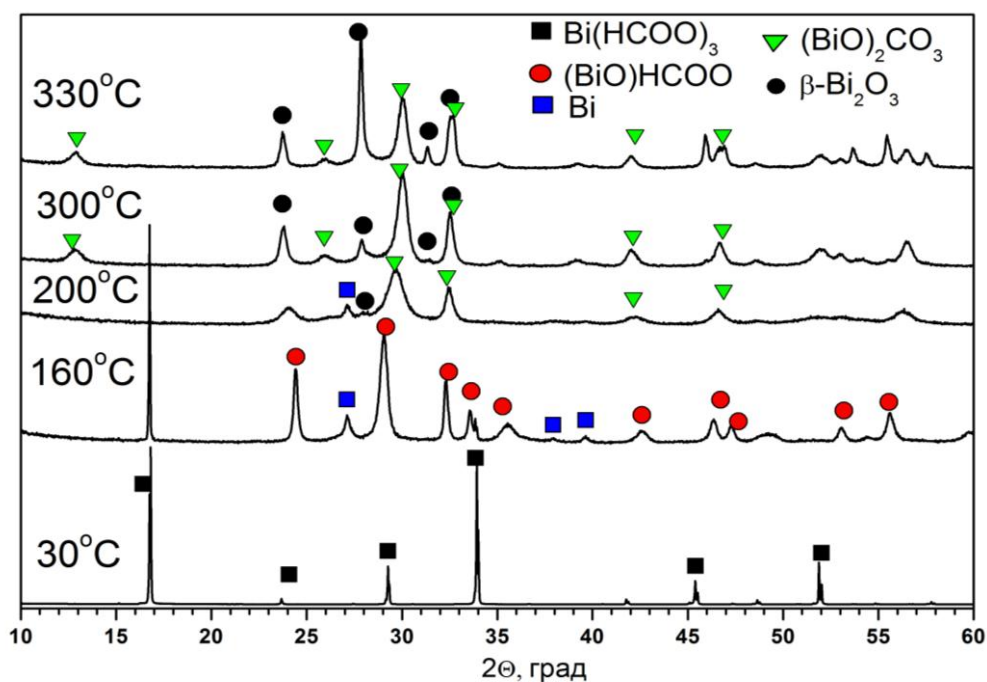


Рисунок 29. Дифрактограммы исходного $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ и продуктов его прокаливания in-situ на воздухе

Для сравнения был проведен мягкий термический отжиг $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ висмута на воздухе в лабораторной печи. Данные рентгенофазового анализа (рисунок 30), полученные после прокаливания в изотермическом режиме при $T=180^\circ\text{C}$ (5 ч), свидетельствуют об образовании $\text{Bi}_{\text{мет}}$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и примеси $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. При дальнейшем увеличении температуры до 200°C (5 ч) увеличивается и содержание фазы $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, но при этом появляется основной рефлекс $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, интенсивность которого растет с повышением температуры. С другой стороны интенсивность рефлексов $\text{Bi}_{\text{мет}}$ уменьшается до полного их исчезновения при $T=350^\circ\text{C}$. Следует отметить, что интенсивность рефлексов $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ практически не меняется в диапазоне $180\text{--}275^\circ\text{C}$ вследствие параллельно протекающих реакций. Одновременно происходит окисление $\text{Bi}_{\text{мет}}$ и разложение $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ до $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. В то же время параллельно идет превращение $\beta\text{-}$ в $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. При $T=325^\circ\text{C}$ (5 ч) на рентгенограмме присутствуют рефлексы $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{\text{мет}}$ в виде примеси порядка 7 масс. %.

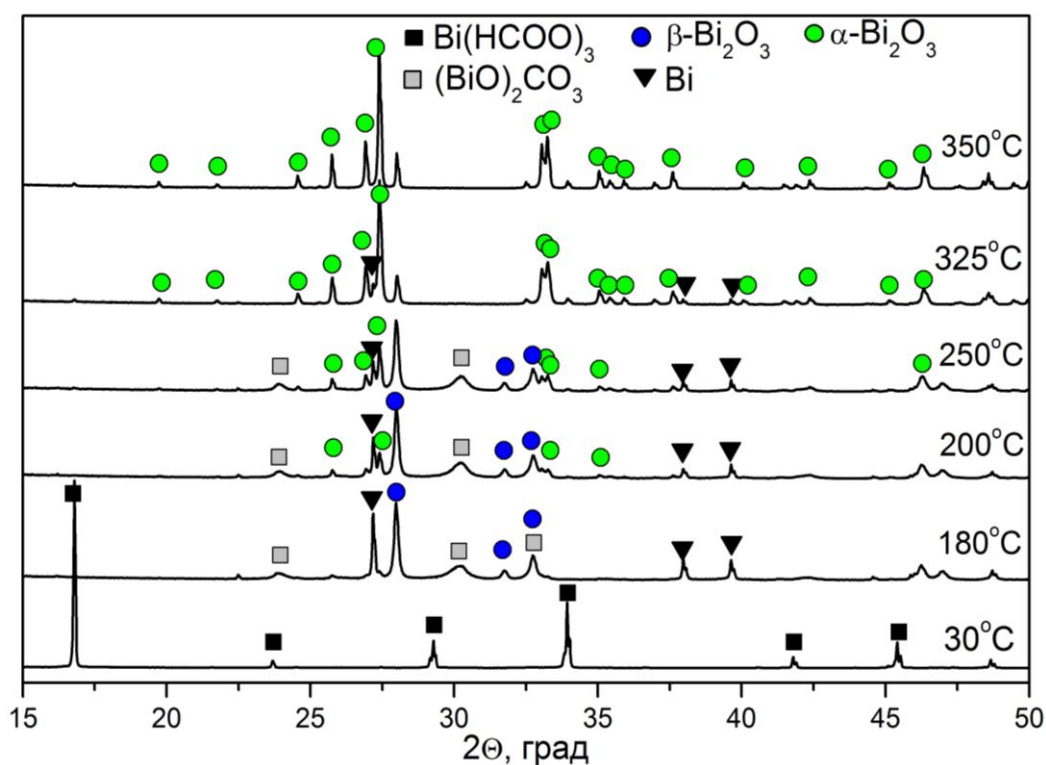


Рисунок 30. Дифрактограммы исходного $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ и продуктов его прокаливания в лабораторной печи в изотермических условиях ($\tau=5$ ч) на воздухе

3.6 Модифицирование керамических сенсоров наночастицами висмута [166, 169]

Материалы на основе наночастиц являются в последнее время объектом интенсивных исследований, так как их физико-химические свойства существенно отличаются от свойств материалов на основе массивных частиц, что позволяет широко использовать данные материалы в электронике, химическом катализе и медицине. Так, для изготовления медицинских наносенсоров используют алюмокремниевые пористые керамические диафрагмы толщиной 0,8 см и диаметром 10–20 см. Висмут, как и серебро, является электропроводящим металлом, а также широко используется в медицине в составе лекарственных средств и является более дешёвым, по сравнению с серебром. Поэтому представляло большой интерес модифицирование алюмокремниевой оксидной керамической диафрагмы наночастицами висмута. С целью наиболее полного

заполнения объёма пор контактного элемента образцы диафрагм пропитывались водным и органическим растворами висмута.

Анализ исходной диафрагмы методами РФА и растровой электронной микроскопии показал, что она представляет собой керамику, состоящую преимущественно из оксида алюминия с примесью кианита (силикат алюминия) и кристобалита (SiO_2) с размерами зерен 2–5 мкм (рисунок 31а, б). Удельная поверхность исходной керамической диафрагмы составляет $0,4 \text{ м}^2/\text{г}$, при этом в образце присутствуют преимущественно макропоры размерами от 0,1 до 2 мкм со средним размером пор около 1 мкм. Данные СЭМ свидетельствуют, что керамические диафрагмы содержат поры размером 1–5 мкм (рисунок 31б).

Рентгенограмма порошка измельчённого образца керамической диафрагмы приведена на рисунок 32.

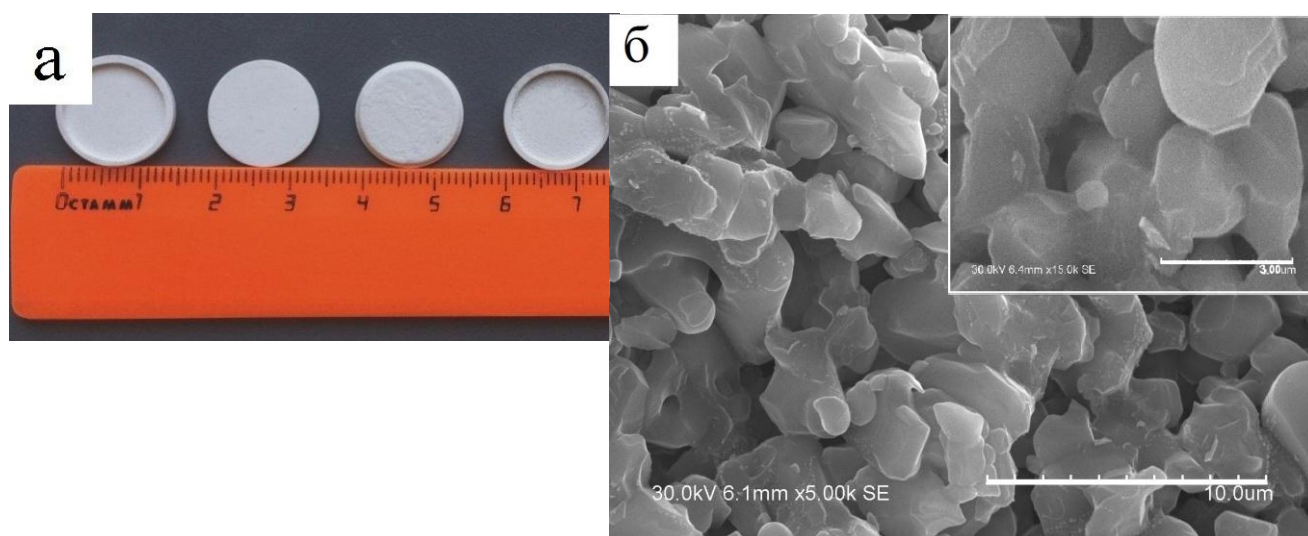


Рисунок 31. Фотография исходной керамической диафрагмы (а) и изображение СЭМ пористой структуры ее скола (б)

На рисунок 33 представлены данные СЭМ керамической диафрагмы, модифицированной висмутом после ее пропитки раствором перхлората висмута с концентрацией 150 г/л с последующим его переводом в $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ и прокаливанием образцов при $T=200^\circ\text{C}$ в вакууме. Согласно данным РФА (рисунок 32, кривая 2), Bi в образце находится в виде металла.

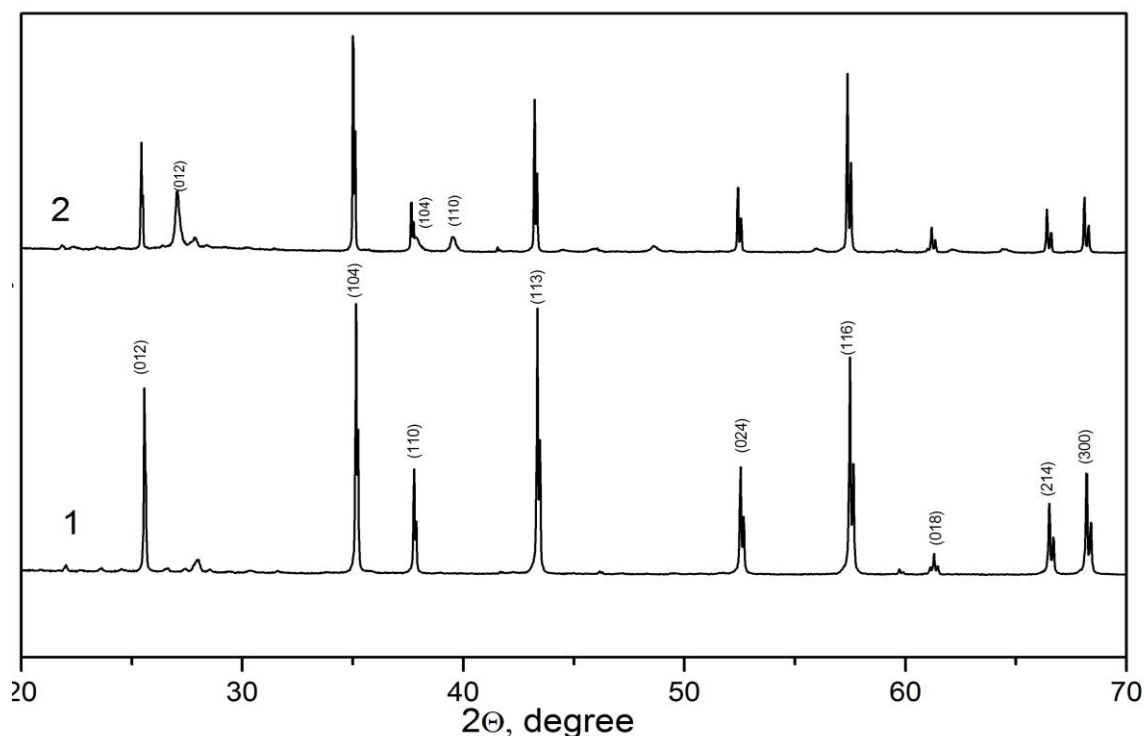


Рисунок 32. Дифрактограммы исходной измельченной диафрагмы (1) и содержащей металлические наночастицы Bi (2)

На рисунок 33а, б представлено изображение пористой внутренней структуры керамической диафрагмы. Согласно рисунку $Bi_{мет}$ распределяется в объеме керамической матрицы неравномерно, и максимальное его количество находится в приповерхностном слое. По данным химического анализа содержание Bi в образце составляет 12,8 масс.%, при этом размер кристаллитов $Bi_{мет}$, рассчитанный из рентгенографических данных, составляет 164 нм. В объеме образца Bi находится в виде наночастиц размером 30–100 нм (рисунок 33а), в приповерхностном слое, наряду с наночастицами, наблюдаются также и крупные частицы $Bi_{мет}$ размером до 5 мкм (рисунок 33б). Сплошная плёнка Bi на поверхности пластины в этом случае не образуется. Послойный анализ полученных пластин методом EDX показал, что значение относительной массы Bi в них меняется от 18 до 11 масс.% от поверхности к объёму, соответственно.

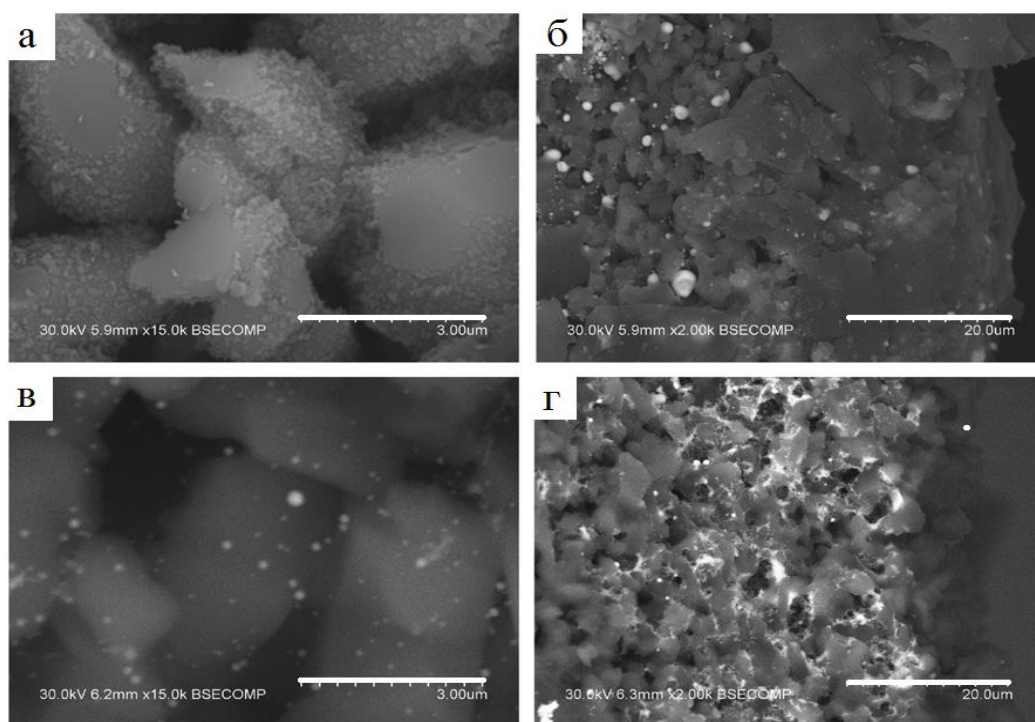


Рисунок 33. Изображения СЭМ скола керамической диафрагмы после нанесения Вi из $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$: а- центр пластины, б - край; и из $(\text{BiO})\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{15}\text{COO}$: в - центр, г - край

При этом общее содержание Вi в матрице составляет 13,6 масс.%, а после обработки поверхности пластины шлифовальной бумагой, содержание его в пластине составило 12,3 масс.%. В случае пропитки керамической диафрагмы раствором оксокаприлата висмута с концентрацией висмута 290 г/л и прокаливанием образца в вакууме при $T=200^\circ\text{C}$ в образце $\text{Bi}_{\text{мет}}$ неравномерно распределен по объему и находится в виде наночастиц размером 50–200 нм и 1–2 мкм (рисунок 33в). В приповерхностном слое сохраняется та же самая картина при общем увеличении количества Вi в порах диафрагмы (рисунок 33г). Сплошная плёнка Вi на поверхности пластины и в этом случае не образуется. Послойный анализ полученных пластин методом EDX показал, что значение относительной массы Вi в них меняется от 8 до 3 масс.% от поверхности к объёму, соответственно. Рентгенограмма образца соответствует кривой 2 рис 32, а по данным химического анализа содержание Вi составляет 6,8 масс.%.

3.7 Получение оксокарбоната висмута (III) высокой чистоты [172-175]

Оксокарбонат висмута (III) состава $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ используется в качестве фармакопейного препарата и проявляет антибактериальные свойства в отношении бактерии *Helicobacter pylori*, оказывающей гастропатогенное действие [32]. Согласно данным работы [17], $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ может быть использован для получения $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Известно, что карбонаты калия, натрия и аммония при $\text{pH} \geq 7$ осаждают из растворов солей висмута белые осадки, представляющие собой $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, а последующее его термическое разложение при 400°C используется в промышленности для получения $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. При этом удается получить оксид висмута с высокой удельной поверхностью и устранить выделение в атмосферу токсичных оксидов азота. В настоящей главе описано сравнение способов получения $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ высокой чистоты и удельной поверхности осаждением из нитратных растворов при добавлении к ним растворов $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ или при обратном порядке добавления реагентов, а также по реакции взаимодействия твердых оксогидроксонитратов висмута с раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Проведенные исследования по осаждению висмута из азотнокислых растворов добавлением раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ свидетельствуют, что степень извлечения висмута в осадок (R), а также состав осаждаемого соединения существенно зависит от pH среды и температуры процесса. С ростом pH увеличивается R и при pH около 0,8–1,0 и температуре процесса $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ составляет 93–97% (остаточная концентрация висмута в растворе равна 5–10 г/л). При повышении температуры процесса количественное осаждение висмута достигается при меньших значениях pH и при $(60 \pm 3)^\circ\text{C}$ в области pH 0,8–1,0 R составляет 97–99% (остаточная концентрация висмута в растворе 2–5 г/л). Повышение pH раствора до 3–9 позволяет практически полностью ($R = 99,99\%$) осадить висмут (остаточная концентрация висмута в растворе не превышает 0,05 г/л). Следует отметить, что висмут осаждается из азотнокислых растворов при добавлении раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ или Na_2CO_3 в области pH 0,3–6 в виде

оксогидроксонитратов [3] и с увеличением pH до 7 и выше продукт осаждения представляет собой $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Однако при этом совместно с висмутом осаждается практически полностью и такие основные примесные металлы как Pb и Ag. В связи с этим для получения $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ высокой чистоты необходима предварительная его очистка от примесных металлов. В работе [153] показано, что при осаждении висмута из азотнокислых растворов требованию чистоты конечного продукта отвечает осаждение висмута при температуре не ниже 50°C до pH ~ 0,9 с однократной промывкой раствором (pH ~ 1) и двукратной промывкой водой.

