

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: **Юхин Юрий Михайлович**, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ФГБУН Института химии твердого тела и механохимии СО РАН

Официальные оппоненты: **Булавченко Александр Иванович**, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

Флейтглих Исаак Юрьевич, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, г. Бийск

Защита состоится «16» сентября 2020 г. в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 при Институте химии твёрдого тела и механохимии СО РАН по адресу: 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН: <http://www.solid.nsc.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



Т.П. Шахтшнейдер

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Соединения висмута, а также материалы на их основе, вызывают в современном материаловедении большой интерес, что обусловлено многофункциональностью их свойств. Преимуществом применения висмута является стабильность полученных материалов во времени и нетоксичность его соединений. Материалы на основе соединений висмута используются в медицине, электронике, катализе, фотонике, газовых сенсорах, твердопливных оксидных элементах и др. 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 доступных способов синтеза высокочистых соединений висмута как осаждением из висмутсодержащих растворов, так и по реакции твердое – раствор или термическим разложением.

В настоящее время усилия исследователей акцентированы на получении перспективных материалов с контролируемой морфологией частиц ввиду сильного её влияния на их физико-химические свойства. Методика использования неорганических солей в качестве прекурсоров для получения оксидов металлов была разработана еще в 1980-е годы и успешно использована для синтеза нанокристаллических порошков оксидов металлов с помощью метода термического разложения простых солей или соединений прекурсоров. Во время разложения в таких солях происходят как химические, так и физические превращения, например, мезоморфные переходы, перестройка структуры, плавление или другие превращения. В настоящее время все большее внимание уделяется материалам, содержащим висмут или оксиды висмута в наноразмерном состоянии. Реакции термического разложения солей висмута в различных средах позволяют получать частицы металла и/или оксида наноразмерного диапазона с сохранением морфологии предшественника. Недостаток 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. Поэтому использование в качестве прекурсоров для получения мелкокристаллических порошков металла и его оксида формиатов и карбоната висмута, которые имеют низкие температуры разложения, является актуальным.

Степень разработанности темы. Стандартным подходом к получению соединений висмута является осаждение из нитратных растворов при добавлении щелочных реагентов, карбоновых кислот или их солей. Отсутствие сведений о чистоте получаемых продуктов ставит под вопрос их дальнейшее использование в качестве фармацевтических препаратов или прекурсоров для получения оксидов висмута. Необходимо также отметить, что отсутствие

систематических исследований по влиянию концентрации реагентов на степень осаждения и состав продуктов реакции также ограничивает их применение.

В литературе описано получение мелкокристаллических α - и β -оксидов висмута методом термического разложения органических и неорганических прекурсоров. Преимуществом использования $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ перед BiONO_3 является отсутствие при разложении выделения оксидов азота. В отличие от $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ процесс термолиза висмутсодержащих солей с органическими анионами более сложный и многостадийный, однако позволяет использовать относительно невысокие температуры прокаливания ($270\text{--}400^\circ\text{C}$). Отрывочный характер носят сведения о составах продуктов, их морфологических и фазовых превращениях при термическом разложении формиатов в различных атмосферах. Как показывает обзор литературных данных, для синтеза наночастиц Bi в жидких средах наиболее часто используют $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ реже BiCl_3 , а из органических солей только $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ и $\text{Bi}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2$.

Целью настоящей работы является разработка способов синтеза формиатов, оксокарбоната, оксидов и металлического висмута высокой чистоты с использованием процессов осаждения из растворов минеральных кислот, реакции твердое – 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 твердого оксогидроксонитрата или оксида висмута с растворами муравьиной кислоты;
2. Определение оптимальных условий синтеза оксокарбоната висмута осаждением из растворов азотной кислоты, а также по реакции взаимодействия твердый 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 твердых и газообразных продуктов, температурных интервалов превращений, химической стадийности реакции;
5. Получение металлического висмута путем восстановления формиатов в инертной атмосфере, а также в жидких средах;

Научная новизна. 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 удельной поверхности, 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 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 оксигидроксонитрата 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 результатов

По материалам диссертации опубликованы 38 печатных работ, в том числе 13 статей в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК, системы цитирования Web of Science и Scopus, 1 глава в монографии, а также 24 тезиса докладов на российских и международных конференциях. Основные результаты диссертационной работы были представлены на 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 конференция «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” FВМТ-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, синтез 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.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, вывода и списка цитируемой литературы. Материал диссертации изложен на 134 страницах, включая 6 таблиц, 53 рисунков, 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении дается обоснование актуальности диссертационной работы, мотивируется выбор объектов исследования, формулируются основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен анализ литературных данных по получению, свойствам и применению металлического висмута, его оксидов, основного карбоната и формиатов висмута. Особое внимание уделено современным способам получения наноразмерных частиц металлического висмута и его соединений, а также процессам получения и термического превращения оксокарбоната и формиатов висмута.

Анализ литературных данных показывает, что в последнее время усилия ученых сосредоточены на синтезе наноразмерных частиц порошков металлического висмута и его соединений. В известных способах используются сложные по составу реагенты или прекурсоры и специальное оборудование, что усложняет их практическую реализацию. В заключительной части главы на основании литературных источников определена цель исследования и намечены основные этапы выполнения работы.

Во второй главе приведены характеристики используемых реагентов, описаны условия проведения механической активации смеси металлического висмута с неорганическими солями, осаждения висмута из растворов и условия взаимодействия порошков оксида и оксогидроксонитратов висмута с растворами муравьиной кислоты или карбоната аммония.

Для идентификации продуктов реакций и выявления фазовых и структурных превращений применяли комплекс физико-химических методов исследования. Концентрацию висмута в растворе и его содержание в твердых продуктах реакции определяли титрованием растворами комплексона III с использованием в качестве индикатора ксиленолового оранжевого, а микроколичества определяли фотоколориметрическим методом с использованием йодида калия. Содержание углерода и водорода в синтезированных образцах определяли в НИОХ СО РАН модифицированным методом Прегля с гравиметрическим окончанием анализа. Металлический висмут и продукты окисления предварительно растворяли в азотной кислоте с концентрацией 7 моль/л. Для механической обработки использовали планетарную мельницу АГО-2 (мельющие тела – стальные шары диаметром 6 мм, загрузка 75 г, 40 г, 5–30 мин). Нарработку опытной партии продукта

осуществляли с использованием планетарной мельницы АГО-3: объем барабана 1,8 л, вес шаров 2 кг, диаметр 8 мм, масса обрабатываемой смеси 300 г, время обработки 15 мин. ИК-спектры поглощения записывали на фурье-спектрометре Irfalum FT 801, Specord IR-75 и Bruker Vector 22. Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных образцов и продуктов реакций проводили на дифрактометре ДРОН-3 и Bruker D8 Advance с использованием CuK_α -излучения. Идентификацию образцов проводили с помощью базы данных PDF-4+ (2011). *In situ* нагрев производился в высокотемпературной камере НТК1200N на воздухе и в вакууме ($P=1 \cdot 10^{-3}$ Па) со скоростью 12 °С/мин и времени выдержки 10 мин. Количественный анализ фаз проводили путем моделирования профиля методом Ритвельда в программе Topas 4.2 (Bruker AXS, Германия). Термический анализ (ТА) проводили на дериватографе фирмы MOM (Венгрия) в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 °/мин. Газообразные продукты определяли на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH GmbH, Германия), сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром QMS403 C Aeolos в атмосфере Ar и Ar/O_2 (80/20%). Изображения продуктов получали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi TM 1000. Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) проводили на растровом электронном микроскопе JSMT-20 и JEM-2010. Гранулометрический состав порошков определяли на лазерном анализаторе размеров частиц Микросайзер 201А (ООО "ВА Инсталл", Россия). Удельную поверхность измеряли стандартным методом БЭТ по десорбции азота при 77К.

В третьей главе представлены результаты исследования процесса окисления порошков металлического висмута в смеси с его оксидом, а также карбонатами натрия или аммония с использованием механической активации. Выбраны условия синтеза формиатов висмута осаждением из хлорно- и азотнокислых растворов, а также по реакции твердое–раствор. Изучен состав продуктов и их морфология, в т.ч. после разложения на воздухе и в вакууме, в атмосфере Ar, Ar/O_2 .

Состав осаждаемых из растворов соединений висмута исследовали при их осаждении из хлорнокислых растворов, поскольку при разбавлении растворов перхлората висмута водой, в отличие от других висмутсодержащих растворов, не образуются осадки основных солей висмута. Это позволяет избежать загрязнения продуктов осаждения анионами минеральных кислот. В работе также исследовали процесс осаждения соединений висмута из нитратных растворов, которые обычно используются в промышленности при получении соединений висмута.

В первом разделе изложены результаты применения процесса механической активации для окисления $\text{Vi}_{\text{мет}}$. Известно [1], что добавление при механохимической активации металлов неорганических солей позволяет

осуществлять их эффективное измельчение и модифицировать поверхность, что может быть использовано в процессе окисления висмута. Проведенные исследования по измельчению висмута в мельнице АГО-2 свидетельствуют, что получаемые порошки $\text{Vi}_{\text{мет}}$ представляют собой частицы неправильной формы, размер которых составляет 5–30 мкм. Из сравнения дифрактограмм (рис. 1, кривая 1) исходной смеси $\text{Vi}_{\text{мет}}$ и $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (20%), а также образцов, подвергнутых механической обработке следует, что с увеличением времени интенсивность рефлексов, соответствующих $\text{Vi}_{\text{мет}}$, уменьшается, а $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ – возрастает (рис. 1, кривая 2). При этом следует отметить, что доля вводимого для диспергирования $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ может быть снижена до 5%.

Сравнение данных ТА порошков, полученных в результате добавления в расплав $\text{Vi}_{\text{мет}}$ его оксида, а также образцов, подвергнутых предварительной механической обработке, свидетельствует, что, если в первом случае процесс окисления висмута начинается при $T=350^\circ\text{C}$ (рис. 2а), то во втором – при 200°C . В случае увеличения времени механической обработки с 5 до 30 мин по данным ТГ степень превращения Vi в оксид возрастает с 13 до 63% за счет частичного окисления $\text{Vi}_{\text{мет}}$ (рис. 2б, в). Полный перевод висмута в оксид осуществлен при $T=300^\circ\text{C}$ и времени прокаливания 12 ч (рис. 1, кривая 3), а также при прокаливании смеси при $T=400^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

При механической активации $\text{Vi}_{\text{мет}}$ с неорганическими солями (20%), продукты перед окислением предварительно промывали от данных солей дистиллированной водой. При активации $\text{Vi}_{\text{мет}}$ с NaNO_3 в течение 10 мин полученный продукт представляет собой смесь $\text{Vi}_{\text{мет}}$ и $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, т.е. окисление металла начинается в процессе механической обработки (рис. 1, кривая 4). При активации смеси $\text{Vi}_{\text{мет}}$ и Na_2CO_3 (рис. 1, кривая 5) на рентгенограмме наряду с рефлексами $\text{Vi}_{\text{мет}}$ появляются дополнительные рефлексы, соответствующие $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и оксогидрокарбонату висмута состава $(\text{BiO})_4\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (ICDD 38-579). Термическая обработка смеси при $T=400^\circ\text{C}$ в течение 2 ч позволяет полностью перевести продукт в $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и его рентгенограмма идентична кривой 3

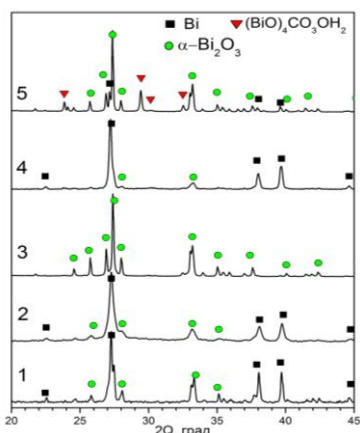


Рис. 1. Дифрактограммы смеси (1) $\text{Vi}_{\text{мет}}$ и $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (20%) и продуктов ее механической обработки в течение 30 мин (2), прокаленных при $T=300^\circ\text{C}$ 12 ч (3); смеси $\text{Vi}_{\text{мет}}$ с NaNO_3 (4) или Na_2CO_3 (5)

рисунка 1. Полученный оксид представляет собой агрегаты размером порядка 3–20 мкм, состоящие из субмикронных частиц с $S_{уд}=0,29 \text{ м}^2/\text{г}$. В случае механической активации смеси $\text{Vi}_{мет}$ и NaCl (20 %) доля $\alpha\text{-Vi}_2\text{O}_3$ в смеси растёт и при времени активации 5 и 30 мин составляет 5 и 60% соответственно. Дальнейший термолиз смеси при 350°C в течение 2 ч позволяет получать смесь из $\alpha\text{-Vi}_2\text{O}_3$ и оксохлорида висмута состава $\text{Vi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ ($S_{уд}=5,87 \text{ м}^2/\text{г}$), которая может быть использована для получения солянокислых растворов висмута.