Данные РФА и СЭМ продуктов приведены на рисунок 34 и 35, соответственно. Проведенные исследования свидетельствуют, что в случае проведения процесса при $T=22^\circ\text{C}$ получаемый оксогидроксонитрат висмута согласно данным РФА (рисунок 34) имеет состав $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и представляет собой удлиненные плоскопризматические кристаллы с размерами в базисной плоскости 10–30 мкм и толщиной порядка 1–3 мкм (рисунок 35а). При обработке $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при $\text{pH} \geq 8$ происходит замещение нитрат- на карбонат-ионы с образованием $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (рисунок 34). При этом крупные кристаллы продукта имеют тот же призматический облик, что и кристаллы исходного $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Однако, теперь это не ориентированные плоскопризматические блоки, а объемная организация сростков пластинчатых кристаллов (рисунок 35б). Удельная поверхность продукта составляет при этом 3,1 м²/г.

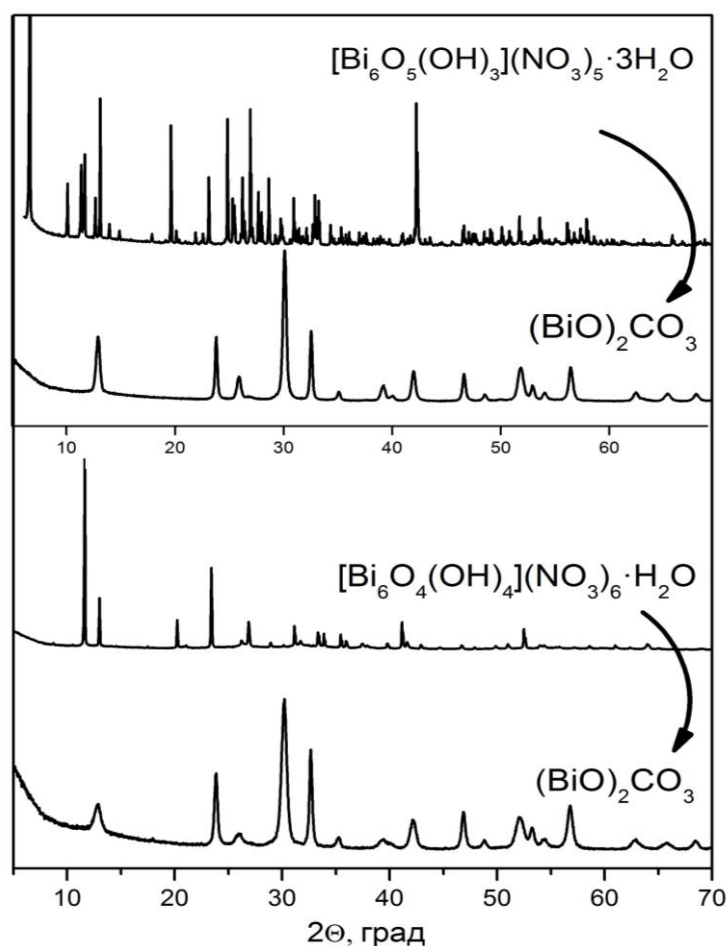


Рисунок 34. Дифрактограммы исходных соединений $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, и продуктов их обработки раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Как свидетельствуют данные РФА (рисунок 34), висмут осаждается из азотнокислых растворов при температуре процесса 60°C и $\text{pH} \sim 0,9$ в виде хорошо окристаллизованного $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, представляющего собой, по данным электронной микроскопии (рисунок 35г), сростки короткопризматических кристаллов с наибольшим размером единичного кристалла в базисной плоскости 2–10 мкм и толщиной 2–5 мкм. Объем осадка при этом в 2–3 раза меньше, чем в случае проведения процесса при $T=22^\circ\text{C}$, а отстаивание растворов и их фильтрация протекает в 5–6 раз быстрее. В результате промывки осадка азотнокислым раствором с $\text{pH} \sim 1$ и двукратной промывки водой при температуре 60°C с последующей обработкой осадка раствором карбоната аммония при той же температуре имеет место перекристаллизация продукта в $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Как и в

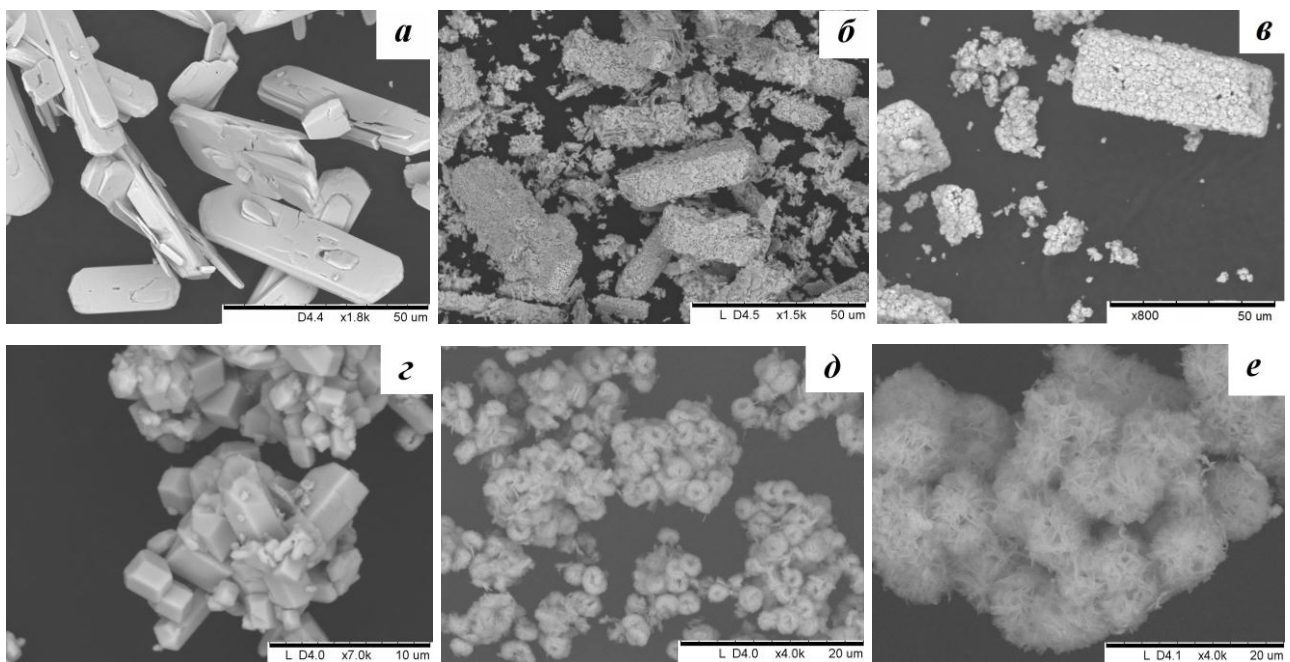


Рисунок 35. Изображения СЭМ исходных образцов $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (а), $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (г); обработанных раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при $T=22^\circ\text{C}$ (б, д) и $T=60^\circ\text{C}$ (в); а также при добавлении азотнокислого висмута в раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (е)

первом случае $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ представляет собой крупные кристаллы размером до 60 мкм, а $S_{\text{уд}}=4,2 \text{ м}^2/\text{г}$ (рисунок 35в). С целью получения чистого по содержанию примесных металлов $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ исследован процесс обработки $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Согласно рисунок 35д, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ представляет собой агрегаты размером до 10 мкм, состоящие из сферических частиц порядка 1-3 мкм, которые в свою очередь состоят из тонких пластинчатых кристаллов, а $S_{\text{уд}}=8,6\text{--}9,0 \text{ м}^2/\text{г}$.

Следует отметить, что $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ с удельной поверхностью 12–16 $\text{м}^2/\text{г}$ может быть получен в результате добавления азотнокислого раствора висмута в раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при pH среды 8–9 и $T=22^\circ\text{C}$. На рисунок 35е изображены сферические частицы $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ размером 5–10 мкм, состоящие из тонких пластинчатых кристаллов. Однако данная методика требует использование предварительно очищенных растворов нитрата висмута от примесных металлов.

Проведенные исследования позволили предложить следующую схему получения $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ высокой чистоты и удельной поверхности из металла марки

Ви 1, который обычно используется в качестве исходного сырья. Металлический висмут (10 кг) следующего состава (в масс.%): Bi 98,6; Pb 1,22; Cu $1,5 \cdot 10^{-4}$; Ag $6,8 \cdot 10^{-2}$; Fe $4,2 \cdot 10^{-3}$; Zn $5,2 \cdot 10^{-4}$; Cd $2,0 \cdot 10^{-4}$ плавил при температуре 350°C, добавляли 20% технического α -Bi₂O₃, повышали температуру до 600°C и перемешивали порошок в течение 4 ч. Полученный технический α -Bi₂O₃ растворяли в HNO₃ с концентрацией 7 моль/л. Висмутсодержащий раствор (410 г/л висмута, 140 г/л свободной азотной кислоты) разбавляли (1:1) дистиллированной водой и добавляли к нему при перемешивании раствор (NH₄)₂CO₃ с концентрацией 2,5 моль/л при температуре процесса 60°C до pH=1. Однократно промывали осадок азотнокислым раствором с pH=1 при перемешивании и T=60°C, а затем обрабатывали осадок раствором (NH₄)₂CO₃ при pH=8 и T=22°C в течение 2 ч. Оксокарбонат висмута промывали двукратно водой и сушили при T=100°C. Полученный в результате укрупненных испытаний (BiO)₂CO₃ содержал (в масс.%): 81,9 висмута, $9 \cdot 10^{-5}$ свинца, $2 \cdot 10^{-5}$ серебра, $2 \cdot 10^{-5}$ меди, $3 \cdot 10^{-5}$ железа, $< 5 \cdot 10^{-4}$ мышьяка, $< 3 \cdot 10^{-5}$ кадмия, $4 \cdot 10^{-5}$ цинка, 0,036 нитрат-ионов, что соответствует требованиям USP 40 [176] для (BiO)₂CO₃ фармакопейного. Удельная поверхность продукта составила 8,4 м²/г.

3.8 Термолиз оксокарбоната висмута (III) на воздухе, в инертной атмосфере и в вакууме [174]

Поскольку разложение формиатов висмута на воздухе сопровождается образованием в качестве промежуточного соединения (BiO)₂CO₃ (см. гл. 3.5), то для получения оксидов висмута был проведен термический анализ высокочистого (BiO)₂CO₃. Известно, что термическое разложение (BiO)₂CO₃ является наиболее распространенным путем синтеза тетрагонального β -Bi₂O₃. Получение продукта разложения именно метастабильной модификации объясняется сходством этих двух структур, а также топотаксиальным характером превращения [177]. Тем не менее, получить β -Bi₂O₃ термолизом (BiO)₂CO₃ удастся далеко не всегда, поэтому

оптимизация методики синтеза продолжает оставаться предметом многочисленных исследований.

В настоящей главе рассматривается термическое разложение $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, полученного обработкой твердого $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с концентрацией 2 М при pH 9. Метод «твердое-раствор» был выбран как наиболее чистый по содержанию примесей, поскольку при осаждении $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ из нитратного раствора возможно соосаждение примесных металлов (см. гл. 3.6).

На рисунке 36а представлены результаты ТГ-ДСК образца $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ в атмосфере Ar. Регистрируемые при разложении изменения массы несколько превышают рассчитанное для разложения чистого вещества значение – 8,64%. На масс-спектрах летучих продуктов разложения кроме CO_2 регистрируется выделение H_2O . Температура, при которой регистрируется выделение H_2O (от ~ 150°C и до конца разложения) слишком велика, чтобы предположить, что вода адсорбирована на поверхности образцов. На масс-спектрах регистрируется выделение оксидов азота с температуры порядка 220°C и до температуры 450°C, что говорит о присутствии нитрата в качестве примеси. На кривой ДСК, сразу за широким эндотермическим пиком разложения следует узкий экзотермический пик, соответствующий фазовому переходу β - в α - Bi_2O_3 . Данные ДТА подтверждаются данными РФА (рисунок 37). При температуре 250°C на рентгенограмме появляются рефлексы β - Bi_2O_3 , а дальнейшее увеличение температуры до 300°C позволяет увеличить количество фазы β - Bi_2O_3 . Однако здесь же наблюдается появление рефлексов и α - Bi_2O_3 , интенсивность которых с увеличением температуры возрастает. При проведении термического анализа $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ в атмосфере Ar/ O_2 (рисунок 36б) на кривой ДСК эндоэффект отвечающий разложению $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и экзоэффект соответствующий фазовому переходу разделяются по температуре лучше, чем в атмосфере Ar. Здесь наблюдается некоторая область температур, в которой существует β - Bi_2O_3 .

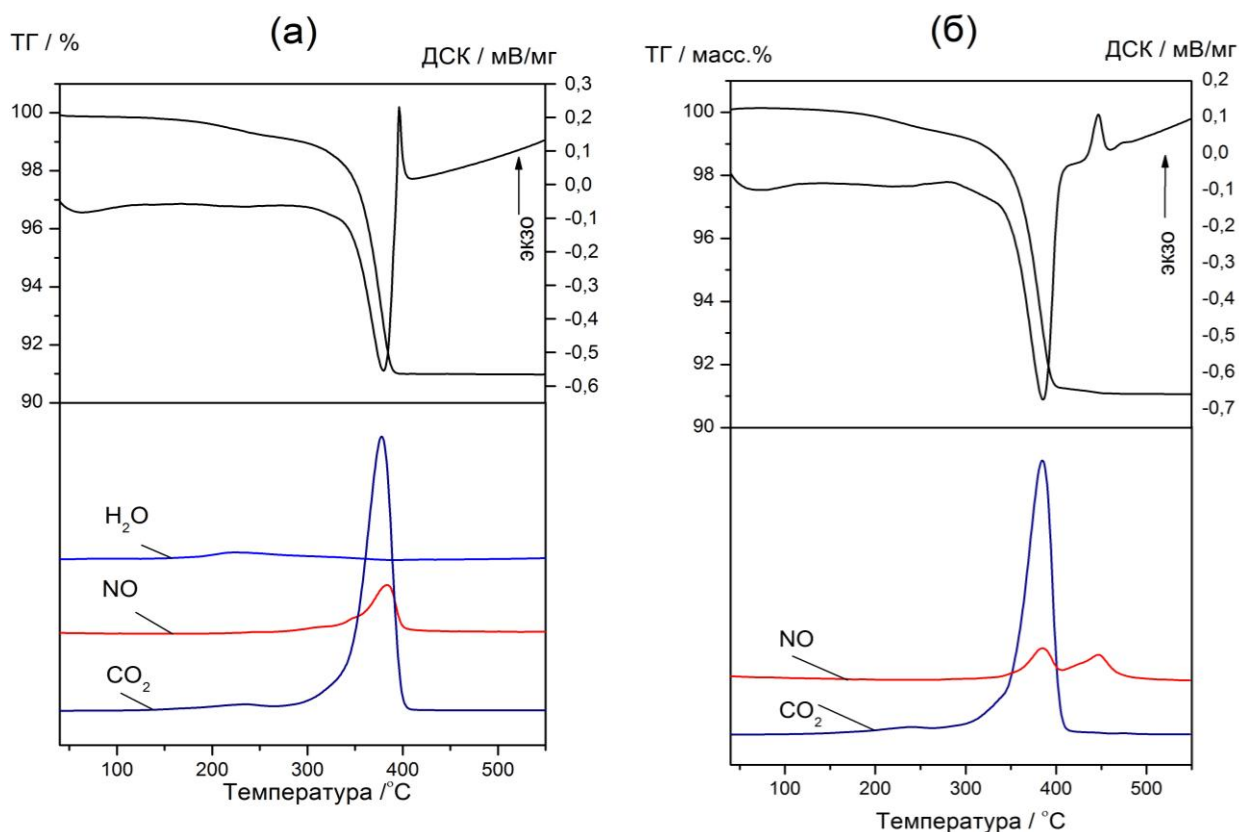


Рисунок 36. ТГ-ДСК кривые нагрева $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ в атмосфере Ar (а) и Ar/O_2 (б). Масс-спектры, регистрируемые массы: 18 H_2O^+ ; 44 CO_2^+ ; 30 NO^+

На масс-спектре также регистрируется выделение оксида азота с максимумами скорости разложения при $T=380^\circ\text{C}$ и 440°C , что говорит о присутствии нитратов в виде примеси. Из литературных данных разложение нитратов висмута так же, как и $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ завершается постоянством массы на кривой ТГ с образованием $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [72].

Данные РФА $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (рисунок 37), прокаленного in-situ в вакууме при температуре $250\text{--}400^\circ\text{C}$ свидетельствуют о возможности получения $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Стоит отметить, что при появлении на рентгенограммах α -фазы приводит к снижению скорости разложения $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Термические исследования $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ на воздухе показали, что с ростом температуры прокаливания увеличивается содержание $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, тогда как количество исходного $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ уменьшается.

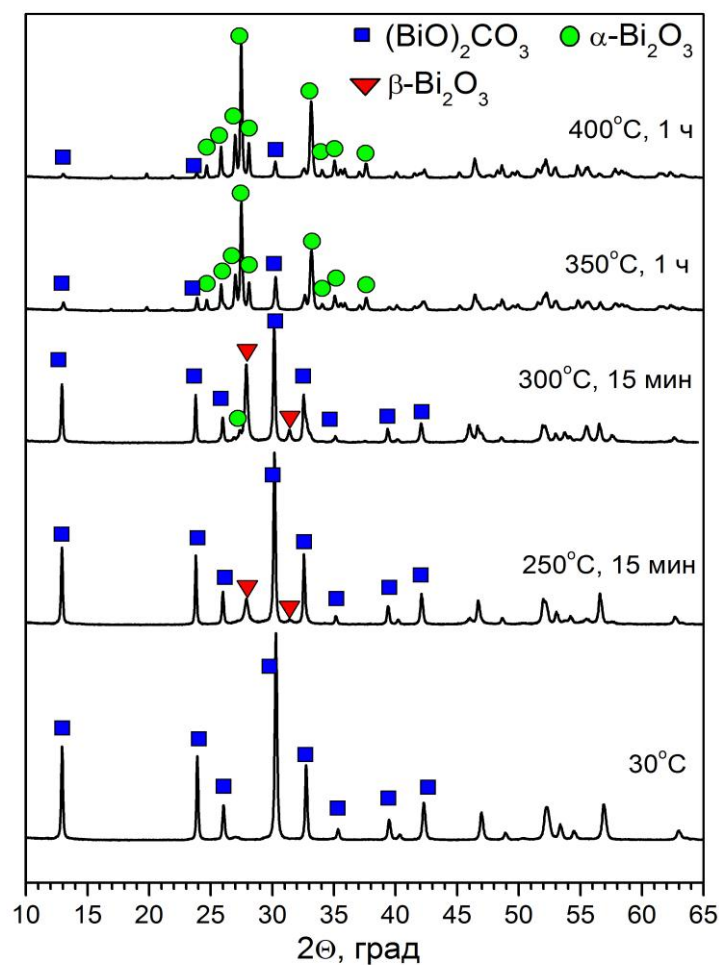


Рисунок 37. Дифрактограммы исходного $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ последовательно прокалённого in-situ в вакууме

Данные количественного анализа фазового состава твердых продуктов реакции, рассчитанные по методу Ритвельда, приведены в таблице 6. Согласно данным, с увеличением времени отжига в изотермическом режиме при $T=315^\circ\text{C}$ количество $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ уменьшается, а $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ возрастает и при времени отжига 5 часов и более появляются основные рефлексы $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. При $T=330^\circ\text{C}$ происходит фазовый переход $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Следует отметить, что появление фазы $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ приводит к замедлению скорости разложения $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Это связано с кристаллическим строением оксидов висмута. Основное отличие заключается

Таблица 6. Количественные фазовые характеристики образцов полученных in-situ на воздухе при различных температурах