В результате механической активации смеси $\text{Vi}_{мет}$ и $\alpha\text{-Vi}_2\text{O}_3$ (10%) в течение 15 мин с последующим прокаливанием при $T=400^\circ\text{C}$ в течение 1 ч получен $\alpha\text{-Vi}_2\text{O}_3$. Растворением данного оксида в хлорной или азотной кислоте с концентрацией 7 моль/л получены растворы, содержащие 1100 и 420 г/л висмута соответственно, которые использовались для осаждения формиатов и оксокарбоната висмута.

Во втором, третьем и четвертом разделах описаны методики получения формиатов висмута, перечислены условия проведения экспериментов и используемые физико-химические методы анализа.

Проведенные исследования по осаждению формиатов висмута при температуре $(25\pm 1)^\circ\text{C}$ и $(60\pm 3)^\circ\text{C}$ из хлорнокислых растворов добавлением к ним растворов HCOOH или HCOONa свидетельствуют, что степень осаждения (R) возрастает с увеличением концентрации формиат-ионов. При добавлении раствора HCOOH к висмутсодержащему перхлоратному раствору при молярном соотношении формиат-ионов к висмуту (n) равном 1 осадков не образуется, поскольку висмут находится в растворе в виде устойчивого полиядерного комплекса $[\text{Vi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$. С увеличением n до 11 при температуре 25°C и 60°C R возрастает до значений 88,7 и 38,1 масс.% соответственно. При соотношении $n \leq 9$, как свидетельствуют данные РФА, висмут осаждается в виде оксоформиата состава $(\text{ViO})\text{HCOO}$, а с увеличением n до 9 и выше он осаждается в виде среднего формиата состава $\text{Vi}(\text{HCOO})_3$. В случае добавления раствора HCOONa при $n=0,96$ и температуре 25°C и 60°C R

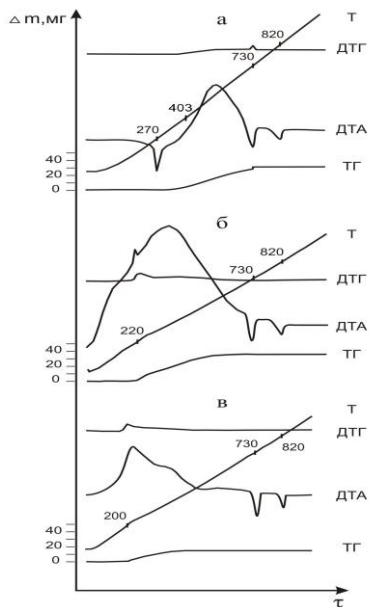
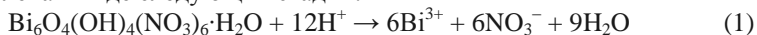


Рис. 2. Термограммы смеси $\text{Vi}_{мет}$ и $\alpha\text{-Vi}_2\text{O}_3$ (30%) (а), а также продуктов её механической обработки в течение 15 (б) и 30 мин (в)

составляет 95,1 и 78,8 масс.% соответственно. С увеличением n до 10,7 в обоих случаях R составляет 99,9%, при этом висмут осаждается только в виде $(\text{BiO})\text{HCOO}$.

Из азотнокислых растворов висмут осаждается в виде $(\text{BiO})\text{HCOO}$ при $n=5,4-10,8$ и концентрации ионов водорода в системе 0,25–0,75 моль/л, при этом R составляет 98,4–99,4 %. Повышение концентрации ионов водорода в системе, а также уменьшение n , приводит к осаждению висмута в виде оксогидроксонитратов состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при температуре процесса 25°C или $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при температуре 60°C. Проведенные исследования по осаждению $(\text{BiO})\text{HCOO}$ из азотнокислых растворов производства соединений висмута (исходное сырье – висмут марки Вил с содержанием свинца 1,22%) свидетельствуют, что при осаждении висмута при n равном 5,4, концентрации ионов водорода 0,73 моль/л и температуре процесса 25°C с последующей двукратной промывкой осадка водой (25°C) содержание свинца в $(\text{BiO})\text{HCOO}$ составляет $1,28 \cdot 10^{-2}$ %, а в случае проведения процесса при температуре 60°C – $4,87 \cdot 10^{-3}$ %.

Известно, что осаждение висмута из нитратных растворов в виде $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ позволяет эффективно очищать висмут от сопутствующих металлов и получать соединения с содержанием примесей менее $1 \cdot 10^{-4}$ % [2]. С целью получения формиатов висмута высокой чистоты исследован процесс взаимодействия $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с растворами HCOOH . Проведенные исследования свидетельствуют, что изотермы растворимости имеют максимум и при концентрации муравьиной кислоты 3,9 моль/л и $T=22^\circ\text{C}$, содержание висмута в растворе составляет 30,80 г/л, а при $T=55^\circ\text{C}$ и концентрации муравьиной кислоты 7,5 моль/л – 22,85 г/л. По данным РФА на восходящем участке зависимости образуется $(\text{BiO})\text{HCOO}$, а на нисходящем – $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$. Схема реакции с получением $(\text{BiO})\text{HCOO}$ может быть представлена в виде следующих стадий:



Согласно данным СЭМ $(\text{BiO})\text{HCOO}$, полученный при $T=55^\circ\text{C}$, представляет собой сферические частицы размером 5–7 мкм, состоящие из более мелких кристаллов неправильной формы (рис. 3а). $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$, полученный при 22°C, представляет собой удлиненно-призматические кристаллы длиной 15–20 мкм, а при 55°C – иглы в виде друз размером 50–100 мкм (рис. 3б). Формиаты висмута, полученные в процессе переработки нитратных растворов или по реакции “твердый $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – раствор муравьиной кислоты”, содержат 0,07–1,85% нитрат-ионов. С целью получения формиатов, не содержащих нитрат-ионы, исследован процесс взаимодействия $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с растворами HCOOH . Данные по взаимодействию α -

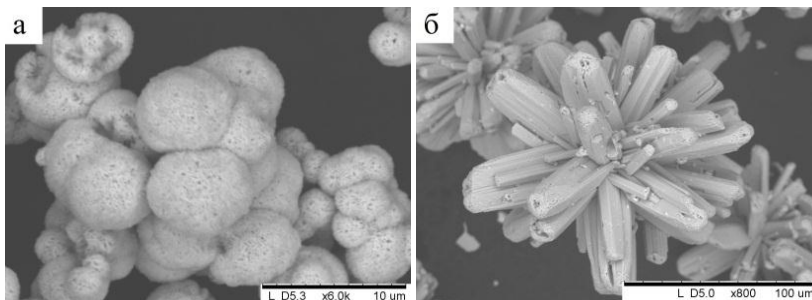


Рис. 3. Изображения СЭМ $(\text{BiO})\text{HCOO}$ (а) и $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ (б), полученных при температуре 55°C .

Bi_2O_3 с растворами муравьиной кислоты различной концентрации (рис. 4) свидетельствуют о том, что изотермы растворимости, так же как и в случае оксигидроксонитрата висмута, проходят через максимум. С ростом C_{HCOOH} до 3,3 моль/л при $T=22^\circ\text{C}$ концентрация висмута в растворе возрастает до 3,26 г/л, а при $T=55^\circ\text{C}$ с ростом C_{HCOOH} до 4,4 моль/л – возрастает до 9,08 г/л. При увеличении C_{HCOOH} до 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.

Согласно данным РФА, при обработке $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ раствором HCOOH с концентрацией 1,1М при $T=22^\circ\text{C}$ происходит образование $(\text{BiO})\text{HCOO}$ (рис. 5). При увеличении концентрации кислоты до 3М при $T=22^\circ\text{C}$ и 4 М при $T=55^\circ\text{C}$ на рентгенограммах присутствуют рефлексы только $(\text{BiO})\text{HCOO}$ (рис. 5, кривая 3). В области максимума осадок представляет собой смесь $(\text{BiO})\text{HCOO}$ и $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$, а в концентрированных растворах кислоты (≥ 5 моль/л) – $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ (рис. 5, кривая 4).

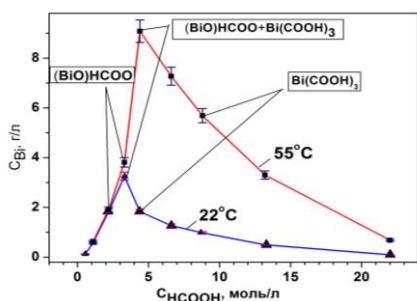


Рис. 4. Зависимость концентрации висмута в растворе C (г/л) от исходной концентрации муравьиной кислоты C (моль/л).

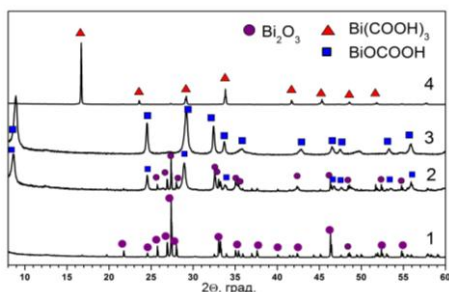


Рис. 5. Дифрактограммы исходного $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (1), смеси $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $(\text{BiO})\text{HCOO}$ (2), $(\text{BiO})\text{HCOO}$ (3) и $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ (4)

В ИК-спектре $(\text{BiO})\text{HCOO}$ по сравнению со спектром HCOOH исчезают полосы, принадлежащие колебаниям карбоксильных групп 1730 см^{-1} , а вместо них появляются полосы колебаний асимметричных $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ при 1540 см^{-1} и симметричных $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ при 1335 и 1280 см^{-1} , что свидетельствует о замещении протонов в карбоксильной группе на катион Bi^{3+} . Относительно широкая полоса средней интенсивности при 550 см^{-1} принадлежит валентным колебаниям связи $\text{Bi}-\text{O}$. В ИК-спектре $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ появляются сильные полосы валентных колебаний карбоксилатных групп асимметричных $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ при 1555 см^{-1} и симметричных $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ при 1332 см^{-1} . Полосы валентных и неплоских деформационных колебаний связи $\text{C}-\text{H}$ проявляются в виде слабых полос при 2853 и 1084 см^{-1} , плоским деформационным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ связи соответствует сильная полоса с двумя максимумами при 1403 и 1391 см^{-1} .

По данным СЭМ, исходные образцы $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ представляют собой поликристаллические частицы размером до 50 мкм ($S_{\text{уд}}=0,11\text{ м}^2/\text{г}$). При обработке $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ растворами HCOOH как при $T=22^\circ\text{C}$, так и 55°C , на начальной стадии имеет место образование $(\text{BiO})\text{HCOO}$ на поверхности оксида. Оксоформиат, полученный при данных температурах, формирует покрытие из пластинчатых кристаллов размером $1,5\text{--}2\text{ мкм}$ и толщиной порядка $0,1\text{ мкм}$ ($S_{\text{уд}}=2,66\text{ м}^2/\text{г}$). Частицы $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$, полученные при взаимодействии $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с концентрированными растворами HCOOH при 22°C , представляют собой игольчатые кристаллы длиной порядка 10 мкм и толщиной 1 мкм ($S_{\text{уд}}=0,60\text{ м}^2/\text{г}$), а формиат висмута, полученный при 55°C , это кристаллы длиной около 100 мкм и толщиной около 20 мкм ($S_{\text{уд}}=1,17\text{ м}^2/\text{г}$).