№	Температура, °С	Время выдержки	Количественный фазовый состав, масс. %		
			(BiO) ₂ CO ₃	β-Bi ₂ O ₃	α-Bi ₂ O ₃
0	30	-	100	-	-
1	300	10 мин	100	-	-
		30 мин	97	3	-
		1 ч	95	5	-
2	315	10 мин	88	12	-
		30 мин	81	19	-
		1 ч	69	31	-
		5 ч	29	65	5
		6 ч	26	67	7
3	330	10 мин	51	49	-
		30 мин	44	56	-
		1 ч	27	65	8
		1,5 ч	23	27	50
		2,5 ч	20	8	72
		6 ч	10	4	86
		8.5 ч	6	-	94
4	345	10 мин	22	62	16
		30 мин	18	45	37
		1 ч	15	24	61
5	360	10 мин	9	4	87
		30 мин	5	-	95
		1 ч	4	-	96
		2 ч	3	-	97
		4 ч	2	-	98
6	400	1 ч	-	-	100

в том, что β-Bi₂O₃ обладает туннельной структурой, где выделяющийся CO₂ при разложении (BiO)₂CO₃ беспрепятственно диффундирует сквозь слой продукта. Из таблицы следует, что полного разложения (BiO)₂CO₃ можно достичь при температуре 330°С и больших временах выдержки или при температуре выше

400°C. Поскольку разложение и фазовый переход в атмосфере Ar/O_2 не во всех образцах хорошо разделялись, было выдвинуто предположение, что причина отсутствия разделения может быть в образовании в т.ч. очень тонких частиц во время синтеза. Такие частицы разлагаются раньше с образованием $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и катализируют превращение в контактирующих частицах. Поэтому в данной работе, как один из способов удаления самых тонких частиц, была использована гидротермальная обработка свежесозданного $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ при $T=280^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. Согласно процессу Оствальдского старения, данный метод действительно позволил нам избавиться от частиц, дающих вклад в фазовый переход, и являющихся зародышами фазы $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Проведенный ДТА гидротермически обработанного образца $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ показал (рисунок 38), что эндозффект разложения и экзозффект фазового перехода довольно хорошо разделяются со смещением в сторону больших температур. Максимум скорости фазового перехода составил 522°C . Изменение массы на кривой ТГ соответствует теоретически рассчитанному и составляет 8,5%. Другим способом избавиться от очень тонких частиц является обработка $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ раствором H_2O_2 (10%) с последующей декантацией раствора по

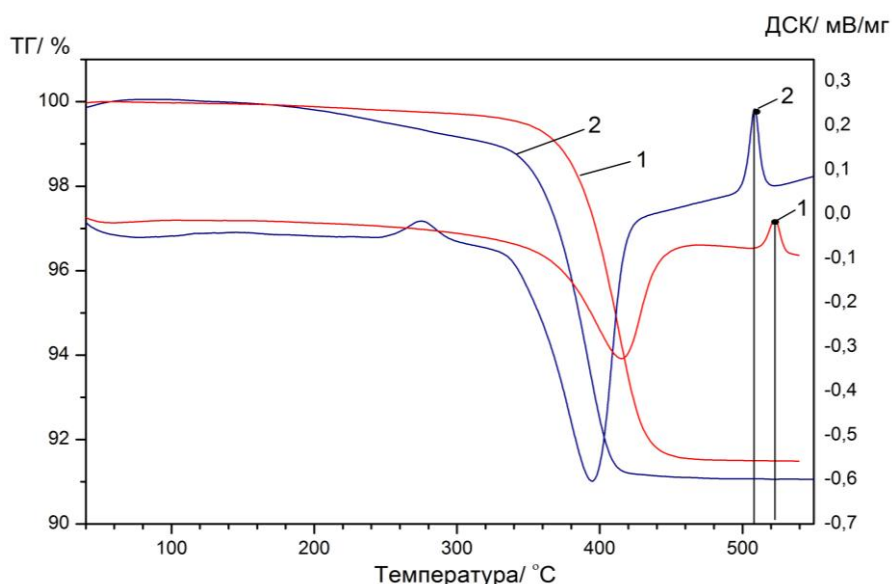


Рисунок 38. ТГ-ДСК кривые нагрева $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, обработанного гидротермически (1) и 10% раствором H_2O_2 (2); 1 – Ar, 2 – Ar/O_2

окончанию газовыделения. Образующиеся на поверхности микрочастиц пузырьки O_2 выталкивают мельчайшие наночастицы тем самым уменьшая дисперсность за сравнительно меньшее время. На кривых ДСК образцов $(BiO)_2CO_3$, обработанных H_2O_2 , фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha$ также смещается в область больших температур с максимумом скорости $\sim 504^\circ C$. Наблюдаемый экзоэффект при $T=280^\circ C$, можно отнести к разложению примеси аммиачной соли карбаминовой кислоты, которая образуется при избытке аммиака.

Методом малоуглового рассеяния лазерного излучения был проведен гранулометрический анализ порошков (рисунок 39). Гистограммы частиц исходного и обработанного $(BiO)_2CO_3$ свидетельствуют, что количество субмикронных частиц уменьшилось с 16,8 до 8,1%.

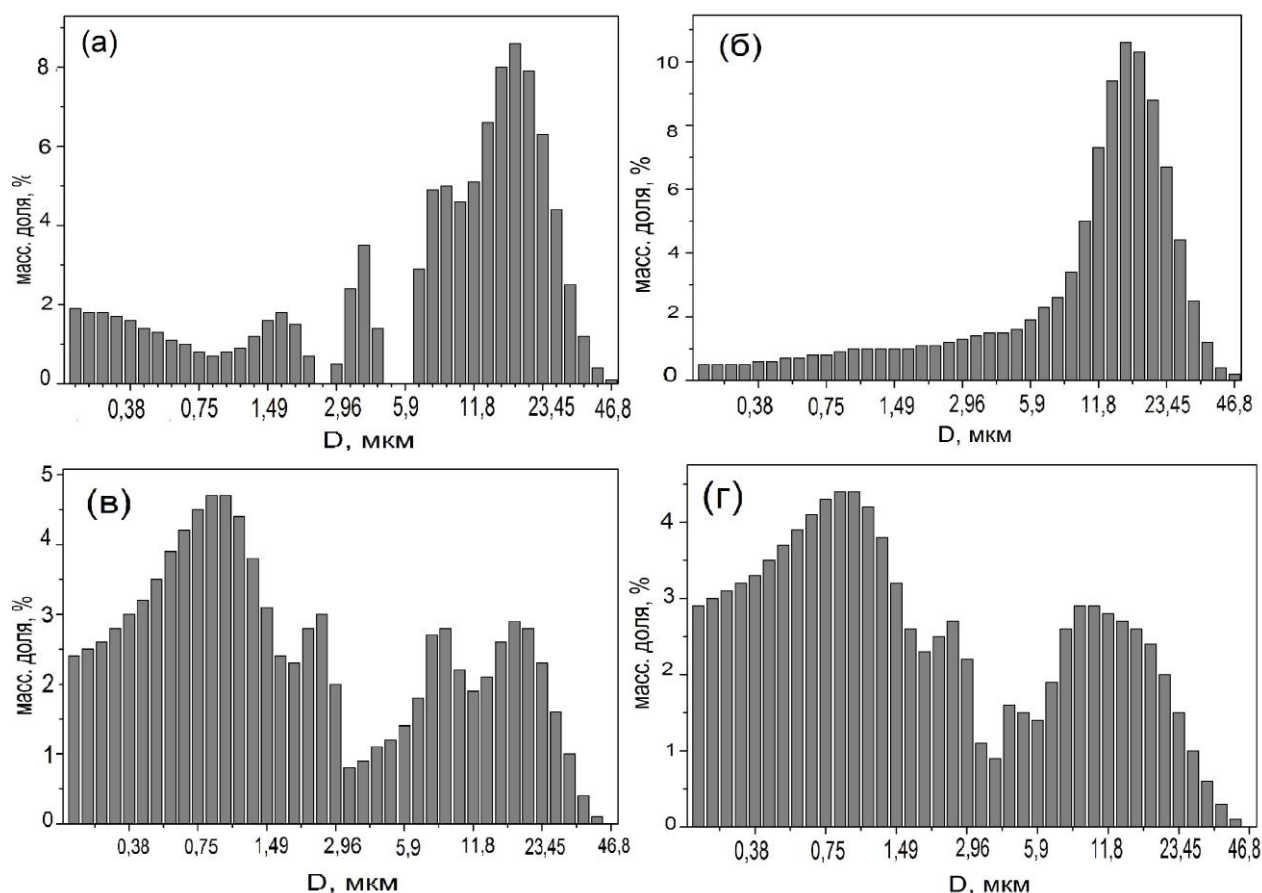


Рисунок 39. Гистограммы частиц исходного $(BiO)_2CO_3$ (а), промытого 10% H_2O_2 (б), с последующей механической обработкой (б) в ступке в течение 30 сек (в) и 60 сек (г)

Для исследования морфологических характеристик исходного и обработанного 10% раствором H_2O_2 образца $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ использовали метод БЭТ. Изотерма адсорбции-десорбции и соответствующее распределение пор по размерам исходного и обработанного карбонатов приведена на рисунок 40. Изотермы образцов имеют петлю гистерезиса в области относительных давлений P/P_0 равной 0,5–1,0, что указывает на присутствие мезопор и принадлежит IV типу (классификация IUPAC). Адсорбционная кривая при относительном давлении по форме близка к типу II, с соответствующем наличием макропор. Форма петли гистерезиса соответствует типу H3 (классификация IUPAC) и относится к щелевидным порам, что согласуется с данными электронной микроскопии $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$.

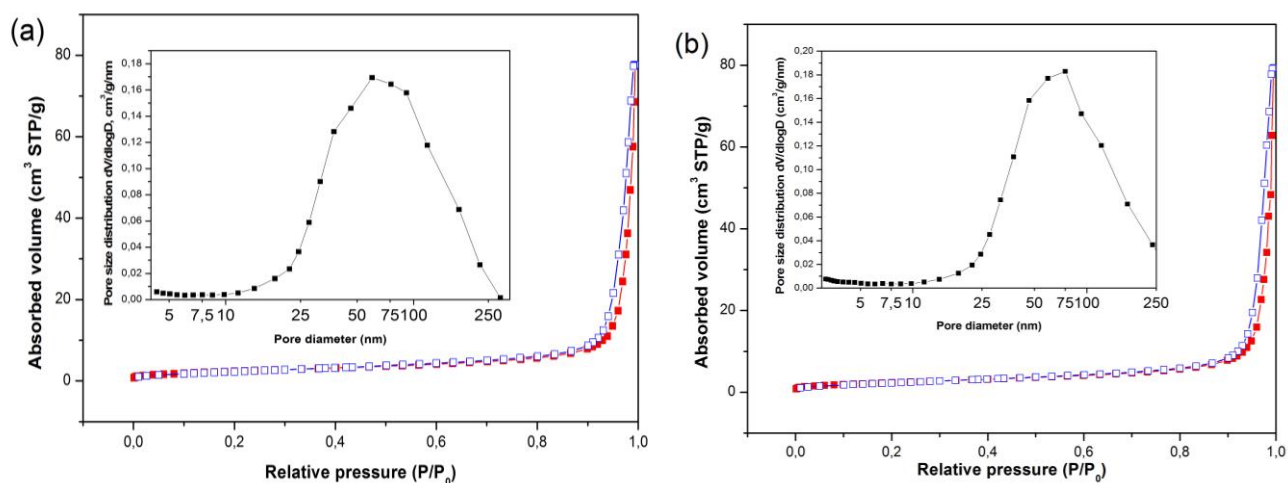


Рисунок 40. Кривые изотерм адсорбции и десорбции азота и распределение пор по размерам (вставка) $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (а) и обработанного H_2O_2 10% (б)

Для определения распределения пор по размерам использовалась десорбционная ветвь изотермы. Очевидно, что микросферы $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ содержат только большие мезопоры с диаметром 53-55 нм. Распределения пор обоих образцов близки друг другу, однако после обработки H_2O_2 наблюдается небольшое увеличение количества макропор, что, по-видимому, связано с удалением мелких наночастиц из щелей между пластинками $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$.

Для доказательства влияния размера частиц на температуру фазового перехода, была проведена механическая обработка $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ в керамической

ступке в течение 30 и 60 секунд с целью увеличения количества субмикронных частиц. Исходя из данных гранулометрического анализа (рисунок 39в, г), массовая доля частиц субмикронного размера увеличилась до 42,0 и 43,7%, соответственно.

На рисунок 41 приведены ДСК кривые $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, промытого 10% раствором H_2O_2 , а также механически обработанного в ступке. Согласно полученным данным, внесение даже небольшого количества мелких частиц сдвигает максимум скорости разложения и фазового перехода в сторону меньших температур. Таким образом, мельчайшие частицы инициируют начало реакции разложения, с последующим фазовым переходом, подтверждая тем самым наше предположение. Известно, что $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ обладает слоистым строением, где между слоев $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ лежат слои CO_3^{2-} групп.

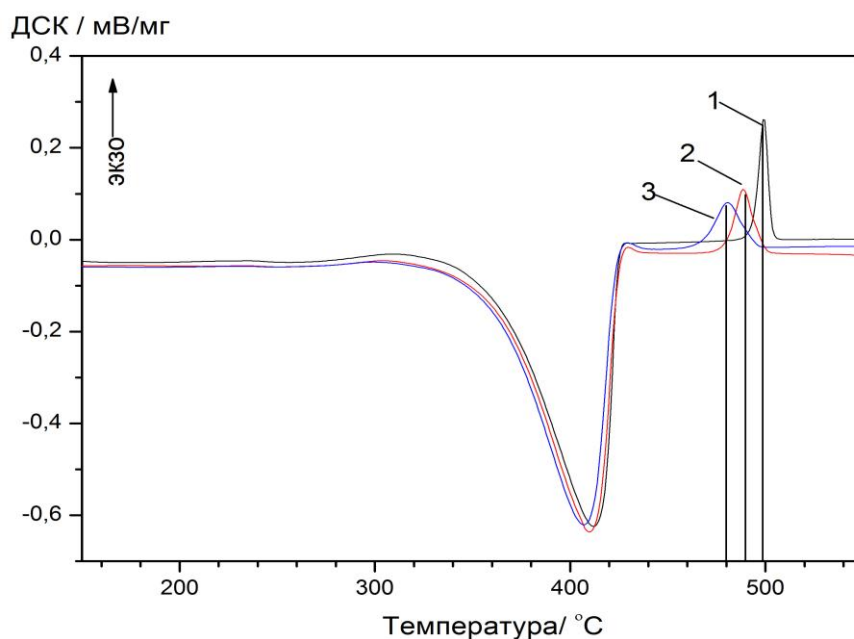


Рисунок 41. ДСК кривые нагрева $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, обработанного 10% раствором H_2O_2 (1) и механически обработанного в течение 30 (2) и 60 сек (3), полученные в атмосфере Ar

Если предположить, что нитрат-ионы входят в структуру $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, то они должны препятствовать удалению CO_2 вдоль слоев, то есть задерживать его разложение. И этот эффект должен проявляться сильнее при разложении в среде с O_2 , поскольку сам кислород является продуктом разложения нитратов.

Уточнение параметров решетки полученного образца $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ проводили по методу Ритвельда исходя из данных рентгенограммы. Параметр решетки исходного $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ $c=13,741(1)\text{\AA}$ несколько превышает теоретическое значение $(13,675(6)\text{\AA})$ для монокристалла минерала бисмутита, что может указывать на вхождение в структуру примесных нитратов.

Изотермическая кинетика при $T=340^\circ\text{C}$ исходного образца с содержанием NO относительно CO_2 около 2,5% свидетельствует, что в атмосфере с O_2 , который тормозит разложение нитрата, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ разлагается медленней (рисунок 42а). Логично предположить, что в образце чистом от нитратов скорость выделения CO_2 (изменение массы на кривых ТГ) в изотермическом режиме в атмосфере Ar и Ar/O_2 должна быть одинаковой. Для этого образец $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ повторно обработали 0,3 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (24 ч). Изотермическая кинетика полученного образца, с содержанием NO_3^{2-} равным 0,07%, изображена на рисунке 42б. Поскольку кривые ТГ-ДТГ практически совпадают, то, несомненно, на падение скорости разложения $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ оказывает влияние примесь нитрата.

С целью получения $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с хорошим выходом был проведен термолиз исходного $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ в изотермическом режиме в лабораторной электрической печи сопротивления на воздухе (рисунок 43). Прокаливание при $T=300^\circ\text{C}$ в

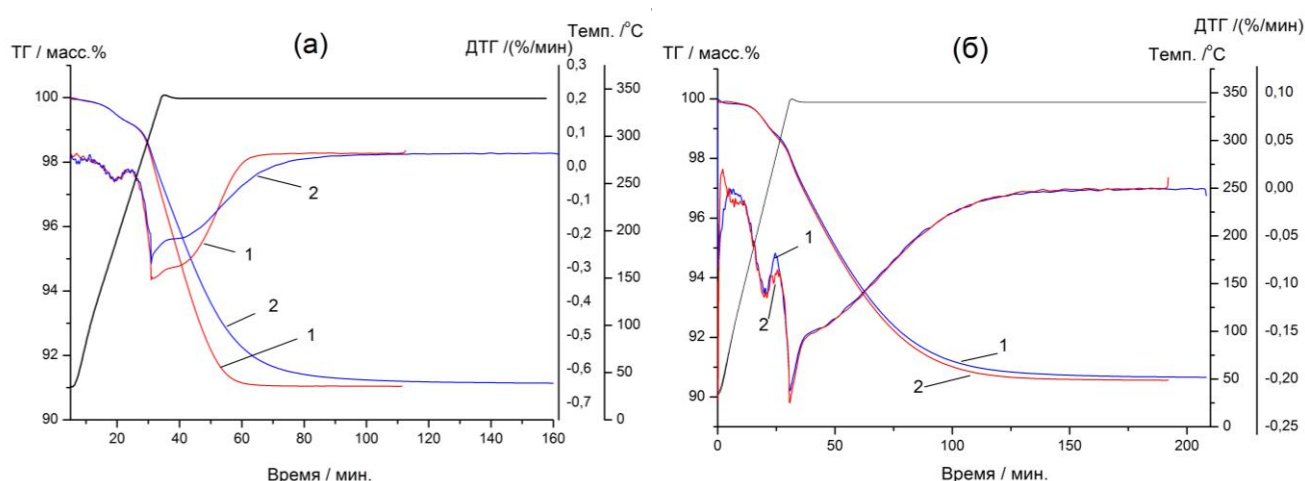


Рисунок 42. ТГ-ДТГ кривые нагрева исходного $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (а) и повторно обработанного 0,3 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (б) при $T=340^\circ\text{C}$; 1 – Ar, 2 – Ar/O_2

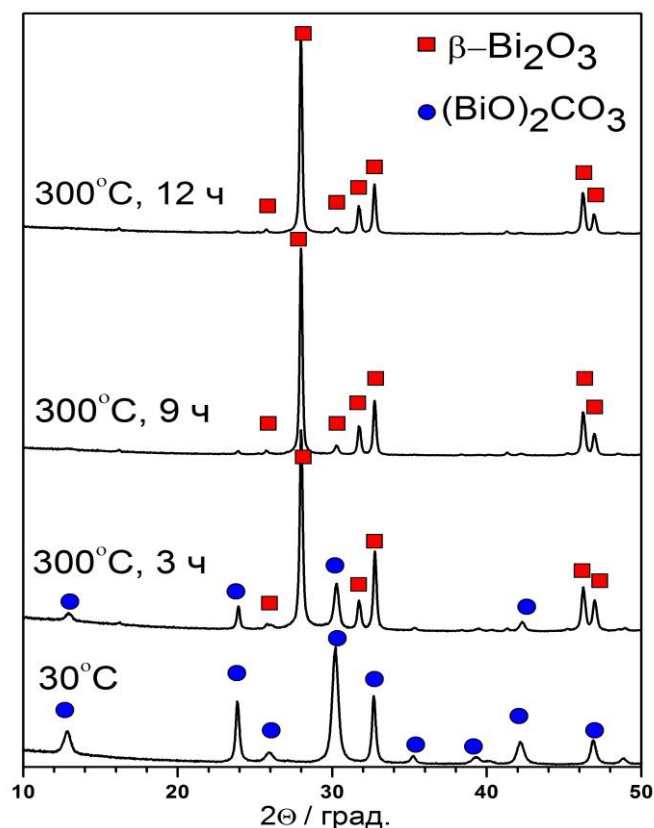


Рисунок 43. Дифрактограммы $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, прокалённого на воздухе в лабораторной печи.