Схемы реакций получения $(\text{BiO})\text{HCOO}$ и $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ могут быть представлены в следующем виде:

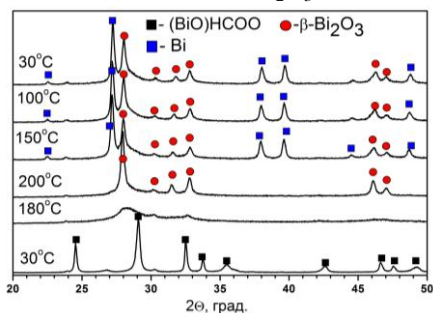


Рис. 6. Дифрактограммы исходного $(\text{BiO})\text{HCOO}$ и продуктов полученных *in situ* в результате его нагрева и охлаждения в вакууме

В пятом и шестом разделах приводятся результаты исследования термического разложения формиатов висмута на воздухе, в инертной атмосфере и в вакууме для получения металлического висмута и его оксидов.

Проведенные рентгенофазовые исследования (полнопрофильным методом по Ритвельду) продуктов разложения $(\text{BiO})\text{HCOO}$ (рис. 6) *in situ* в вакууме свидетельствуют, что при температуре 180°C $(\text{BiO})\text{HCOO}$ разлагается с образованием

промежуточной аморфной фазы 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. При охлаждении образца до 30°C аморфная фаза претерпевает переход в $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{\text{мет}}$ размером 33 и 66 нм соответственно. При термоллизе $(\text{BiO})\text{HCOO}$ при $T=210^\circ\text{C}$ и выдержкой в течение 3 в вакууме, по данным РФА, образуются $\text{Bi}_{\text{мет}}$ и $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с содержанием фаз 46 и 54%. Полученный порошок представляет собой агрегаты, состоящие из пластинчатых частиц размером до 1,5 мкм и толщиной порядка 0,1 мкм. Дальнейшее прокаливание полученной смеси на воздухе при $T=200^\circ\text{C}$ в течение 5 ч переводит $\text{Bi}_{\text{мет}}$ в $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, при этом происходит фазовый переход с образованием около 12 % $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

При термическом разложении $(\text{BiO})\text{HCOO}$ на воздухе при 180°C (5 ч) на рентгенограмме присутствуют основные рефлексы $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. В интервале температур 200–250°C соотношение количества фаз $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ практически не меняется, а при 250–275°C происходит разложение $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, который завершается при $T \sim 300^\circ\text{C}$.

Поскольку $(\text{BiO})\text{HCOO}$ и $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ обладают слоистым строением (рис. 7), а также имеют одинаковый структурный мотив – слои Bi-O , которые лежат в плоскости (001). В процессе разложения $(\text{BiO})\text{HCOO}$ данные слои остаются параллельными, при этом каждый второй сдвигается на величину равную $a/2$ (Å) 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 Å и 2,7453 Å для $(\text{BiO})\text{HCOO}$ и $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, соответственно. Параллельность плоскостей однозначно задает взаимное расположение кристаллических решеток этих фаз.

По данным СЭМ при термоллизе $(\text{BiO})\text{HCOO}$ на воздухе (250°C, 5 ч) полученный композит $(\text{BiO})_2\text{CO}_3/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ представляет собой частицы с размером не более 0,5 мкм ($S_{\text{уд}}=7,41 \text{ м}^2/\text{г}$). По данным синхронного ТА в режиме линейного нагрева в атмосфере Ar разложение $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ происходит в одну стадию с образованием $\text{Bi}_{\text{мет}}$ и максимумом скорости при температуре 200°C. Образование металла подтверждается эндозффектом на кривой ДСК при температуре 270°C (плавление Bi). При разложении $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ в атмосфере O_2/Ar на

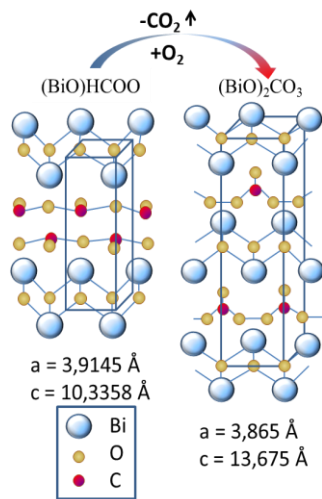


Рис. 7. Проекция элементарных ячеек $(\text{BiO})\text{HCOO}$ и $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ на плоскость XZ.

кривой ТГ наблюдается значительная убыль массы в интервале 160–180°C, которая соответствует разложению формиата. Незначительное уменьшение массы и экзотический эффект при 180–200°C с выделением CO₂ и H₂O свидетельствуют о разложении (BiO)HCOO и образовании (BiO)₂CO₃, что согласуется с данными РФА (рис. 8). При температуре свыше 300°C начинается разложение (BiO)₂CO₃ с выделением CO₂. Конечным продуктом разложения Vi(HCOO)₃ при 350°C является α-Bi₂O₃.

Исследования термических превращений Vi(HCOO)₃ в вакууме свидетельствуют о том, что в интервале температур 180–210°C образуется Vi_{мет} с размером кристаллитов около 110 нм. Дифрактограммы, полученные *in situ* на воздухе (рис. 8), свидетельствуют, что процесс разложения Vi(HCOO)₃ происходит через образование (BiO)HCOO и (BiO)₂CO₃. При T=160°C на рентгенограмме наблюдаются рефлексы исходного Vi(HCOO)₃, а также рефлексы, соответствующие (BiO)HCOO и Vi_{мет}. При увеличении T до 200°C весь (BiO)HCOO переходит в (BiO)₂CO₃ с одновременным окислением Vi_{мет} до β-Bi₂O₃. Дальнейшее повышение температуры до 330°C позволяет увеличить содержание фазы β-Bi₂O₃ за счет разложения (BiO)₂CO₃. Выше 350°C на рентгенограммах присутствуют основные рефлексы фазы α-Bi₂O₃. Можно сделать вывод, что в температурном интервале 180–350°C происходит несколько параллельно-последовательных реакций: разложение (BiO)₂CO₃, окисление Vi_{мет} до β-Bi₂O₃ и фазовый переход β→α-Bi₂O₃.