течение 3 ч позволило порядка 70% $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ перевести в $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. При дальнейшем увеличении времени отжига до 12 ч количество $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ увеличилось до 98%.

Поскольку метод РФА не настолько чувствительный к присутствию микроколичества $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, был проведен ТА $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при $T=300^\circ\text{C}$ в течение 12 ч, который показал, что конечное изменение массы соответствует содержанию в образце порядка 0,61 масс.% $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (рисунок 44а). Для увеличения степени превращения время термической обработки было увеличено до 15 ч, при этом содержание $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ в образце уменьшилось до 0,47% (рисунок 44б). Начальная часть термолиза с увеличением ионного тока CO_2 при температурах 50-250°C для этих двух образцов совпадает, что обусловлено вновь образовавшимся $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ на поверхности при остывании мелкодисперсного оксида на воздухе. При этом изменение массы на кривой ТГ соответствует адсорбции 0,18% CO_2 . Присутствие

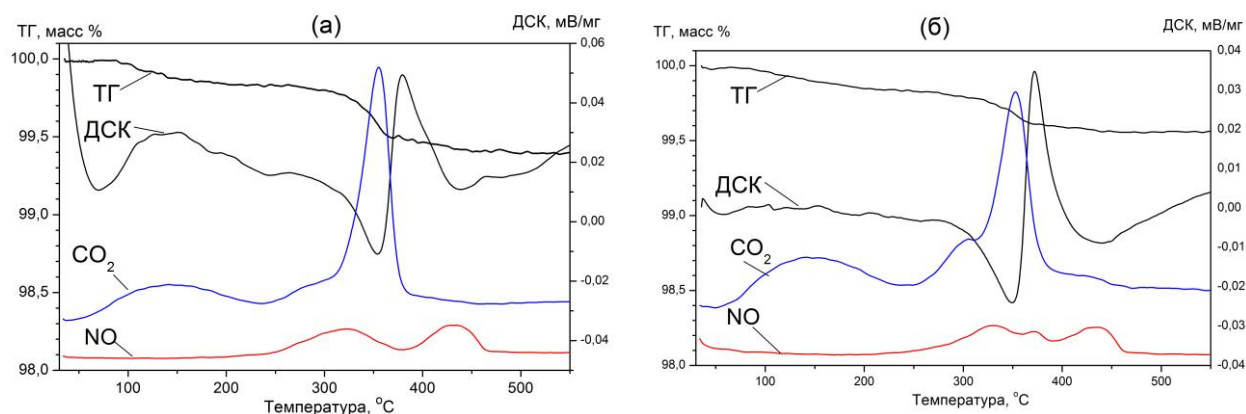


Рисунок 44. ТГ-ДСК кривые β - Bi_2O_3 , полученного из $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ прокалённого при $T=300^\circ\text{C}$ в течение 12 ч (а) и 15 ч (б) на воздухе. Масс-спектры, регистрируемые массы: $m/e=44 \text{ CO}_2^+$; 30 NO^+

примесных нитратов подтверждается масс-спектрами выделения газообразного NO с двумя максимумами, которые отвечают ступенчатому разложению нитратов. На кривой ДСК сразу за эндо-эффектом разложения $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ идет экзо-эффект фазового перехода в α - Bi_2O_3 в то время как на масс-спектре еще наблюдается выделение CO_2 при $T=390\text{--}450^\circ\text{C}$. Здесь существует критическое значение содержания $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ при котором энергия границы раздела больше не может удерживать β - Bi_2O_3 от фазового перехода в стабильный α - Bi_2O_3 .

Электронно-микроскопические снимки исходного $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ с удельной поверхностью $9,0 \text{ м}^2/\text{г}$, полученного обработкой твердого $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ раствором $1,2 \text{ М } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, приведены на рисунке 35д. Частицы β - Bi_2O_3 (рисунок 45а), полученные при прокаливании $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ в течение 12 часов при 300°C на воздухе представляют собой псевдоморфозу частиц сферической формы размером порядка $2\text{--}3 \text{ мкм}$ состоящих из пластинчатых кристаллов размером около $0,2 \text{ мкм}$ с удельной поверхностью $8,2 \text{ м}^2/\text{г}$. После прокаливании $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ в течение 1,5 ч при $T=350^\circ\text{C}$ частицы β - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\alpha$ - Bi_2O_3 все еще сохраняют исходную морфологию (рисунок 45б). Агрегаты обладают сферической формой, но состоят из частиц размера $0,3\text{--}0,5 \text{ мкм}$. При повышении температуры до 450°C (1,5 ч) частицы α - Bi_2O_3 в виде агрегатов размером $0,5\text{--}0,7 \text{ мкм}$ сферической

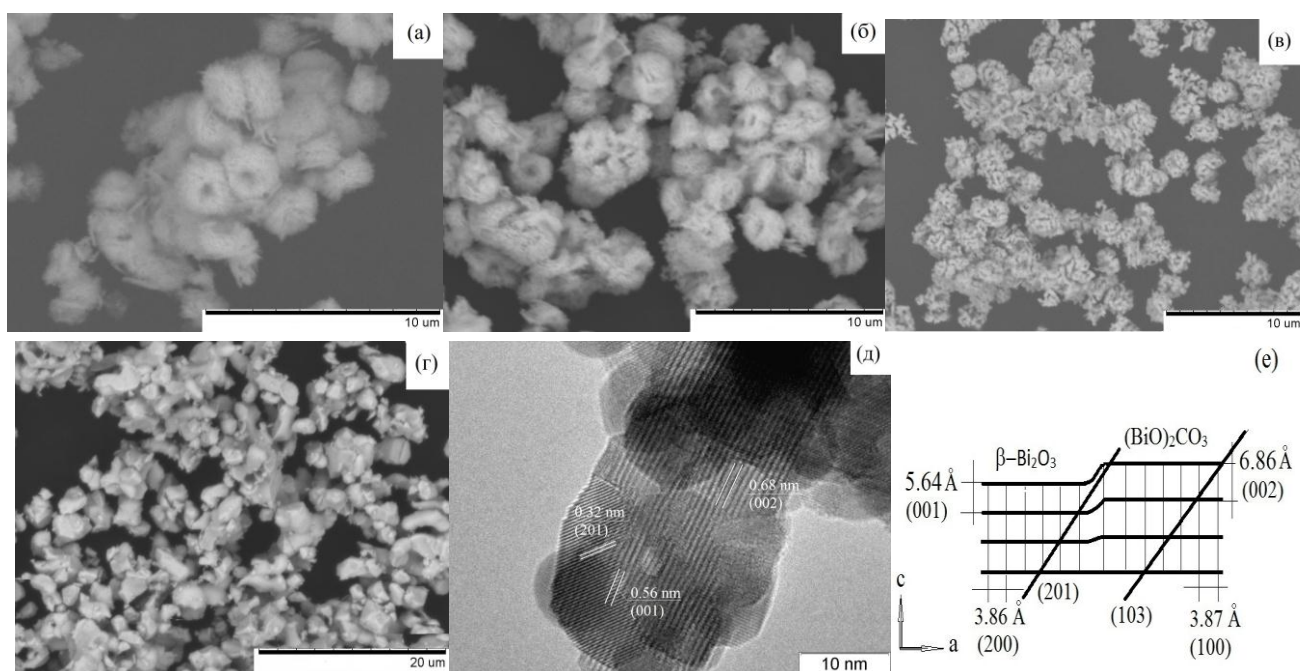


Рисунок 45. Изображения СЭМ образцов β - Bi_2O_3 , 300°C, 12 ч (а), β - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\alpha$ - Bi_2O_3 , 350°C, 1,5 ч (б), α - Bi_2O_3 450°C, 1,5 ч (в) и α - Bi_2O_3 600°C, 1,5 ч (г); ПЭМВР боковая проекция пластины $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, прокаленного при 300°C, 3 ч (д). Схематичное изображение плоскостей для $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и β - Bi_2O_3 (е)

формы (рисунок 45в) с удельной поверхностью равной 1,45 м²/г. Дальнейшее прокаливание при 600°C в течение 1,5 ч приводит к образованию частиц α - Bi_2O_3 неправильной формы с размером около 2–4 мкм и уменьшению удельной поверхности до 0,5 м²/г (рисунок 45г).

На рисунок 45д показана боковая проекция нанопластины композита, полученного при неполном разложении $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ при $T=300^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Межплоскостное расстояние $d=0,68$ нм принадлежит плоскостям (002) $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Толщина нанопластины порядка 23 нм, которая по расчетным данным соответствует шестнадцати (001) межплоскостным расстояниям $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (21,7 нм). Межплоскостные расстояния 0,32 нм и 0,56 нм соответствуют плоскостям (201) β - Bi_2O_3 и (001) β - Bi_2O_3 . Из взаимного расположения плоскостей (001) $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и (201) β - Bi_2O_3 (рисунок 12г) следует, что Bi-O плоскости (002) $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и (001) β - Bi_2O_3 также параллельны и вдоль этих плоскостей проходит межфазная граница (как и в случае превращения $(\text{BiO})\text{HCOO}$ в $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$). Таким образом, в цепочке

топотаксиальных превращений $(\text{BiO})\text{HCOO} \rightarrow (\text{BiO})_2\text{CO}_3 \rightarrow \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ происходит наследование плоскостей Bi-O , что также согласуется с работой, где описано топотаксиальное превращение $(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [177].

Заключение к главе 3

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие заключения. Применение предварительной МА позволяет эффективно диспергировать $\text{Bi}_{\text{мет}}$, а также снизить температуру его окисления с 600 до 300°C. При этом удаётся уменьшить размер получаемых агломератов с 1–3 мм до 10–30 мкм.

При добавлении раствора HCOONa в висмутсодержащий хлорноокислый раствор, висмут осаждается в виде $(\text{BiO})\text{HCOO}$, а при добавлении HCOOH в виде $(\text{BiO})\text{HCOO}$ или $\text{Bi}(\text{COOH})_3$. При добавлении к азотнокислым растворам висмута растворов HCOONa , при $n < 5,41$, висмут осаждается в виде оксогидроксонитратов висмута, а при $n > 5,41$ – в виде $(\text{BiO})\text{HCOO}$.

Оксоформат висмута с выходом висмута в конечный продукт 92,6% может быть получен при обработке твердого $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворами HCOOH с концентрацией 2,2 моль/л при $T=55^\circ\text{C}$, а $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ с выходом в продукт 90,2% может быть получен при $T=22^\circ\text{C}$ с концентрацией кислоты равной 7,7 моль/л.

При взаимодействии $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с растворами HCOOH кривые растворимости имеют максимум. На восходящем участке зависимости $C_{\text{Bi}}-C_{\text{HCOOH}}$ образуется $(\text{BiO})\text{HCOO}$, а на нисходящем – $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$. При обработке $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ раствором HCOOH с концентрацией 2,0 моль/л получен $(\text{BiO})\text{HCOO}$ с выходом висмута в конечный продукт 98,5%, а с концентрацией 25,0 моль/л – $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ с выходом 99,4%. Следует отметить, что при хранении порошка $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ на воздухе следует учитывать влажность среды, поскольку происходит его частичный гидролиз до $(\text{BiO})\text{HCOO}$.

Установлено, что термическое разложение $(\text{BiO})\text{HCOO}$ в вакууме при $T=200^\circ\text{C}$ приводит к образованию композита $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_{\text{мет}}$, прокаливание которого на воздухе при 250°C в течение 5 ч приводит к образованию $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Стоит

отметить, что при разложении $(\text{BiO})\text{HCOO}$ происходит топотаксиальное превращение в $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ с наследованием подрешетки Bi .

Полученные данные о термическом разложении $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ на воздухе свидетельствуют об образовании $\text{Bi}_{\text{мет}}$, $(\text{BiO})\text{HCOO}$, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, а также β - и α - Bi_2O_3 , при этом конечным продуктом разложения является α - Bi_2O_3 . В атмосфере Ar (или вакууме) при 180 - 200°C $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ разлагается с образованием псевдоморфозы $\text{Bi}_{\text{мет}}$ с размером кристаллитов от 100 до 200 нм.

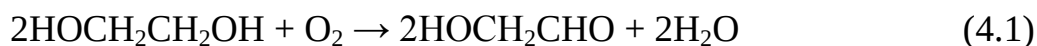
Показана методика получения висмутсодержащей электропроводящей пористой керамики для электродов. Установлено, что содержание Bi в образце составляет от $6,8$ до $12,8$ масс.%. В зависимости от условий нанесения, Bi в объеме керамической матрицы находится в виде металлических частиц размером от 30 до 200 нм.

Оксокарбонат висмута фармакопейной чистоты и с высокой удельной поверхностью целесообразно получать из металлического висмута следующим путем: предварительно окислять $\text{Bi}_{\text{мет}}$ кислородом воздуха, очищать висмут от примесных металлов осаждением в виде $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и переводить в $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ обработкой водным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ [153]. На ООО «Завод редких металлов» Новосибирская обл., р.п. Кольцово проведены промышленные испытания разработанной технологии, которая рекомендована к внедрению на заводе (см. Приложение).

Показано, что β - Bi_2O_3 в виде сростков пластинчатых кристаллов с удельной поверхностью $8,2$ м²/г, может быть получен термическим разложением $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ($9,0$ м²/г) при $T=300^\circ\text{C}$ в течение 12 ч. Установлено, что очень тонкие частицы $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, образованные во время синтеза, являются реакционно-способными и при разложении катализируют фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha$ в прилегающих к ним частицах.

4 Восстановление висмута в жидких средах [178-181]

Один из способов получения металлов субмикронного размера это восстановление их органических или неорганических солей в среде высококипящей органической жидкости. Обычно в данных процессах используют такие соединения как ЭГ, ДЭГ, ТЭГ, ПЭГ или Гл [182, 183, 184]. В реакции с участием ЭГ наиболее вероятным восстановителем является гликолевый альдегид [185, 186], образующийся при окислении этиленгликоля кислородом воздуха по реакции (4.1). По мнению авторов [186] количество растворенного в ЭГ кислорода является ключевым фактором, контролирующим скорость реакции и высокий выход целевых частиц.



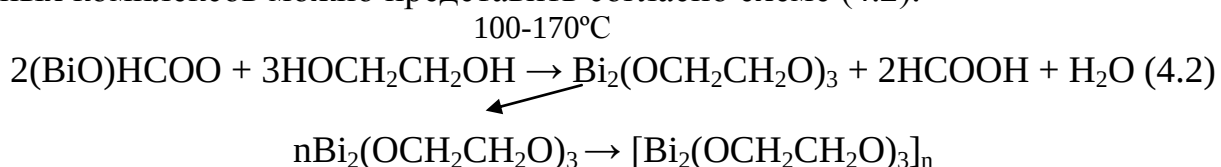
Наряду с полиолами, для подобных целей также может быть использован БС, обладающий высоким восстановительным потенциалом с $T_{\text{кип}}=205^\circ\text{C}$. Следует отметить, что среда, в которой протекает процесс, является не только восстановителем для получения наночастиц, но и стабилизатором, ограничивающим их рост в определенных направлениях и препятствующим агломерации.

Для восстановления Bi в конденсированных средах были выбраны $(\text{BiO})\text{HCOO}$ и $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ поскольку они имеют низкую температуру разложения. В большинстве реакций восстановителем висмута является среда, в которой протекает процесс, но для снижения температуры проведения синтеза в некоторых случаях, помимо высококипящего органического растворителя, использовали и такой восстановитель как ГГ ($T_{\text{кип}}=114^\circ\text{C}$). Для проведения реакции восстановления $\text{Bi}_{\text{мет}}$ из водных сред при $T=23^\circ\text{C}$ использовали 0,26М раствор боргидрида натрия.

Известно, что Bi^{3+} обладает $6s^2$ неподеленной парой электронов и $6p$ свободной орбиталью, в связи с чем возможно образование соединений с различным координационным числом [20]. Такие полиолы как ЭГ, могут

выступать в качестве комплексообразователей для различных ионов металлов поскольку имеют в своем составе гидроксогруппы. В перхлоратных растворах висмут не образует комплексов с перхлорат-ионами, а существует в форме $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, при этом концентрация ионов водорода должна быть не менее 1 моль/л [3]. В области значения $\text{pH}=0$ только около 4% висмута находится в виде $\text{Bi}(\text{OH})^{2+}$, а при $\text{pH}=4\text{--}12$ весь висмут присутствует в виде $\text{Bi}(\text{OH})_3^0$. Оптические спектры поглощения хлорнокислых растворов висмута ($1,03 \cdot 10^{-4}$ моль/л) свидетельствуют, что при добавлении ЭГ различной концентрации происходит комплексообразование висмута (рисунок 46). При этом наблюдается батохромный сдвиг полосы поглощения с максимумом при 220 нм до 249 нм и увеличение молярного коэффициента экстинкции (ϵ) с $2,8 \cdot 10^3$ до $5,7 \cdot 10^3$ (Л/моль·см).

Таким образом, постепенный нагрев $(\text{BiO})\text{HCOO}$ в среде ЭГ протекает через частичное его растворение с образованием устойчивых гликолятных комплексов, которые препятствуют осаждению $\text{Bi}_{\text{мет}}$. По данным работы [102] подобные комплексы способны формироваться в высококонденсированные соединения с помощью внутримолекулярных взаимодействий, что приводит к образованию в системе полимеров с высоким молекулярным весом. Реакцию образования подобных комплексов можно представить согласно схеме (4.2).



Таким образом, возможный механизм реакции заключается в следующем: при постепенном повышении температуры синтеза на первой стадии происходит образование комплексов гликолята висмута, которые на второй стадии формируются в высококонденсированные соединения и в результате осаждаются в виде твердого гликолята висмута.

РФА показал (рисунок 47), что при постепенном нагреве $(\text{BiO})\text{HCOO}$ до $T=(170 \pm 2)^\circ\text{C}$ и выдержки в течение 7 ч на рентгенограмме исчезают рефлексы соответствующие исходному $(\text{BiO})\text{HCOO}$ и появляются новые индивидуальные рефлексы, отсутствующие в базе данных PDF-4+ (2011 г).

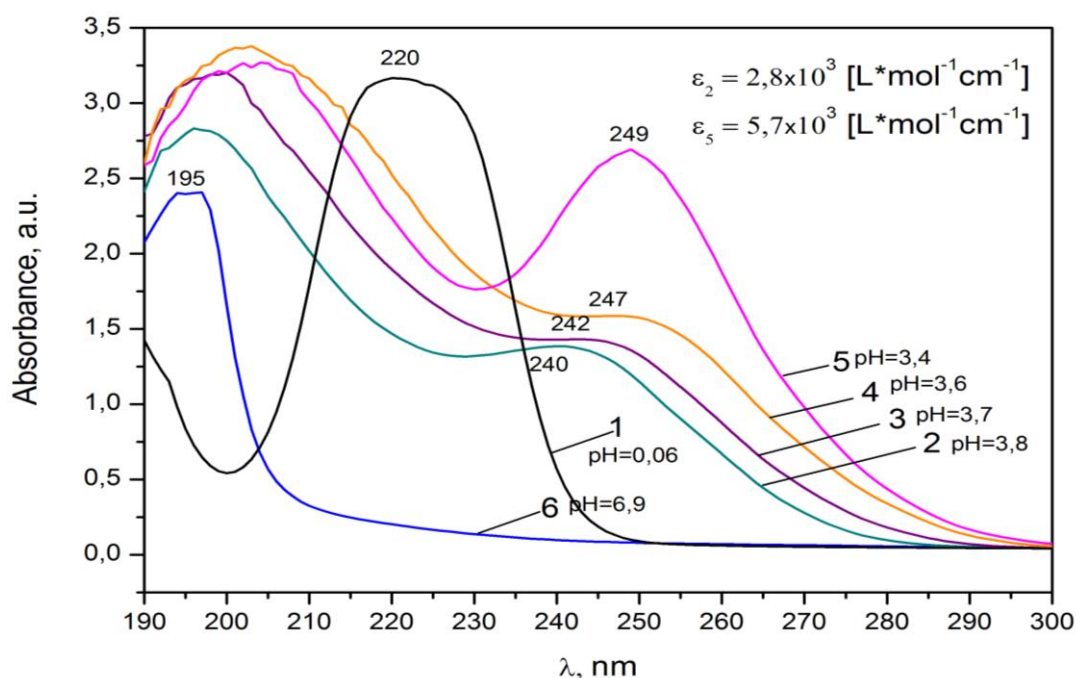


Рисунок 46. Оптические спектры поглощения висмутсодержащих растворов 1 – 1,16 М HClO_4 , 2 – pH 3,8; а также в присутствии ЭГ с концентрацией 3 – 1,8 М, 4 – 9,1 М, 5 – 18,1 М, 6 – 18,3 М. Концентрация висмута $1,03 \cdot 10^{-4}$ моль/л (1–5)

По данным химического анализа содержание Вi в полученном образце составляет 65,6 масс.%, что очень близко к данным работ [187, 188] для соединений висмута состава $\text{Bi}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ (66,8 масс.%), $\text{Bi}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_4$ (66,30 масс.%). Стоит отметить, что при хранении на воздухе в течение месяца или промывки водой полученного соединения, он полностью переходит в $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$.

В случае добавления формиатов висмута в кипящий ЭГ ($T_{\text{кип}}=197^\circ\text{C}$), происходит восстановление висмута до металла, что подтверждается наличием на рентгенограмме основных рефлексов $\text{Bi}_{\text{мет}}$ (ICDD 46-1246). А поскольку известно, что восстановление металлов в ЭГ обусловлено присутствием гликальдегида, образующегося в результате окисления ЭГ кислородом воздуха при его нагревании при $T \geq 170^\circ\text{C}$ по уравнению (4.1), то реакция восстановления $(\text{BiO})\text{HCOO}$ кипящим ЭГ будет протекать уже согласно уравнению (4.3).

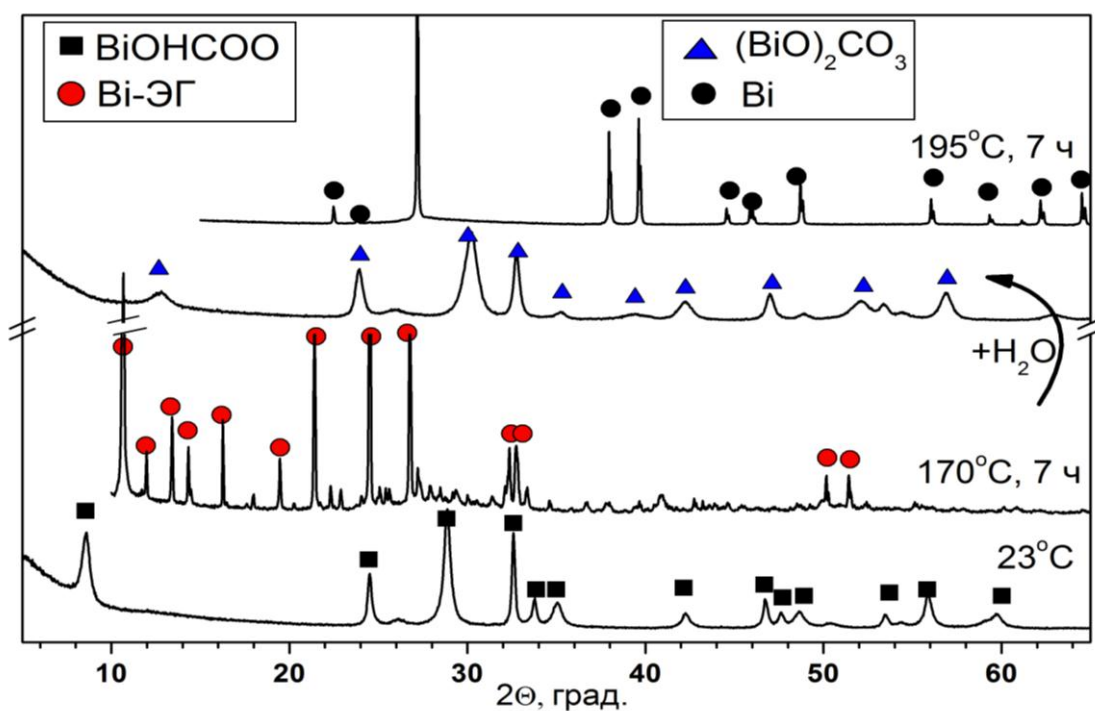
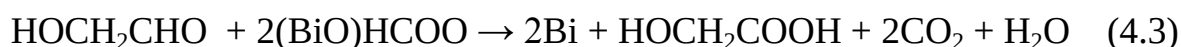
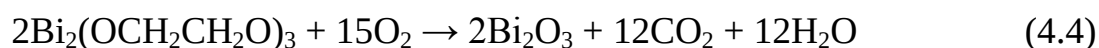


Рисунок 47. Дифрактограммы исходного $(\text{BiO})\text{HCOO}$, обработанного ЭГ при $T=170^\circ\text{C}$ 7 ч, промытого водой; $(\text{BiO})\text{HCOO}$ обработанного ЭГ при $T=195^\circ\text{C}$ 7 ч



Установлено, что полное восстановление Bi при $T=190^\circ\text{C}$ происходит со временем обработки не менее 7 часов. По-видимому, количество окисленного ЭГ не достаточно для восстановления всех ионов металла и параллельно идет образование более устойчивого соединения, предположительно, $\text{Bi}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$, для разложения которого требуется или более высокая температура или увеличение времени термической обработки с постоянной температурой 190°C .

По данным ДТА (рисунок 48), разложение $\text{Bi}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ в атмосфере с O_2 начинается при $T=190\text{--}200^\circ\text{C}$ с резким падением массы на кривой ТГ и максимумом скорости при температуре 235°C на кривой ДСК. Затем наблюдается небольшое увеличение массы до температуры 260°C , что связано с окислением металла. Изменение массы соответствует значению 22,6 масс.% ($\Delta m_{\text{теор}} = 22,07$ масс.%), следовательно суммарное уравнение термоллиза можно записать как (4.4).



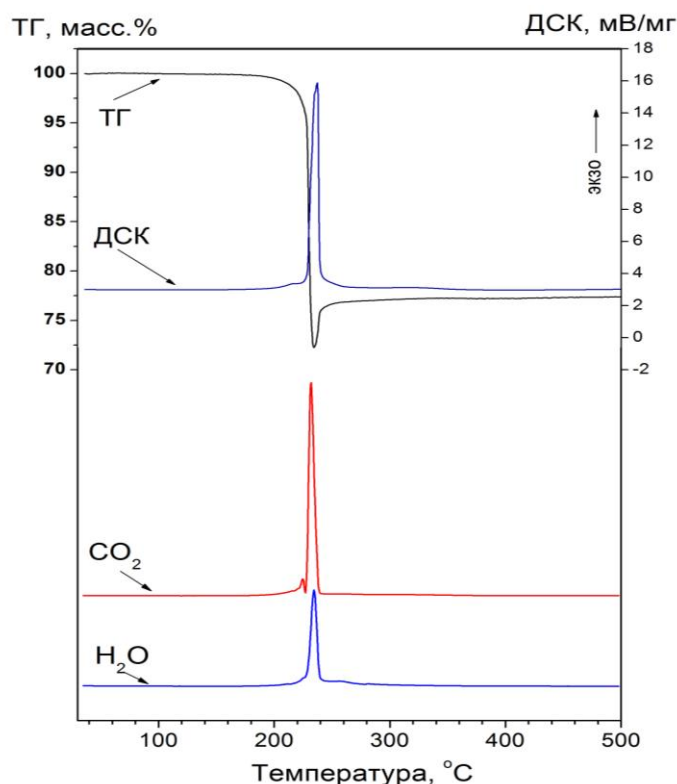


Рисунок 48. Кривые ТГ-ДСК линейного нагрева образца $\text{Bi}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ в атмосфере Ar/O_2 . Регистрируемые массы, $m/e = 18 \text{ H}_2\text{O}^+$; 44 CO_2^+

Аналогично окислительному термолизу формиатов висмута (рисунок 22 и 34), процесс разложения $\text{Bi}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ также сопровождается образованием $\text{Bi}_{\text{мет}}$, который впоследствии окисляется кислородом воздуха с экзоэффектом на кривой ДСК. На масс-спектрах газообразных продуктов реакции регистрируется выделение CO_2 и H_2O вплоть до $T \sim 370^\circ\text{C}$.

По данным СЭМ, при термическом воздействии на формиаты висмута (рисунок 49а, б) в среде ЭГ при постепенном нагреве до $T=170^\circ\text{C}$ (7 ч) образуются частицы гликолята висмута удлиненно призматической формы 100-150 мкм и толщиной 20-40 мкм (рисунок 55в). При увеличении температуры синтеза до 195°C (4 ч) происходит расщепление структурных слоёв с образованием частиц $\text{Bi}_{\text{мет}}$ 0,1–0,5 мкм (рисунок 49г), а с увеличением времени термической обработки до 7 часов происходит восстановление частиц гликолята висмута до металла размером 150-250 нм (рисунок 49д). Частицы Bi субмикронного размера (рисунок 49е) могут быть получены из $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ при добавлении его в предварительно

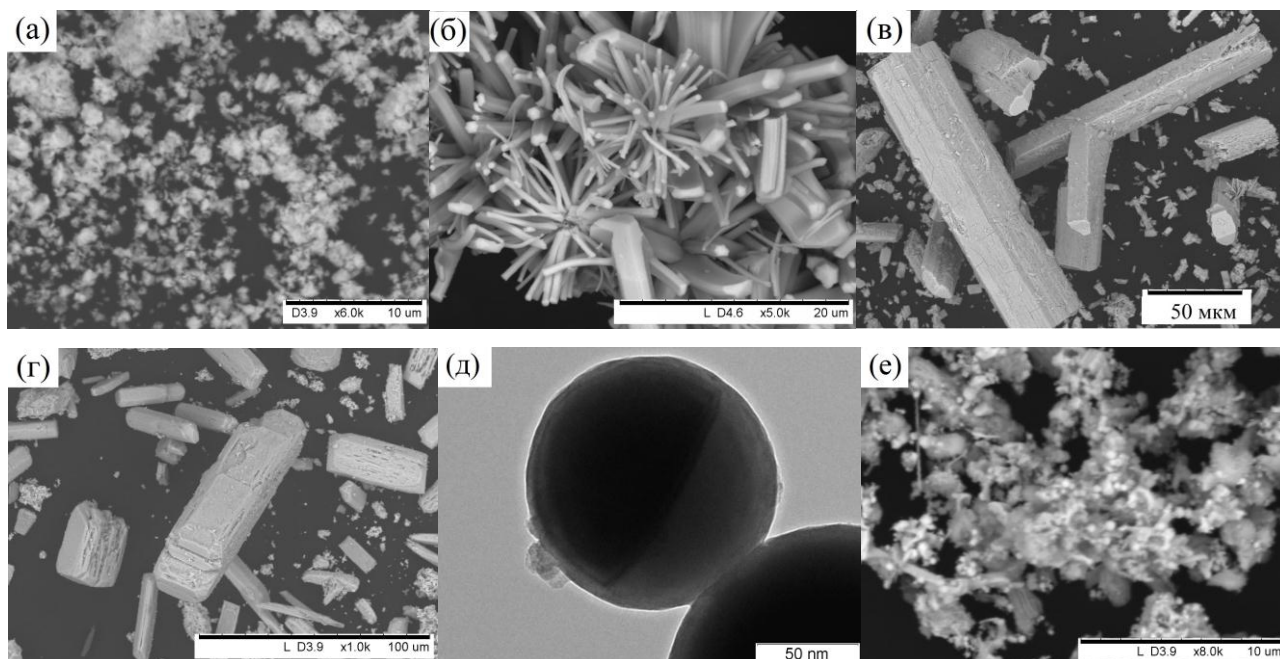
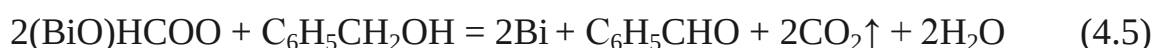


Рисунок 49. Микрофотографии (BiO)HCOO (а) и Bi(HCOO)₃ (б); образцов полученных обработкой (BiO)HCOO в ЭГ при постепенном нагреве до 170°C (в), при увеличении Т до 195°C (г); из (BiO)HCOO (д) и Bi(HCOO)₃ (е) при добавлении в кипящий ЭГ при Т=195°C, 7 ч

нагретый до Т=195°C ЭГ и перемешивании в течение 7 ч.

Поскольку известно, что ЭГ является одновременно и средой и восстановителем, на примере восстановления (BiO)HCOO показано, что БС также участвует в реакции восстановления Bi до металла. Так, в процессе термической обработки (BiO)HCOO в БС при Т=(200±5)°C восстановителем Bi до металла является среда, в которой протекает процесс. В результате пропускания паров, выделившихся в ходе реакции взаимодействия (BiO)HCOO с БС, через холодильник, получен конденсат. Его анализ методом жидкостной хроматографии показал, что реакция восстановления протекает с образованием бензальдегида по уравнению (4.5).



В случае обработки исходного мелкокристаллического (BiO)HCOO в БС при температуре (200±5)°C в течение 5 ч конечным продуктом является Bi_{мет}, рефлексы которого присутствуют на кривой 2 рисунка 50. Согласно данным

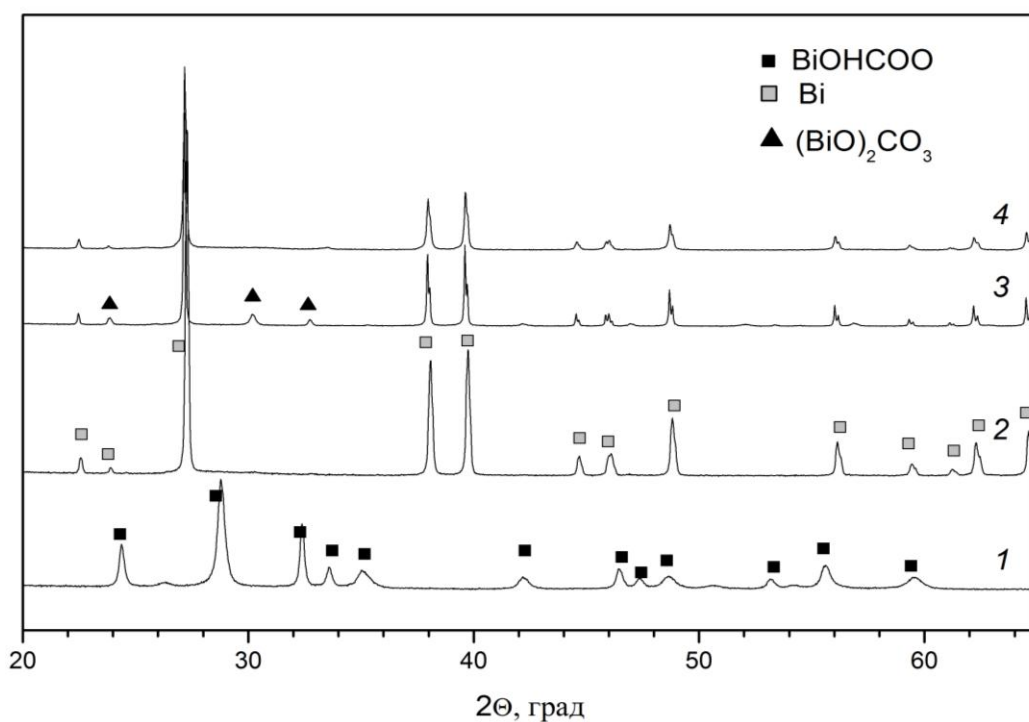


Рисунок 50. Дифрактограммы исходного $(\text{BiO})\text{HCOO}$ (1), обработанного в среде БС $(200 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 5 ч (2), ГГ $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 2 ч (3) и NaBH_4 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 30 мин (4)

дисперсионного анализа для частиц, отобранных из первой более тяжелой фракции, наблюдается широкий диапазон размеров, который имеет два максимума при 2,1 и 16,6 мкм (рисунок 51а, б). Удельная поверхность частиц из первой фракции при этом равна $4,02 \text{ м}^2/\text{г}$. Для второй фракции характерно более узкое распределение с максимумом при 0,92 мкм, что соответствует 35% частиц. Удельная поверхность данного образца из второй фракции составляет $25,7 \text{ м}^2/\text{г}$. Полученные данные по размерам частиц согласуются с микрофотографиями соответствующих продуктов (рисунок 51в, г). При термическом разложении $(\text{BiO})\text{HCOO}$ в БС при $T = (160 \pm 3)^\circ\text{C}$ и времени 7 ч полученные частицы $\text{Bi}_{\text{мет}}$ имеют размер кристаллитов 60–70 нм при этом порядка 60% исходного $(\text{BiO})\text{HCOO}$ не восстановилось до $\text{Bi}_{\text{мет}}$.

В среде ГГ при $T = (100 \pm 2)^\circ\text{C}$ и времени обработки 2 ч восстановление $\text{Bi}_{\text{мет}}$ из $(\text{BiO})\text{HCOO}$ идет параллельно с образованием $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, что подтверждается

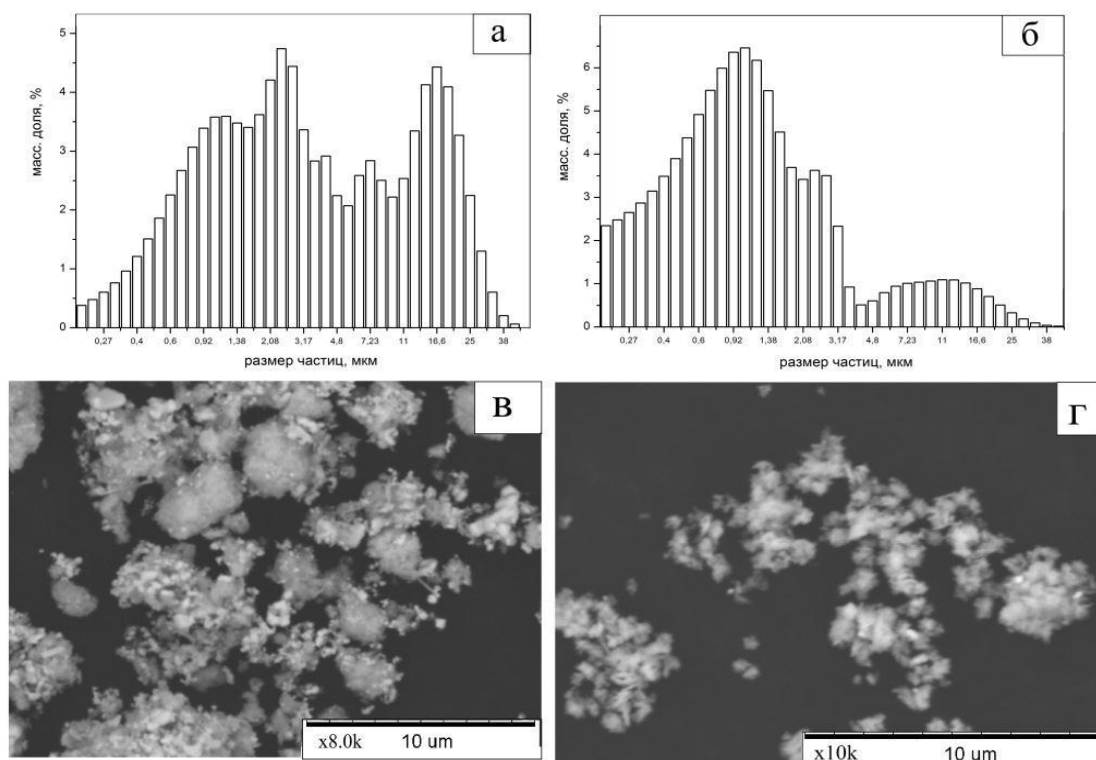
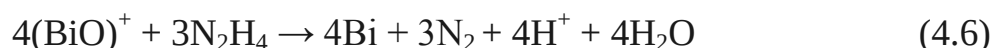


Рисунок 51. Гистограммы порошков (а, б) и микрофотографии частиц Bi (в, г) из I (а, в) и II фракции (б, г), полученных термообработкой (BiO)HCOO в БС при $T=(200\pm5)^{\circ}\text{C}$ в течение 5 ч

данными РФА (рисунок 50, кривая 3). С увеличением температуры до $T=(110\pm2)^{\circ}\text{C}$ и времени обработки до 8 ч (BiO)HCOO полностью восстанавливается до $\text{Bi}_{\text{мет}}$ по реакции (4.6) с характерными дифракционными максимумами идентичными кривой 2 рисунка 50.