Для изготовления наносенсоров, применяемых в медицинских приборах, были проведены исследования по модифицированию алюмокремниевых оксидных керамических диафрагм наночастицами Vi. Образцы диафрагм (размер зерен 2–5 мкм, диаметр пор 1–5 мкм) пропитывались водным и органическим растворами висмута. Согласно данным РФА, после пропитки

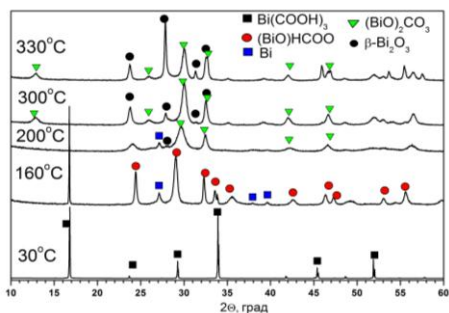


Рис. 8. Дифрактограммы исходного Vi(HCOO)₃, и продуктов полученных *in situ* в результате его прокаливании на воздухе

керамической диафрагмы раствором висмута в хлорной кислоте с последующим его переводом в Vi(HCOO)₃ и прокаливанием образцов при T=200°C в вакууме, Vi в образце находится в виде наночастиц размером 30–100 нм.

Поскольку разложение формиатов на воздухе сопровождается образованием в качестве промежуточного соединения (BiO)₂CO₃, термическое разложение которого также протекает при низких

температурах, то были исследованы условия его синтеза и термолитиза для получения Bi_2O_3 .

В седьмом и восьмом разделах изложены результаты исследований процессов синтеза и термического разложения $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ в атмосфере Ar , Ar/O_2 , вакууме и на воздухе. Для получения $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ проведен сравнительный анализ различных способов синтеза: осаждением висмута из азотнокислых растворов при добавлении к ним раствора карбоната аммония и при обратном порядке добавления реагентов, а также обработкой твердых оксигидроксонитратов висмута водным раствором карбоната аммония.

Показана целесообразность получения $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ из $\text{Bi}_{\text{мет}}$ следующим путем: предварительно окислять висмут кислородом воздуха, очищать его от примесных металлов осаждением в виде соединения состава $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и переводить в $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ при обработке раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при $\text{pH}=8$ и $T=22^\circ\text{C}$ (рис. 9). В результате промышленной проверки получен $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, соответствующий требованиям USP-40 для оксокарбоната висмута фармакопейного. По данным СЭМ $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ представляет собой сферические частицы 1–3 мкм, которые состоят из тонких пластинчатых нанокристаллов (рис. 10а) с $S_{\text{уд}}=9,0 \text{ м}^2/\text{г}$. Оксокарбонат висмута с удельной поверхностью $16 \text{ м}^2/\text{г}$ в виде сферических частиц размером 5–10 мкм, состоящих из тонких нанопластин (рис. 10б) получен в результате добавления азотнокислого раствора висмута в раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при $\text{pH} 8-9$ и температуре 22°C . Однако, в данном случае для получения $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, чистого по примесным металлам, необходимо использовать предварительно очищенные растворы нитрата висмута.

Проведенный ТА $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ в атмосфере Ar/O_2 (рис. 11) свидетельствует, что эндоэффект, обусловленный разложением $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, и экзо-эффект, соответствующий фазовому переходу, разделяются по температуре лучше, чем в атмосфере Ar (рис.11). При этом наблюдается некоторая область температур, в которой существует метастабильный $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Присутствие примесных нитратов подтверждается выделением оксида азота на масс-спектре с максимумами скорости при температурах 380°C и 440°C . В результате серии проведенных экспериментов установлено, что не во всех образцах эндо- и экзо-

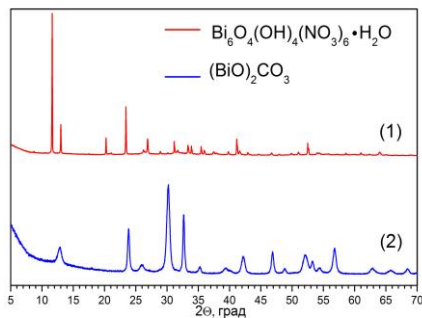


Рис. 9. Дифрактограммы исходного $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), обработанного раствором карбоната аммония (2)

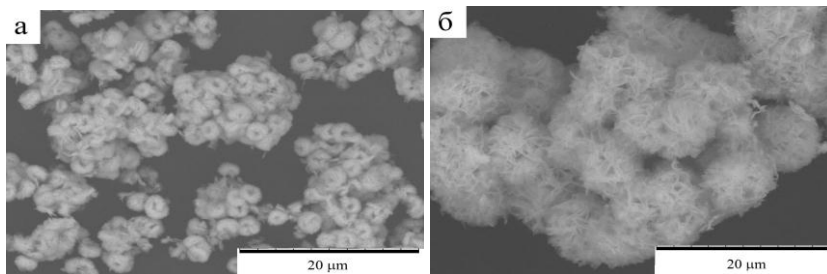


Рис. 10. Изображения СЭМ $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, полученного при обработке $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ раствором карбоната аммония (а) и при добавлении азотнокислого раствора висмута в раствор карбоната аммония (б)

эффекты в атмосфере Ag/O_2 хорошо разделяются. Вероятной причиной отсутствия разделения является образование в т.ч. и очень тонких частиц $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ во время синтеза. Подобные частицы разлагаются раньше с образованием $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, который катализирует превращение в контактирующих частицах. Поэтому для удаления самых тонких частиц была использована

обработка $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ раствором H_2O_2 (10%). Согласно данным ДСК (рис. 11) температура фазового перехода увеличилась с 440 до 504°C.