При добавлении 2 г (BiO)HCOO в 100 мл водного раствора NaBH_4 при $T=(60\pm2)^{\circ}\text{C}$ и времени обработки 30 мин (BiO)HCOO восстанавливается до металла с образованием метаборной кислоты согласно уравнению (4.7). Исходя из расчета ОКР, частицы $\text{Bi}_{\text{мет}}$ имеет размер кристаллитов равный 130 нм, а полученные при $T=(25\pm2)^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин – 110 нм (рисунок 50, кривая 4).



При обработке (BiO)HCOO (рисунок 52а) кипящим БС при $T=(200\pm5)^{\circ}\text{C}$ образуются частицы $\text{Bi}_{\text{мет}}$ в виде агрегатов состоящих из пластинок толщиной

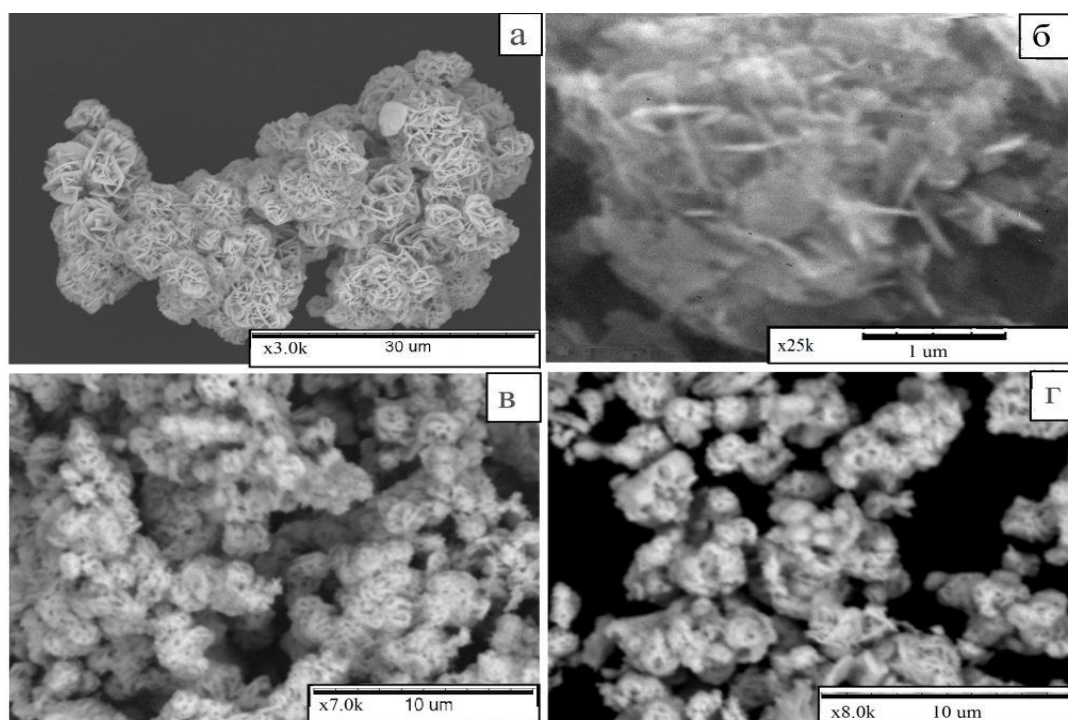


Рисунок 52. Микрофотографии образцов, полученных восстановлением $(\text{BiO})\text{HCOO}$ (а) в БС при $T=(200\pm5)^\circ\text{C}$ (б) в ГГ при $T=(110\pm2)^\circ\text{C}$ (в) и NaBH_4 (0,25 М) при $T=(25\pm2)^\circ\text{C}$ (г)

порядка 0,1 мкм (рисунок 52б). В среде ГГ при $T=(110\pm2)^\circ\text{C}$ и времени обработки 8 ч образующиеся частицы $\text{Bi}_{\text{мет}}$ представляют собой сферические агрегаты размером 2–3 мкм (рисунок 52в). При восстановлении 0,26 М раствором NaBH_4 при $T=(25\pm2)^\circ\text{C}$ в течение 30 мин частицы $\text{Bi}_{\text{мет}}$ также сохраняют морфологию исходного $(\text{BiO})\text{HCOO}$ и представляют собой сrostки кристаллов неправильной формы (рисунок 52г).

Проведенные ранее рентгенофазовые исследования (гл. 3.5) показали, что конечным продуктом восстановления $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ в вакууме при $T=180^\circ\text{C}$ (1 ч) является $\text{Bi}_{\text{мет}}$. По данным РФА при добавлении $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ в кипящий БС при $T=(200\pm5)^\circ\text{C}$ и перемешивании в течение 30 мин формиат восстанавливается до металла. На дифрактограммах полученного продукта присутствуют основные рефлексы идентичные кривой 4 рисунок 50. Боргидрид натрия восстанавливает $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ до металла при $T=(25\pm2)^\circ\text{C}$ согласно уравнению (4.8) при этом рентгенограмма продукта также соответствует кривой 4 рисунка 50.



По данным СЭМ исходный $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ (рисунок 53а), представляет собой удлинено призматические кристаллы длиной 100-500 мкм и толщиной 15-30 мкм. При добавлении его в кипящий БС при $T=(200\pm 5^\circ\text{C})$ имеет место восстановление до металла с сохранением размеров и формы предшественника. Полученные частицы представляют собой прочные монолитные агрегаты размером 100–500 мкм состоящие из более мелких частиц $\text{Bi}_{\text{мет}}$ (рисунок 53б). При постепенном нагреве $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ в среде БС от комнатной температуры до температуры кипения происходит его гидролиз до $(\text{BiO})\text{HCOO}$, и полученный $\text{Bi}_{\text{мет}}$ представляет собой пластинчатые кристаллы шириной 5–7 мкм и толщиной около 0,5–1 мкм (рисунок 53в). В случае обработки $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ раствором NaBH_4 при $T=(25\pm 2)^\circ\text{C}$ частицы $\text{Bi}_{\text{мет}}$ представляет собой удлинено призматические агрегаты размером 100–500 мкм и толщиной до 50 мкм (рисунок 53г).

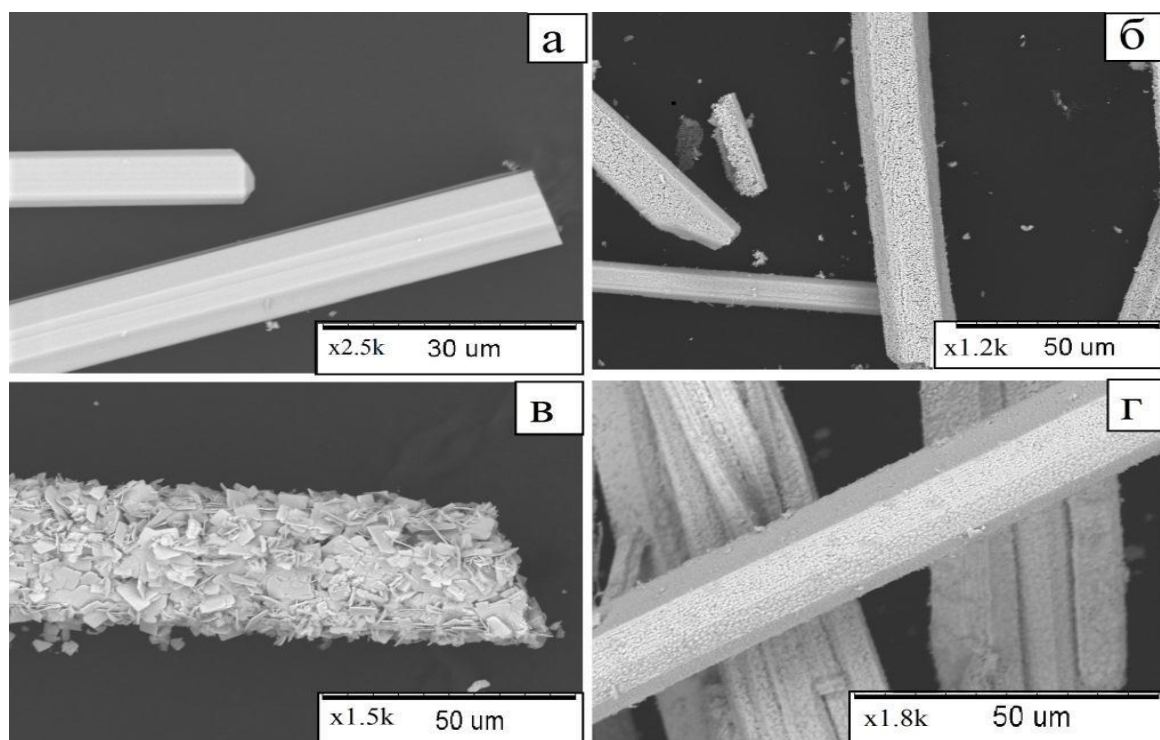


Рисунок 53. Микрофотографии образцов, полученных восстановлением $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ (а) в БС при $T=(200\pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 30 мин (б), при его постепенном нагреве в БС до 205°C (в) и NaBH_4 при $T=(25\pm 2)^\circ\text{C}$ (г)

Заключение к главе 4

В настоящей главе проведено исследование синтеза порошков $\text{Bi}_{\text{мет}}$, полученных термическим воздействием на его соединения различной природы. Установлено, что восстановление в среде ЭГ идет через образование промежуточного соединения гликолята висмута. Восстановление в БС формиатов висмута различной морфологии при $T=(200\pm5)^\circ\text{C}$ приводит к получению псевдоморфозы $\text{Bi}_{\text{мет}}$. Установлено, что ГГ восстанавливает висмут из $(\text{BiO})\text{HCOO}$ только при $T=(105\pm5)^\circ\text{C}$ и времени обработки 8 ч, а NaBH_4 как при $T=(25\pm2)^\circ\text{C}$ так и $(60\pm2)^\circ\text{C}$. Показано, что при восстановлении Bi из $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ раствором NaBH_4 или в кипящем БС образуются псевдоморфозы металла. Преимуществом восстановления висмута из формиатов в водных и органических средах является отсутствие потерь связанных с возгонкой и осаждением из газовой фазы $\text{Bi}_{\text{мет}}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенного в данной диссертационной работе исследования представлены выводы, а также перспективы дальнейшей разработки темы.

Выводы

1. Проведены сравнительные исследования по осаждению формиатов висмута из хлорно- и азотнокислых растворов. Показано, что оксоформиат состава $(\text{BiO})\text{HCOO}$ может быть получен в результате осаждения висмута из хлорнокислых растворов формиатом натрия при молярном соотношении формиат-ионов к висмуту (n) равном 1 и выше, а из азотнокислых растворов при n равном 5,4–10,7. Средний формиат висмута состава $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ может быть получен осаждением только из хлорнокислых растворов муравьиной кислотой при $n=9$ и выше.
2. Разработана методика синтеза формиатов висмута высокой чистоты по реакции «твердое-раствор». Показано, что при обработке $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ разбавленными растворами муравьиной кислоты при температурах 22°C и 55°C образуется $(\text{BiO})\text{HCOO}$ с выходом равным 98,5 и 92,6%, соответственно, а концентрированными (5–25 М) растворами кислоты – $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ с выходом 99,4 и 90,2%.
3. Разработан способ получения $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ высокой чистоты и с большой удельной поверхностью путем предварительного окисления металлического висмута кислородом воздуха, растворения оксида в азотной кислоте, очистки висмута осаждением в виде $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с последующей обработкой водным раствором карбоната аммония при pH 8 при 22°C.
4. Показана возможность получения $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с выходом не менее 99% термолизом смеси $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{\text{мет}}$ при температурах 210–250°C или термолизом $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ при 300°C на воздухе. Установлено, что фазовое

превращение $(\text{BiO})\text{HCOO}$ - $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ - $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ происходит топотаксиально, а следы $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ингибируют фазовый переход в $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ до $T=500^\circ\text{C}$.

5. Исследован фазовый состав и морфология продуктов термолиза формиатов висмута. Показано, что термолиз $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ в вакууме, восстановление в среде NaBH_4 и в кипящем $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ приводит к получению псевдоморфозы $\text{Bi}_{\text{мет}}$ в виде удлиненно-призматических частиц размером 100–500 мкм и толщиной до 50 мкм. Показано, что $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ и NaBH_4 восстанавливают $(\text{BiO})\text{HCOO}$ до металла с сохранением морфологии прекурсора.
6. Установлено, что предварительная механическая активация смесей $\text{Bi}_{\text{мет}}$ и $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ или нитрата аммония, карбоната, хлорида натрия позволяет снизить температуру его окисления с 600°C до 300°C .

Перспективы дальнейшей разработки темы

В дальнейшем развитии данной работы следует провести поиск оптимальных путей синтеза монодисперсных порошков наночастиц висмута с высоким выходом, определить влияние концентрации восстановителя, температуры и состава реакционной среды. Исследовать влияние структурно-морфологических характеристик наночастиц висмута на его фотокаталитическую активность. Представляет также интерес исследование термического разложения смешанных солей в различных средах для получения нано- и микроструктур композитов сложного состава на основе тетрагонального β оксида висмута.

Список литературы

1. Российский рынок висмута 2015: аналит. обзор, авг. 2015, MetalResearch LLC. – 2015. – С. 12.
2. Кренёв В.А., Дробот Н.Ф., Фомичев С.В. Висмут: ресурсы, области применения и мировой рынок // Химическая технология. – 2014. – Т. 15. № 1. – С. 42.
3. Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Изд-во СО РАН. – 2001. 360 с.
4. Sun H., Zhang L., Szeto K. Y. Bismuth in medicine // Met. Ions Biol. Syst. – 2004. – V. 41. – P. 333-378.
5. Vogt K., Warrelmann M., Hanh H. Effect of bismuth subcarbonate against *Campilobacter pylori*: do citrate ions improve antibacterial activity? // Zentralbl Bakteriол. – 1990. – V. 273. – No. 1. – P. 33-35.
6. Chen R., So M.H., Yang J., Deng F., Che C.M., Sun H. Fabrication of bismuth subcarbonate nanotube arrays from bismuth citrate // Chem. Commun. – 2006. – P. 2265-2267.
7. Зырянов В.В., Уваров Н.Ф. Механохимический синтез, структура и проводимость метастабильных твердых растворов $\text{Bi}_2\text{M}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.5-x}$ (М - V, Zn, Sc, Sb, In) и $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Vo}_{5.4-x}$ // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, № 3. – С. 341-347.
8. Cheng G., Yang H., Rong K., Lu Z., Yu X., Chen R. Shape-controlled solvothermal synthesis of bismuth subcarbonate nanomaterials // J. Solid State Chem. – 2010. – V. 183. – P. 1878-1883.
9. Xiong J.Y., Cheng G., Lu Z., Tang J.L., Yu X.L., Chen R. BiOCCOOH hierarchical nanostructures: shape-controlled solvothermal synthesis and photocatalytic degradation performances // CrystEngComm. – 2011. – V. 13. – P. 2381-2390.
10. Wang Y.W., Hong B.H., Kim K.S. Size control of semimetal bismuth nanoparticles and the UV-vis and IR absorption spectra // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. – P. 7067-7072.

11. Stalhandske C.I. The crystal structure of bismuth (III) formate // *Acta. Chem. Scand.* –1969. – V. 23. – N. 5. – P. 1525-1533.
12. Aurivillius B. X-ray studies on bismuth oxide acetate $\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{OBi}$ and related compounds // *Acta. Chem. Scand.* – 1955. – V. 9. No 7. – P. 1213-1218.
13. Kim J.Y., Chung I., Choy J.H., Park G.S. Macromolecular nanoplatelet of aurivillius-type layered perovskite oxide, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // *Chem. Mater.* – 2001. – V. 13. – P. 2759-2761.
14. Grice J. D., Dunn P. J. Crystal structure determination of pinalite // *Am. Mineral.* – 2000. – V. 85. – P. 806-809.
15. Sillen L. G. Über eine familie von oxyhalogeniden // *Naturwiss.* – 1942. – V. 470. – No. 22. – P. 318-324.
16. Duan F., Zheng Y., Liu L., Chen M., Xie Y. Synthesis and photocatalytic behavior of 3D flowerlike bismuth oxide formate architectures // *Mater. Lett.* – 2010. – V. 64. – P. 1566-1569.
17. Grice J. D. A solution to the crystal structures of bismutite and beyerite // *The Can. Mineral.* – 2002. – V. 40. – P. 693-698.
18. Lagercrantz A., Sillen L.G. On the crystal structure of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (bismutite) and $\text{CaBi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2$ (beyrite) // *Arkiv Kemi, Viner. o. Geol.* – 1948. – Bd. 25A(20), H. 6. – S. 1-21.
19. Zheng Y., Dong F., Chen M., Xie Y. Synthetic $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ nanostructures: novel photocatalyst with controlled special surface exposed // *J. Mol. Catal.* – 2010. – V. 317. – P. 34-40.
20. Mehring M. From molecules to bismuth oxide-based materials: Potential homo- and heterometallic precursors and model compounds // *Coord. Chem. Rev.* – 2007. – V. 251. – P. 974-1006.
21. Cheng H., Huang B., Lu J., Wang Z., Xu B., Qin X., Zhang X., Dai Y. Synergistic effect of crystal and electronic structures on the visible-light-driven photocatalytic performances of Bi_2O_3 polymorphs // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, – 2010, – V. 12. – P. 15468-15475.

22. Blower S.K. Greaves C. The structure of β - Bi_2O_3 from powder neutron diffraction data // *Acta Cryst.* – 1988. – Vol. C 44. – P. 587-589.
23. Greaves C., Blower S. K. Structural relationships between $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ and β - Bi_2O_3 // *Mat. Res. Bull.* – 1988. – V. 23. – P. 1001-1008.
24. Wang F., Zhao Z., Zhang K., Dong F., Zhou Y. Topochemical transformation of low energy crystal facets: A case from $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ {001} facets to β - Bi_2O_3 {001} facets with improved photocatalytic oxidation of NO // *CrystEngComm.* – 2015. – V. 17. – P. 6098-6102.
25. Cucka P., Barrett C.S. The crystal structure of Bi and of solid solutions of Pb, Sn, Sb and Te in Bi // *Acta Cryst.* – 1962. – V. 15. – P. 865-872.
26. Чаплыгина Н.М., Иткина Л.С. Растворимость формиата висмута в водных растворах муравьиной кислоты при 25 и 50°C // *Журн. неорган. химии.* – 1981. – Т. 26. № 11. – С. 3118-3120.
27. Gattow G., Sarter K. Bismuth (III)-formate // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* – 1980. – Bd. 463. – S. 163-166.
28. Писаревский А.П., Мартыненко Л.И. Карбоксилаты, алкоксиды, β -дикетонаты висмута (III) и сурьмы (III) // *Координац. химия.* – 1994. – Т. 20. № 5. – С. 324-349.
29. Madhusudan P., Yu J., Wang W., Cheng B., Liu G. Facile synthesis of novel hierarchical graphene- $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ composites with enhanced photocatalytic performance under visible light // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – P. 14345-14353.
30. Xia S.H., Dong C., Wei X.W., Wang J., Wu K.L., Hu Y., Ye Y. Reduced graphene oxide modified flower-like $\text{BiO}(\text{COOH})$ architectures with enhanced photocatalytic activity // *Mater. Lett.* – 2015. – V. 156. – P. 36-38.
31. Chai B., Wang X. Enhanced visible light photocatalytic activity of $\text{BiOI}/\text{BiO}(\text{COOH})$ composites synthesized via ion exchange strategy // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – P. 7589-7596.
32. Chen R., Cheng G., So M.H., Wu J., Lu Z., Che Ch.M., Sun H. Bismuth subcarbonate nanoparticles fabricated by water-in-oil microemulsion-assisted

- hydrothermal process exhibit anti-Helicobacter pylori properties // Mater. Res. Bull. – 2010. – V. 45. – P. 654-658.
33. Tang J., Zhao H., Li G., Lu Z., Xiao S., Chen R. Citrate/Urea/Solvent mediated self-assembly of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ hierarchical nanostructures and their associated photocatalytic performance // Ind. Eng. Chem. Res. – 2013, – V. 52 (35). – P. 12604-12612.
 34. Cheng H., Huang B., Yang K., Wang Z., Qin X., Zhang X., Dai Y. Facile template-free synthesis of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ hierarchical microflowers and their associated photocatalytic activity // ChemPhysChem. – 2010. – V. 11. – P. 2167-2173.
 35. Qin F., Li G., Wang R., Wu J., Sun H., Chen R. Template-free fabrication of Bi_2O_3 and $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ nanotubes and their application in water treatment // Chem. Eur. J. – 2012. – V. 18. – P. 16491-16497.
 36. Dong F., Liu H., Ho W. K., Fu M., Wu Zh. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ mediated hydrothermal synthesis of N-doped $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ hollow nanoplates microspheres as high-performance and durable visible light photocatalyst for air cleaning // Chem. Eng. J. – 2013. – V. 214. – P. 198-207.
 37. Gao Y., Niu H., Zeng C., Chen Q. Preparation and characterization of single-crystalline bismuth nanowires by a low-temperature solvothermal process // Chem. Phys. Lett. – 2003. – V. 367. – P. 141-144.
 38. Liu Y., Wang Z., Huang B., Yang K., Zhang X., Qin X., Dai Y. Preparation, electronic structure, and photocatalytic properties of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ nanosheet // Appl. Surf. Science. – 2010. – V. 257. – P. 172-175.
 39. Dong F., Xiong T., Zhao Z., Sun Y., Fua M. Ammonia induced formation of N-doped $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ hierarchical microspheres: the effect of hydrothermal temperature on the morphology and photocatalytic activity // CrystEngComm. – 2013. – V. 15. – P. 10522-10532.
 40. Ai Z.H., Huang Y., Lee S.C., Zhang L.Z. Monoclinic $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ photocatalyst for efficient removal of gaseous NO and HCHO under visible light irradiation // J. Alloys Compd. – 2011. – V. 509. – P. 2044-2049.

41. Jiang H.-Y., Li P., Liu G., Ye J., Lin J. Synthesis and photocatalytic properties of metastable β - Bi_2O_3 stabilized by surface coordination effects // J. Mater. Chem. A. – 2015. – V. 3. – P. 5119-5125.
42. Zheng F.L., Li G.R., Ou Y.N., Wang Z.L., Su C.Y., Tong Y.X. Synthesis of hierarchical rippled Bi_2O_3 nanobelts for supercapacitor applications // Chem. Commun. – 2010. – V. 46. – P. 5021-5023.
43. Cabot A., Marsal A., Arbiol J., Morante J.R. Bi_2O_3 as a selective sensing material for NO detection // Sens. Actuators B: Chem. – 2004. – V. 99. – P. 74-89.
44. Романов А. Н., Фаттахова З. Т., Руфов Ю. Н., Шашкин Д. П. Кинетика термодесорбции атомарного кислорода при превращениях $\text{BiO}_{2-x} \rightarrow \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42. № 2. – С. 306-311.
45. Wang C.H., Shao C.L., Wang L.N, Zhang L., Li X.H., Liu Y.W. Electrospinning preparation, characterization and photocatalytic properties of Bi_2O_3 nanofibers // J. Colloid Interface Sci. – 2009. – V. 333. – P. 242-248.
46. Udalova O. V., Romanov A. N., Rufov Yu. N., Shashkin D. P., Kuli-zade A. M. The Role of Active Oxygen Transfer through the Gas Phase in Propylene Oxidation over a Bismuth–Molybdenum Catalyst // Kinet. Catal. – 2002. – V. 43. No. 1. – P. 81-85.
47. Wang Y., Wen Y.Y., Ding H.M., Shan Y.K. Improved structural stability of titanium-doped $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ during visible-light-activated photocatalytic processes // J. Mater. Sci. – 2010. – V. 45. – P. 1385-1392.
48. Huang Q., Zhang S., Cai C., Zhou B. β - and $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanoparticles synthesized via microwave-assisted method and their photocatalytic activity towards the degradation of rhodamine B // Mater. Lett. – 2011. – V. 65. – P. 988-990.
49. Hou J., Yang C., Wang Z., Zhou W., Jiao S., Zhu H. In situ synthesis of α - β phase heterojunction on Bi_2O_3 nanowires with exceptional visible-light photocatalytic performance // Appl. Catal. B: Environ. – 2013. – V. 142– 143. – P. 504-511.
50. Tang C.J. Thermal expansion behaviors of bismuth nanowires / Tang C.J., Li G.H., Dou X.C., Zhang Y.X., Li L. // J. Phys. Chem. – 2009. – V. C 113. – P. 5422-5427.

51. Chen X., Chen S., Huang W., Zheng J., Li Z. Facile preparation of Bi nanoparticles by novel cathodic dispersion of bulk bismuth electrodes // *Electrochim. Acta.* – 2009. – V. 54. – P. 7370-7373.
52. Garcia N., Kao Y. H., Strongin M. Galvanomagnetic studies of bismuth films in the quantum-size-effect region // *Phys. Rev.* – 1972. – V. 5. – P. 2029-2039.
53. Hossian M., Su M. Nanoparticle location and material-dependent dose enhancement in X-ray Radiation therapy // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116. – P. 23047-23052.
54. Wang F.D., Tang R., Yu H., Gibbons P. C., Buhro W. E. Size- and shape-controlled synthesis of bismuth nanoparticles // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 3656-3662.
55. Kelly Z. Ojebuoboh F. Producing Bismuth Trioxide and Its Application in Fire Assaying // *JOM.* – 2002. – V. 54. – P. 42-45.
56. Sahoo P.K., Panygrahy B., Sahoo S., Satpati A.K., Li D., Bahadur D. // In situ synthesis and properties of reduced grapheme oxide/Bi nanocomposites: As an electroactive material for analysis of heavy metals // *Biosens&Bioelectron.* – 2013. – V. 43. – P. 293-296.
57. Писаревский А.П., Мартыненко Л.И., Дзюбенко Н.Г. Карбоксилаты висмута // *Журн. неорган. химии.* – 1990. – Т. 35. № 6. – С. 1489-1493.
58. Анищенко Н.И., Панов Е.М., Сюткина О.П., Кочетков К.А. Триацилаты висмута // *Журн. общей химии.* – 1979. – Т. 49. № 6. – С. 1185.
59. Kallman S. Separation of bismuth from lead with ammonium formate // *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* – 1941. – V. 13. No 12. – P. 897-900.
60. Picon M. The preparation of some organic salts of bismuth and in particular a method of obtaining very dissociable // *Bull. Soc. Chim. France. Ser. 4.* – 1929. – V. 45. – P. 1056-1066.
61. Taylor P., Sunder S., Lopata V.J. Structure, spectra and stability of solid bismuth carbonates // *Can. J. Chem.* – 1984. – Vol. 62, № 12. – P. 2863-2873.

62. Походенко В. Н., Снытник Н. А., Гордиенко Е. М. О взаимодействии азотнокислого висмута с карбонатом аммония // Укр. хим. хурн. – 1979. – Т. 45, № 6. – С. 496-497.
63. Yu B., Zhu C., Gan F. Optical nonlinearity of Bi_2O_3 nanoparticles studied by Z-scan technique // J. Appl. Phys. – 1997. – V. 82. – P. 4532-4537.
64. Leontie L., Caraman M., Visinoiu A., Rusu G.I. On the optical properties of bismuth oxide thin films prepared by pulsed laser deposition // Thin Solid Films. – 2005. – V. 473. – P. 230-235.
65. Soltanzadeh N., Morsali A. Sonochemical synthesis of a new nano-structures bismuth (III) supramolecular compound: new precursor for the preparation of bismuth (III) oxide nano-rods and bismuth (III) iodide nano-wires // Ultrason. Sonochem. – 2010. – V. 17. – P. 139-144.
66. Gujar T.P., Shinde V.R., Lokhande C.D., Han S-H. Electrosynthesis of Bi_2O_3 thin films and their use in electrochemical supercapacitors // J. Pow. Sour. – 2006. – V. 161. – P. 1479-1485.
67. Tien L.C., Lai Y.C. Nucleation control and growth mechanism of pure $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanowires // Appl. Surf. Sci. – 2014. – V. 290. – P. 131-136.
68. Юхин Ю.М., Даминова Т.В., Смирнов В.И. Экологически чистый способ получения растворов солей висмута // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – Т. 7. № 6. – С. 745-749.
69. In J., Yoon I., Seo K., Park J., Choo J., Lee Y., Kim B. Polymorph-tuned synthesis of α - and $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanowires and determination of their growth direction from polarized Raman single nanowire microscopy // Chem. Eur. J. – 2011. – V. 17. – P. 1304-1309.
70. Qiu Y., Yang M.L., Fan H.B., Zuo Y.Z., Shao Y.Y., Xu Y.J., Yang X.X., Yang S.H. Phase-transitions of α - and $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanowires // Mater. Lett. – 2011. – V. 65. – P. 780-782.
71. Keski J.R. Bismuth oxide ceramics // Amer. Ceram. Soc. Bull. – 1972. – Vol. 51, № 6. – P. 527-528.

72. Kodama H. Synthesis of a new compound, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$, by thermal decomposition // *Journ. of Solid State Chem.* – 1994. – Vol. 112, № 1. – P. 27-30.
73. Yu C., Zhou W., Zhu L., Li G., Yang K., Jin R. Integrating plasmonic Au nanorods with dendritic like $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ heterostructures for superior visible-light-driven photocatalysis // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2016. – V. 184. – P. 1-11.
74. Muruganandham M., Amutha R., Lee G.-J., Hsieh S.-H., Wu J.J., Sillanpää M. Facile fabrication of tunable Bi_2O_3 self-assembly and its visible light photocatalytic activity // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116. – P. 12906-12915.
75. Monnereau O., Tortet L., Llewellyn P., Rouquerol F., Vacquier G. Synthesis of Bi_2O_3 by controlled transformation rate thermal analysis: a new route of this oxide? // *Solid State Ionics.* – 2003. – V. 157. – P. 163-169.
76. Mansour S.A.A. Thermal decomposition of anhydrous bismuth citrate // *Thermochim. Acta.* – 1994. – V. 233, № 2. – P. 257-268.
77. Srivastava A. Gunjkar V.G., Sinha A.P.B. Thermoanalytical studies of zinc citrate, bismuth citrate and calcium citrate // *Thermochim. Acta.* – 1987. – Vol. 117. – P. 201-217.
78. Zhang L., Hashimoto Y., Taishi T., Nakamura I., Ni Q.Q. Fabrication of flower-shaped Bi_2O_3 superstructure by a facile template-free process // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – V. 257. – P. 6577-6582.
79. Ma M.G., Zhu J.F., Sun R.C., Zhu Y.J. Microwave-assisted synthesis of hierarchical Bi_2O_3 spheres assembled from nanosheets with pore structure // *Mater. Lett.* – 2010. – V. 64. – P. 1524-1527.
80. Wang J., Yang X., Zhao K., Xu P., Zong L., Yu R., Wang D., Deng J., Chen J., Xing X. Precursor-induced fabrication of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ microspheres and their performance as visible-light-driven photocatalysts // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – V. 1. – P. 9069-9074.
81. Takeyama T., Takahashi N., Nakamura T., Itoh S. Bi_2O_3 rods deposited under atmospheric pressure by means of halide CVD on c-sapphire // *Solid State Comm.* – 2005. – V. 133. – P. 771-774.

82. Kim H.W., Lee W.J., Shim S.H. Study of Bi_2O_3 nanorods grown using the MOCVD technique // *Sens. Actuators B.* – 2007. – V. 126. – P. 306-310.
83. Shen X.P., Wu S.K., Zhao H., Liu Q. Synthesis of single-crystalline Bi_2O_3 nanowires by atmospheric pressure chemical vapor deposition approach // *Physica E.* – 2007. – V. 39. – P. 133-136.
84. Wu Y.C., Chaing Y.C., Huang C.Y., Wang S.F., Yang H.Y. Morphology-controllable Bi_2O_3 crystals through an aqueous precipitation method and their photocatalytic performance // *Dyes and Pigments.* – 2013. – V. 98. – P. 25-30.
85. Wu C., Shen L., Huang Q., Zhang Y.C. Hydrothermal synthesis and characterization of Bi_2O_3 nanowires // *Mater. Lett.* – 2011. – V. 65. – P. 1134-1136.
86. Chen X.Y., Sue H.H., Lee S.W. Controlled synthesis of bismuth oxo nanoscale crystals (BiOCl , $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, and $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$) by solution-phase methods // *J. Solid State Chem.* – 2007. – V. 180. – P. 2510-2516.
87. Prekajski M., Kremenović A., Babić B., Rosić M., Matović B., Radosavljević-Mihajlović A., Radović M. Room temperature synthesis of nanometric $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ // *Mater. Lett.* – 2010. – V. 64. – P. 2247-2250.
88. Fang G.L., Chen G., Wang X., Liu J.Q. Synthesis and luminescence of single crystalline Bi_2O_3 nanosheets // *Sci. China Tech. Sci.* – 2011. – V. 54. – P. 19-22.
89. Zhang L., Wang W., Yang J., Chen Z., Zhang W., Zhou L., Liu S. Sonochemical synthesis of nanocrystallite Bi_2O_3 as a visible-light-driven photocatalyst // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2006. – V. 308. – P. 105-110.
90. Cheng L., Kang Y. Selective preparation of Bi_2O_3 visible light-driven photocatalyst by dispersant and calcination // *J. Alloys and Compd.* – 2014. – V. 585. – P. 85-93.
91. Wang Y., Zhao J., Zhou B., Zhao X., Wang Z., Zhu Y. Three-dimensional hierarchical flowerlike microstructures of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ constructed of decahedrons and rods // *J. Alloys and Compd.* – 2014. – V. 592. – P. 296-300.

92. Юхин Ю. М., Лимасова Т. И., Подкопаев О. И., Данилова Л. Е. О взаимодействии основного нитрата висмута с растворами аммиака // Сиб. хим. журн. – 1992. – Вып. 2. – С. 71-76.
93. Iyyapushpam S., Nishanthi S.T., Pathinettam Padiyan D. Photocatalytic degradation of methyl orange using α - Bi_2O_3 prepared without surfactant // J. Alloys and Compd. – 2013. – V. 563. – P. 104-107.
94. Patil M.M., Deshpande V.V., Dhage S.R., Ravi V. Synthesis of bismuth oxide nanoparticles at 100°C // Mater. Lett. – 2005. – V. 59. – P. 2523-2525.
95. Романов А. Н., Шашкин Д. П., Хаула Е. В. Получение и свойства оксидов висмута BiO_2 и β - Bi_2O_3 // Журн. неорган. химии. – 2000. – Т. 45. № 4. – С. 570-574.
96. Schlesinger M., Schulze S., Hietschold M., Mehring M. Metastable β - Bi_2O_3 nanoparticles with high photocatalytic activity from polynuclear bismuth oxido clusters // Dalton Trans. – 2013. – V. 42. – P. 1047-1056.
97. Cao S., Chen C., Xie X., Zeng B., Ning X., Liu T., Chen X., Meng X., Xiao Y. Hypothermia-controlled co-precipitation route to deposit well-dispersed β - Bi_2O_3 nanospheres on polymorphic grapheme flakes // Vacuum. – 2014. – V. 102. – P. 1-4.
98. Wang P. Xu L., Ao Y., Wang C. In-situ growth of Au and β - Bi_2O_3 nanoparticles on flower-like $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$: A multi-heterojunction photocatalyst with enhanced visible light responsive photocatalytic activity // J. Colloid Interface Sci. – 2017. – V. 495. – P. 122-129.
99. Qiu Y., Liu D., Yang J., Yang S. Controlled synthesis of bismuth oxide nanowires by an oxidative metal vapor transport deposition technique // Adv. Mater. – 2006. – V. 18. – P. 2604-2608.
100. Hu H., Qiu K., Xu G. Preparation of nanometer δ - and β -bismuth trioxide by vacuum vapor-phase oxidation // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2006. – V. 16. – P. 173-177.

101. Yang B., Mo M., Hu H., Li C., Yang X., Li Q., Qian Y. A rational self-sacrificing template route to β - Bi_2O_3 nanotube arrays // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – P. 1785-1787.
102. Xiao X., Hu R., Liu C., Xing C., Qian C., Zuo X., Nan J., Wang L. Facile large-scale synthesis of β - Bi_2O_3 nanospheres as a highly efficient photocatalyst for the degradation of acetaminophen under visible light irradiation // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2013. – V. 140–141. – P. 433-443.
103. Kim H.W. Synthesis and characterization of crystalline β - Bi_2O_3 nanobelts // *Thin Solid Films.* – 2008. – V. 516. – P. 3665-3668.
104. Zhu B.L., Zhao X.Z. Study on structure and optical properties of Bi_2O_3 thin films prepared by reactive pulsed laser deposition // *Optic. Mater.* – 2006. – V. 29. – P. 192-198.
105. Yang X., Lian X., Liu S., Jiang C., Tian J., Wang G., Chen J., Wang R. Visible light photoelectrochemical properties of β - Bi_2O_3 nanoporous films: A study of the dependence on thermal treatment and film thickness // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – V. 282. – P. 538-543.
106. Gotić M., Popović S., Musić S. Influence of synthesis procedure on the morphology of bismuth oxide particles // *Mater. Lett.* – 2007. – V. 61. – P. 709-714.
107. Xiaohong W., Wei Q., Weidong H. Thin bismuth oxide films prepared through the sol–gel method as photocatalyst // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2007. – V. 261. – P. 167-171.
108. Оленин А. Ю. Получение, динамика структуры и объема и поверхности металлических наночастиц в конденсированных средах / А. Ю. Оленин, Г. В. Лисичкин. // *Успехи химии.* – 2011. – Т. 80. № 7. – С. 635-662.
109. López-Salinas F.I., Martínez-Castañón G.A., Martínez-Mendoza J.R., Ruiz F. Synthesis and characterization of nanostructured powders of Bi_2O_3 , BiOCl and Bi // *Mater. Lett.* – 2010. – V. 64. – P. 1555-1558.

110. Piankova L.A., Malakhova N.A., Stozhko N.Yu., Brainina Kh.Z., Murzakaev A.M., Timoshenkova O.R. Bismuth nanoparticles in adsorptive stripping voltammetry of nickel // *Electrochem. Comm.* – 2011. – V. 13. – P. 981-984.
111. Xia F., Xu X., Li X., Zhang L., Zhang L., Wang W., Liu Y., Gao J. Preparation of bismuth nanoparticles in aqueous solution and its catalytic performance for the reduction of 4-nitrophenol // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2014. – V. 53. – P. 10576-10582.
112. Foos E.E., Stroud R.M., Berry A.D., Snow A.W., Armistead J.P. Synthesis of nanocrystalline bismuth in reverse micelles // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 7114-7115.
113. Ma D., Zhao J., Chu R., Yang S., Zhao Y., Hao X., Li L., Zhang L., Lu Y., Yu C. Novel synthesis and characterization of bismuth nano/microcrystals with sodium hypophosphite as reductant // *Adv. Powder Tech.* – 2013. – V. 24. – P. 79-85.
114. Brown A. L., Goforth A. M. pH-dependent synthesis and stability of aqueous, elemental bismuth glyconanoparticle colloids: potentially biocompatible X-ray contrast agents // *Chem. Mater.* – 2012. – Vol. 24. – P. 1599-1605.
115. Ma D., Zhao J., Zhao Y., Hao X., Lu Y. An easy synthesis of 1D bismuth nanostructures in acidic solution and their photocatalytic degradation of rhodamine B // *Chem. Eng. J.* – 2012. – V. 209. – P. 273-279.
116. Ma D., Zhao J., Li Y., Su X., Hou S., Zhao Y., Hao X., Li L. Organic molecule directed synthesis of bismuth nanostructures with varied shapes in aqueous solution and their optical characterization // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2010. – V. 368. – P. 105-111.
117. Li Y., Wang J., Deng Z., Wu Y., Sun X., Yu D., Yang P. Bismuth nanotubes: a rational low-temperature synthetic route // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – P. 9904-9905.
118. Balan L., Schneider R., Billaud D., Fort Y., Ghanbaja J. A new synthesis of ultrafine nanometre-sized bismuth particles // *Nanotech.* – 2004. – V. 15. – P. 940-944.