Электронно-микроскопические изображения $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (рис. 12а) свидетельствуют о том, что сферические частицы $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (рис. 12б), полученные при прокаливании $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ при $T=300^\circ\text{C}$ (12 ч) на воздухе, представляют собой псевдоморфозу размером около 3 мкм, состоящих из пластинчатых кристаллов 0,2 мкм с $S_{\text{уд}}=8,2 \text{ м}^2/\text{г}$ и $[\text{NO}_3^-] = 0,075 \%$. При повышении температуры до 400°C образуется $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в виде агрегатов размером 0,5–0,7 мкм, которые сохраняют сферическую форму с $S_{\text{уд}}=1,45 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис. 12в). Дальнейшее прокалывание при $T=600^\circ\text{C}$ приводит к перекристаллизации с образованием частиц неправильной формы размером около 2–4 мкм ($S_{\text{уд}}=0,5 \text{ м}^2/\text{г}$). На рис.12г показана боковая проекция нано-пластины композита, полученного при

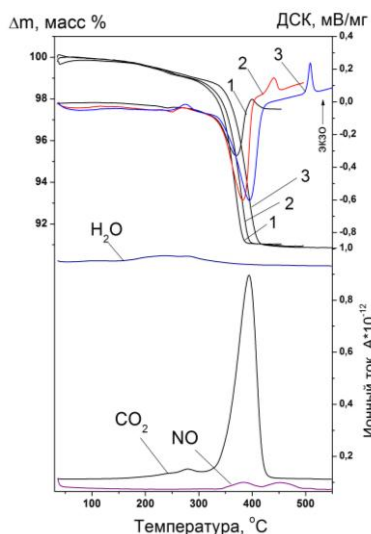


Рис. 11. Кривые ТГ–ДСК образца $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ в $\text{Ag}-I$, в Ag/O_2-2 и после обработки 10% H_2O_2 в Ag/O_2-3 . Масс-спектры, m/z : 18 H_2O^+ , 30 NO^+ , 44 CO_2^+

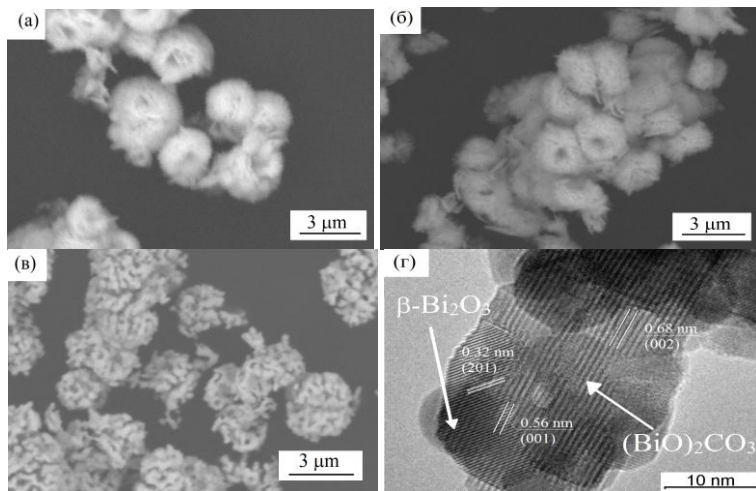


Рис. 12. Изображения СЭМ образцов $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (а) и оксидов висмута, полученных из оксокарбоната прокаливанием при $T = 300^\circ\text{C}$ 12 ч (б), 400°C 1,5 ч (в), ПЭМВР боковой проекции нанопластины $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, при $T = 300^\circ\text{C}$ 3ч (г)

неполном разложении $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ при $T = 300^\circ\text{C}$ (3 ч). Межплоскостное расстояние $d = 0,68$ нм, принадлежит плоскостям $(002)_{(\text{BiO})_2\text{CO}_3}$, а $d = 0,32$ нм и $0,56$ нм – (201) и $(001)_{\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3}$, соответственно. Из взаимного расположения плоскостей $(001)_{(\text{BiO})_2\text{CO}_3}$ и $(201)_{\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3}$ (рис. 12г) следует, что Bi-O плоскости $(002)_{(\text{BiO})_2\text{CO}_3}$ и $(001)_{\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3}$ 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 .

В четвертой главе приведены данные по восстановлению $(\text{BiO})\text{HCOO}$ и $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ до металла в среде бензилового спирта (БС), этиленгликоля (ЭГ), гидразин гидрата (ГГ) и водного раствора натрия боргидрида. Исследовано влияние температуры синтеза на фазовый состав и морфологию продуктов реакции. РФА образцов, полученных при термической обработке $(\text{BiO})\text{HCOO}$ и $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ в среде ЭГ ($T_{\text{к}} = 197^\circ\text{C}$) свидетельствует, что процесс восстановления происходит до $\text{Bi}_{\text{мет}}$ и сопровождается образованием промежуточного соединения твердого гликолята висмута. Известно, что такие полиолы, как ЭГ, могут выступать в качестве комплексообразователей для различных ионов металлов, поскольку имеют в своем составе гидроксогруппы. Оптические спектры поглощения хлорнокислого (1,16 М) раствора висмута свидетельствуют о том, что при добавлении в него ЭГ (99% по массе) происходит комплексообразование висмута, при этом наблюдается батохромный сдвиг с

220 нм до 249 нм с увеличением молярного коэффициента экстинкции (ε) от $2,8 \cdot 10^3$ до $5,7 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹ соответственно. Проведенные исследования по восстановлению висмута из (BiO)HCOO показали, что первоначально, когда (BiO)HCOO растворяется в ЭГ, происходит образование гликолятного комплекса, который осаждается из раствора при $T=100\text{--}170^\circ\text{C}$ в виде удлиненно-призматических кристаллов размером 100–150 мкм и толщиной 20–40 мкм. При увеличении температуры процесса до 195°C и перемешивании в течение 4 ч происходит восстановление гликолята висмута с расщеплением структурных слоев и образованием частиц $\text{Bi}_{\text{мет}}$. По данным ПЭМВР, при увеличении времени термической обработки до 7 ч происходит полное восстановление с образованием сферических частиц $\text{Bi}_{\text{мет}}$ размером 150–250 нм.