119. Yang B.J., Li C., Hu M.H., Yang X.G., Li Q.W., Qian Y.T. A room-temperature route to bismuth nanotube arrays // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2003. – P. 3699-3702.
120. Wang Y., Zhao J., Zhao X., Tang L., Li Y., Wang Z. A facile water-based process for preparation of stabilized Bi nanoparticles // *Mater. Res. Bull.* – 2009. – V. 44. – P. 220-223.
121. Wang F.D., Buhro W.E. An easy shortcut synthesis of size-controlled bismuth nanoparticles and their use in the SLS growth of high-quality colloidal cadmium selenide quantum wires // *Small.* – 2010. – V. 6. – P. 573-581.
122. Yarema M., Kovalenko M.V., Hesser G., Talapin D.V., Heiss W. Highly monodisperse bismuth nanoparticles and their three-dimensional superlattices // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. – V. 132. – P. 15158-15159.
123. Fang J., Stokes K. L., Zhou W. L., Wang W., Lina J. Self-assembled bismuth nanocrystallites // *Chem. Commun.* – 2001. – P. 1872-1873.
124. Zou C.D., Gao Y.L., Yang B., Zhai Q.J. Melting and undercooling of bismuth nanocrystals by solvothermal synthesis // *Physica B.* – 2009. – V. 404. – P. 4045-4050.
125. Liu X.Y., Zeng J.H., Zhang S.Y., Zheng R.B., Liu X.M., Qian Y.T. Novel bismuth nanotube arrays synthesized by solvothermal method // *Chemical Phys. Lett.* – 2003. – V. 374. – P. 348-352.
126. Wang J., Wang X., Peng Q., Li Y. Synthesis and characterization of bismuth single-crystalline nanowires and nanospheres // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. – P. 7552-7556.
127. Li J., Fan H., Chen J., Liu L. Synthesis and characterization of poly(vinyl pyrrolidone)-capped bismuth nanospheres // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2009. – V. 340. – P. 66-69.
128. Wu J., Qin F., Lu Z., Yang H.J., Chen R. Solvothermal synthesis of uniform bismuth nanospheres using poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a reducing agent // *Nanoscale Res. Lett.* – 2011. – V. 6. – P. 66-73.

129. Cheng G., Wu J., Xiao F., Yu H., Lu Z., Yu X., Chen R. Synthesis of bismuth micro- and nanospheres by a simple refluxing method // *Mater. Lett.* – 2009. – V. 63. – P. 2239-2242.
130. Gao Y., Niu H., Zeng C., Chen Q. Preparation and characterization of single-crystalline bismuth nanowires by a low-temperature solvothermal process // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 367. – P. 141-144.
131. Zhao Y., Zhang, Z. Dang H. A simple way to prepare bismuth nanoparticles // *Mater. Lett.* – 2004. – V. 58. – P. 790-793.
132. Zhou B., Ren T., Jhu J.-J. A rapid preparation of bismuth nanowires via a microwave-assisted polyol method // *Int. J. of Modern Phys. B.* – 2005. – V. 19. – P. 2829-2834.
133. Wu J., Yang H., Li H., Lu Z., Yu X., Chen R. Microwave synthesis of bismuth nanospheres using bismuth citrate as a precursor // *J. Alloys Compd.* – 2010. – V. 498. – P. L8-L11.
134. Mayorga-Martinez C.C., Cadevall M., Guix M. Ros J., Mercoçi A. Bismuth nanoparticles for phenolic compounds biosensing application // *Biosens. and Bioelectronics.* – 2013. – V. 40. Iss. 1. – P. 57-62.
135. Hwang G. H., Han W. K., Kim S. J., Hong S. J., Park J. S., Park H. J., Kang S. G. An electrochemical preparation of bismuth nanoparticles by reduction of bismuth oxide nanoparticles and their application as an environmental sensor // *J. of Ceramic Process. Res.* – 2009. – V. 10, No. 2. – P. 190-194.
136. Jiang N., Su D., Spence J. C.H., Zhou S., Qiu J. Volume plasmon of bismuth nanoparticles // *Solid State Comm.* – 2009. – V. 149. – P. 111-114.
137. Suchkova G.A., Kuznetsova K.V., Bokhonov B.B., Yukhin Yu.M. Mechanochemical transformations of bismuth and its compounds // V Int. Conf. on Mechanochemistry and Mechanical Alloying «INCOME-2006», 3-6 July 2006, Novosibirsk, Russia, p. 137.
138. Сучкова Г.А., Кузнецова К.В., Бохонов Б.Б., Юхин Ю.М. Влияние предварительной механической обработки на окисление висмута // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2007. – Т.15. – С. 815-818.

139. Мищенко К.В., Юхин Ю.М. Окисление висмута в процессе механохимической активации // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т. 24. – С. 49-55.
140. Юхин Ю.М., Мищенко К. В., Даминов А.С. Получение растворов солей висмута с предварительным его окислением // Теорет. осн. хим. технол. – 2017. – Т. 51, № 4. – С. 470-477.
141. Mishchenko K.V., Yukhin Y.M. Use of mechanical activation to produce bismuth solutions // Book of abstracts V International conference «Fundamental bases of mechanochemical technologies». 25-28 June 2018, Novosibirsk, Russia, P. 109.
142. Констанчук И.Г., Иванов Е.Ю., Болдырев В.В. Влияние механического сплавления магния с неорганическими солями на его реакционную способность по отношению к водороду // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13, № 2. – С. 243-247.
143. Сучкова Г.А., Кузнецова К.В. Синтез и термические превращения формиатов висмута // Материалы VII межрегион. научн.-практ. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов, посвященной 50-летию Якутского государственного университета им. М.К. Аммосова, март 2006, Нерюнгри, Россия, с. 263-265.
144. Юхин Ю.М., Логутенко О.А., Афонина Л.И., Мищенко К.В. Переработка висмутсодержащего сырья с получением соединений // Сб. трудов Девятой Междунар. научн.-практ. конф. «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», 22-23 апреля, 2010, Санкт-Петербург, Россия, Т. 3, с. 372-379.
145. Кузнецова К.В. Синтез и термические превращения формиатов висмута // XLV Междунар. научн. студ. конф. «Студент и научно-технический прогресс», 10-12 апреля 2007, Новосибирск, с. 29.
146. Юхин Ю.М., Логутенко О.А., Тимакова Е.В., Найдено Е.С., Афонина Л.И., Мищенко К.В. Исследование состава комплексных соединений карбоксилатов висмута (III) методом ИК-спектроскопии // Тезисы докл. VIII Междунар. конф. «Спектроскопия координационных соединений», 19-23 сентября, 2011, Туапсе, Россия, с. 35-37.

147. Naydenko E., Yukhin Yu., Logutenko O., Mishchenko K., Udalova T., Afonina L. Bismuth Compounds Containing Organic Ligands for Medicine // The Scientific Conference «Current Topics in Organic Chemistry», 6-9 June 2011, Novosibirsk, p. 72.
148. Даминов А.С., Мищенко К.В., Найденко Е.С., Афонина Л.И., Юхин Ю.М. Переработка азотнокислых растворов висмута с получением соединений высокой чистоты // Тезисы докл. V Междунар. Конф.-школе по хим. технол. ХТ'16, 16-20 мая 2016, Волгоград, Россия с. 102-104.
149. Юхин Ю.М., Афонина Л.И., Коледова Е.С., Даминов А.С., Мищенко К.В., Тимакова Е.В., Логутенко О.А. Реакции твердое–раствор в синтезе соединений висмута высокой чистоты // Тезисы докл. III Всерос. конф. с междунар. участием «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам», 1-5 октября 2019, Новосибирск, Россия, с. 44.
150. Мищенко К.В., Юхин Ю.М., Тимакова Е.В., Герасимов К.Б. Получение формиатов висмута (III) взаимодействием оксонитрата с растворами муравьиной кислоты // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. – Т. 25. – С. 421-427.
151. Юхин Ю.М., Коледова Е.С., Даминов А.С., Мищенко К.В., Афонина Л.И., Тимакова Е.В., Логутенко О.А. Реакции твердое – раствор в синтезе соединений висмута высокой чистоты // Химия в интересах устойчивого развития. – 2020. – Т. 28, № 1. – С. 98-106.
152. Юхин Ю.М., Барышников Н. В., Афонина Л. И., Темурджанов Х. Т., Кабзанов А.М., Файезов Г. Ф. Получение оксида висмута по гидролитической технологии // Цв. Металлы. 1989. №. 12. С. 37-41.
153. Юхин Ю.М., Барышников Н. В., Афонина Л. И., Татаринцева М. И. Очистка висмута при гидролизе азотнокислых растворов // Журн. прикл. химии. – 1990. – Т 63, № 1. – С. 14-18.
154. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

155. Ayala A.P., Henriques Neto J.M., Paschoal C.W.A., Guedes I., Sasaki J.M., Freire P.T.C., Melo F.E.A., Mendes Filho J., Leyva A.G., Polla G., Vega D., Perazzo P.K. Vibrational spectra of $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{HCOO})_6$ crystals // Journal of Raman Spectroscopy. – 2000. – V. 31. – P. 491-495.
156. G. Socrates. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd Edition. Willey, – 2004. 366 p.
157. Сучкова Г.А., Кузнецова К.В., Лопатин И.О., Юхин Ю.М. Синтез и термические превращения формиатов и стеаратов свинца и висмута // Материалы междунар. научн. конф. «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий», 11-16 сентября 2006, Томск, Россия, с. 177-179.
158. Мищенко К.В., Юхин Ю.М. Получение формиатов висмута // Сборник статей XI Междунар. научн.-практ. конф. «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности», 27-29 апреля 2011, Санкт-Петербург, Россия, Т. 2, с. 152-153.
159. Мищенко К.В., Юхин Ю.М., Ворсина И.А. Взаимодействие оксида висмута (III) с растворами муравьиной кислоты // Журнал неорганической химии. – 2012. – Т. 57, № 4. – С. 628-632.
160. Мищенко К.В., Герасимов К.Б., Юхин Ю.М. Синтез и термические превращения формиатов и оксокарбоната висмута // Материалы V Междунар. Росс.-Казахстан. научн.-практ. конф. «Химические технологии функциональных материалов», 6-18 мая 2019, Новосибирск, Россия, с. 337.
161. Кузнецова К.В. Синтез наноразмерных частиц висмута и его оксидов из формиатов // VIII Всеросс. научн.-практ. конф. студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», 14-15 мая 2007, Томск, Россия, с. 49-50.
162. Кузнецова К.В., Михайлов К.Ю., Юхин Ю.М. Термические превращения формиатов висмута // II Всеросс. конф. по наноматериалам «НАНО 2007», 13-16 марта 2007, Новосибирск, Россия, с. 183.

163. Мищенко К.В. Получение металлического висмута и его оксидов наноразмерного диапазона // Сб. трудов XVII Междунар. научн.-практ. конф. студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии», 18-22 апреля 2011, Томск, Россия, Т. 2. с. 195-196.
164. Юхин Ю.М., Логутенко О.А., Мищенко К.В., Афонина Л.И. Получение висмута оксида нанодисперсного диапазона и керамических материалов на его основе // Тезисы докл. III Междунар. научн.-практ. конф. и спец. выставки «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение», 14-16 сентября 2011, Новосибирск, Т. 2. с. 145-146.
165. Мищенко К. В., Юхин Ю. М. Синтез микро- и наноразмерных порошков металлического висмута из его соединений // Сборник тезисов VIII Всеросс. конф. с междунар. участием мол. уч. по химии «Менделеев 2014», 1-4 апреля 2014, Санкт-Петербург, Россия, Т. 1, с. 148-149.
166. Mishchenko K.V., Avdeeva D.K., Yukhin Y.M., Titkov A.I., Logutenko O.A. Preparation of electroconductive aluminum-silicon oxide ceramic sensors modified with silver and bismuth nanoparticles // 2nd International Young Scientists School «Nanostructured materials», 10-11 May 2016, Tomsk, Russia, P. 53.
167. Мищенко К.В., Герасимов К.Б., Юхин Ю.М. Термическое разложение карбоксилатов висмута с получением β - Bi_2O_3 // Тезисы докладов III Всерос. конф. с междунар. участием «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам», 1-5 октября 2019, Новосибирск, Россия, с. 46.
168. Mishchenko K.V., Gerasimov K.B., Yukhin Y.M. Thermal decomposition of some bismuth oxocarboxylates with formation of β - Bi_2O_3 // Mater. Today: Proceedings. – 2020. – V. 25, Iss. P3. – P. 391-394.
169. Mishchenko K.V., Avdeeva D.K., Yukhin Y.M., Titkov A.I., Logutenko O.A. Preparation of electroconductive aluminum-silicon oxide ceramic sensors modified with silver and bismuth nanoparticles // European Journal of Nanomedicine. – 2016. – V. 8. Iss. 4. – P. 195-202.
170. Болдырев В.В. Топохимия термического разложения твердых веществ // Успехи химии. – 1973. – Т.42, вып.7. – С. 1161-1183.

171. Браун М. Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел / Пер. с англ. под ред. В.В. Болдырева – М.: Мир, 1983. – 359 с.
172. Мищенко К.В., Юхин Ю. М. Синтез карбоната висмута (III) для медицины // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – Т. 21. – С. 513-517.
173. Юхин Ю.М., Мищенко К.В., Даминов А.С. Висмут, его соединения в промышленности и медицине // Тезисы докл. VIII Междунар. научн.-практ. конф. «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине», 1-3 июня 2016, Томск, Россия. с. 141-142.
174. Мищенко К.В., Герасимов К.Б., Юхин Ю.М. Синтез и термические превращения основного карбоната висмута // Материалы III междунар. Рос.-Казахстан. научн.-практ. конф. «Химические технологии функциональных материалов», 27-29 апреля 2017, Новосибирск, Россия, 2017. с. 253-256.
175. Юхин Ю.М., Найденов Е.С., Даминов А.С., Мищенко К.В., Тимакова Е.В., Афонина Л.И., Логутенко О.А. Получение соединений висмута для техники и медицины // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. Т. 26, № 3. – С. 345-351.
176. Фармакопея США. Национальный формуляр – The United States pharmacopeia: USP 40. The national formulary: NF 35, [сборник стандартов], 2017.
177. Guo C.F., Zhang J.M., Tian Y., Liu Q. A general strategy to superstructured networks and nested self-similar networks of bismuth compounds // ACS Nano. – 2012. – V. 6. – P. 8746-8752.
178. Юхин Ю.М., Бохонов Б.Б., Мищенко К.В., Толочко Б.П. Получение наноразмерных частиц висмута и его сплавов // Тезисы докл. XXIV Конф. «Современная химическая физика», 20 сентября – 1 октября 2012, Туапсе, Россия, с. 60.
179. Юхин Ю.М., Ляхов Н.З., Мищенко К.В., Кулмухамедов Г.К. Экстракционно-полиольный метод получения нанопорошков металлов и их сплавов // Тезисы докл. XXV Конф. «Современная химическая физика», 20 сентября – 1 октября 2013, Туапсе, Россия, с. 50.

180. Юхин Ю.М., Кулмухамедов Г.К., Мищенко К.В. Применение процессов экстракции в синтезе наноразмерных порошков висмута и серебра // Материалы II Росс. Конф. с междунар. уч. «Новые подходы в химической технологии минерального сырья», 03-06 июня 2013, Санкт-Петербург, Россия, Ч. 2. с. 190-192.
181. Ляхов Н.З., Юхин Ю.М., Тухтаев Р.К., Мищенко К.В., Титков А.И., Логутенко О.А. Получение металлических нанопорошков восстановлением органических жидкостей // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – Т. 22, № 4. – С. 409-416.
182. Goia C., Matijević E., Goia D.V. Preparation of colloidal bismuth particles in polyols // J. Mater. Res. – 2005. – V. 20. – P. 1507-1514.
183. Jiang X., Wang Y., Herricks T., Xia Y. Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires // Mater. Chem. 2004, – V. 14. – P. 695-703.
184. Derrouiche S., Loebick C.Z., Pfefferle L. Optimization of routes for the synthesis of bismuth nanotubes: implications for nanostructure form and selectivity // J. Phys. Chem. – 2010. – V. 114. – P. 3431-3440.
185. Skrabalak S.E., Wiley B.J., Kim M.H., Formo E., Xia Y. On the polyol synthesis of silver nanostructures: glycolaldehyde as a reducing agent // Nano Lett. – 2008. – V. 8. – P. 2077-2081.
186. Панфилова Е.В., Хлебцов Б.Н., Буров А.М., Хлебцов Н.Г. Исследование параметров реакции полиольного синтеза, контролирующих высокий выход серебряных нанокубиков // Коллоидный журнал. 2012. – Т. 74, № 1. – С. 104-114.
187. Zevaco T., Postel M. Bismuth (III) complexes from glycol and α -hydroxycarboxylic acids // Synth. React. Inorg. Met.-org. Chem. – 1992. – V. 22(2-3). – P. 289-297.
188. Cloutt B.A., Sagatys D.S., Smith G., Bott R.C. The preparation and crystal structure of a unique bismuth complex with ethylene glycol: the tris[ethane-1,2-diolato(2-)]dibismuth(III)polymer hydrate // Aust. J. Chem., – 1997. – V. 50. – P. 947-950.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ИХТТМ СО РАН
Д.х.н.  Немудрый А.П.
«25» октября 2019 г. 

«УТВЕРЖДАЮ»
Генеральный директор
ООО «Завод редких металлов»
Даминов А.С.
«25» октября 2019 г. 

АКТ о промышленных испытаниях технологии висмута оксокарбоната и его оксида

Настоящий акт составлен в том, что в III квартале 2019 года на ООО «Завод редких металлов» (Новосибирская обл., р.п. Кольцово) проведены промышленные испытания технологии получения висмута оксокарбоната и его оксида, разработанного сотрудниками ИХТТМ СО РАН Юхиным Ю.М., Мищенко К.В. и ООО «Завод редких металлов» Даминовым А.С.

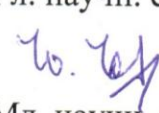
Разработанная технология основана на очистке висмута от примесных металлов осаждением из азотнокислых растворов при температуре 60°C в виде оксогидроксонитрата состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ с последующим его переводом в оксокарбонат состава $(BiO)_2CO_3$ обработкой раствором карбоната аммония при pH не менее 8 и температуре $(22 \pm 2)^\circ C$. Прокаливанием данного оксокарбоната при температуре $(400 \pm 20)^\circ C$ в течение 5 ч получен мелкокристаллический оксид висмута.

В результате проведенных испытаний получен висмут оксокарбонат фармакопейной чистоты с удельной поверхностью 7,7 м²/г и насыпной плотностью 0,51 г/см³ отвечающий требованиям USP-40, а также оксид висмута квалификации «хч» с удельной поверхностью 4,40 м²/г и насыпной плотностью 0,85 г/см³.

Разработанные технологии висмута оксокарбоната и его оксида рекомендованы к внедрению на ООО «Завод редких металлов».

От ИХТТМ СО РАН

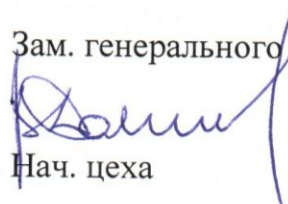
Гл. научн. сотр., д.х.н.

 Ю.М. Юхин
Мл. научн. сотр.

 К.В. Мищенко

От ООО «Завод редких металлов»

Зам. генерального директора

 В.С. Даминов
Нач. цеха

 Чудинов А.В.