В случае обработки (BiO)HCOO в БС при температуре 200°C в течение 5 ч конечным продуктом является $\text{Bi}_{\text{мет}}$, при этом восстановителем является бензальдегид. Согласно данным гранулометрического анализа, для частиц, отобранных из более тяжелой фракции (I) в первые 10 мин, наблюдается широкий диапазон размеров, который имеет два максимума при 2,1 и 16,6 мкм с $S_{\text{уд}}=4,02$ м²/г. Для более мелкой фракции (II) характерно узкое распределение с максимумом при 0,92 мкм, что согласуется с рис. 13а,б ($S_{\text{уд}}=25,7$ м²/г).

Основываясь на данных РФА и СЭМ, можно утверждать, что в среде ГГ

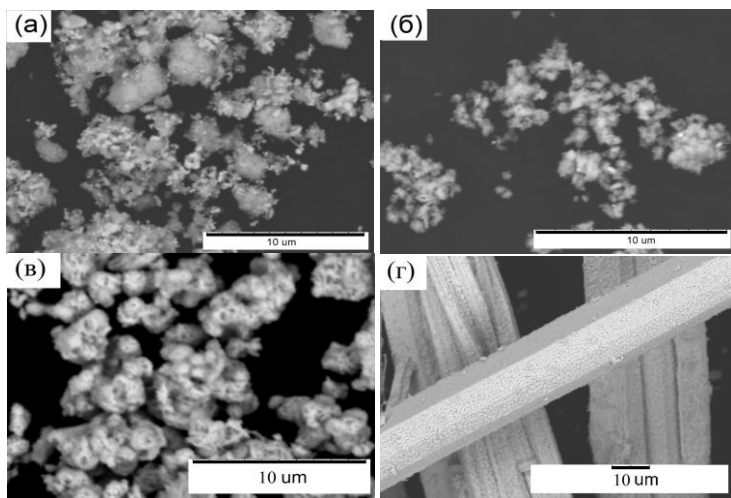


Рис.13. Изображения СЭМ частиц Bi, полученных термообработкой (BiO)HCOO в БС при $T=200\pm 5^\circ\text{C}$, отобранных из I (а) и II (б) фракций; в ГГ при $110\pm 2^\circ\text{C}$ (в), а также восстановлением $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ в растворе NaBH_4 при $25\pm 2^\circ\text{C}$ (г)

исходный $(\text{BiO})\text{HCOO}$ при $T=110^\circ\text{C}$ и времени обработки 8 ч полностью восстанавливается до $\text{Bi}_{\text{мет}}$ с сохранением морфологии предшественника (рис. 13в). При добавлении $(\text{BiO})\text{HCOO}$ в водный раствор NaNH_4 (0,26 М) при температурах процесса 60 и 25°C и времени обработки 30 мин $(\text{BiO})\text{HCOO}$ также восстанавливается до металла с размером кристаллитов 130 и 110 нм, соответственно. По данным СЭМ, при добавлении $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ в БС при $T=200^\circ\text{C}$ с перемешиванием в течение 30 мин Bi восстанавливается до металла с образованием псевдоморфозы. Полученные частицы представляют собой прочные монолитные агрегаты размером 100–250 мкм, состоящие из более мелких частиц висмута. При постепенном нагреве $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ в среде БС от комнатной температуры до температуры кипения (208°C) на первой стадии происходит его гидролиз до $(\text{BiO})\text{HCOO}$, а на второй стадии – восстановление до $\text{Bi}_{\text{мет}}$ в виде пластинчатых кристаллов шириной 5–7 мкм и толщиной около 0,5–1 мкм. Согласно данным РФА и СЭМ в случае обработки $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ 0,26 М раствором NaNH_4 при 25°C псевдоморфозы $\text{Bi}_{\text{мет}}$ представляют собой удлиненно-призматические частицы размером 100–250 мкм и толщиной до 30 мкм (рис. 13г). Преимуществом восстановления висмута из формиатов в водных и органических средах является возможность получения $\text{Bi}_{\text{мет}}$ различной морфологии при невысоких температурах. При этом выход висмута в продукт составляет не менее 99 %.

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 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 удельной поверхности путем предварительного окисления металлического висмута кислородом воздуха, растворения оксида в азотной кислоте, очисткой 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 и температуре 22°C .

4. Показана возможность получения β - Vi_2O_3 с выходом не менее 99% термоллизом смеси β - Vi_2O_3 и $\text{Vi}_{\text{мет}}$ при температурах 210-250°C или термоллизом $(\text{ViO})_2\text{CO}_3$ при 300°C на воздухе. Установлено, что фазовое превращение $(\text{ViO})_2\text{CO}_3$ в β - Vi_2O_3 происходит топотаксиально, а следы $(\text{ViO})_2\text{CO}_3$ ингибируют фазовый переход в α - Vi_2O_3 до температуры 500°C.
5. Исследован фазовый состав и морфология продуктов термоллиза формиатов висмута. Показано, что термоллиз $\text{Vi}(\text{HCOO})_3$ 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 $\text{Vi}_{\text{мет}}$ в виде удлинненно-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 $(\text{ViO})\text{HCOO}$ до металла с сохранением морфологии прекурсора.
6. Установлено, что предварительная механическая активация смесей $\text{Vi}_{\text{мет}}$ и α - Vi_2O_3 или нитрата, карбоната, хлорида натрия позволяет снизить температуру его окисления с 600°C до 300°C.

Цитируемая литература

1. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 3. – С. 203-216.
2. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2001. - 360с.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. 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, № 2. – С. 815-818. *(Автор сменила фамилию с Кузнецова на Мищенко)*
2. **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.
3. **Мищенко К.В.**, Юхин Ю. М. Синтез карбоната висмута (III) для медицины // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – Т. 21, № 5. – С. 513-517.
4. Ляхов Н.З., Юхин Ю.М., Тухтаев Р.К., **Мищенко К.В.**, Титков А.И., Логутенко О.А. Получение металлических нанопорошков восстановлением в органических жидкостях // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – Т. 22, № 4. – С. 409-416.
5. **Мищенко К.В.**, Юхин Ю.М. Окисление висмута в процессе механохимической активации // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т. 24, № 1. – С. 49-55.
6. **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 // *Europ. J. Nanomed.* – 2016. – V. 8, Iss. 4. – P. 195-202.
7. 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.
 8. **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, № 4. – С. 421-427.
 9. Получение металлических порошков, покрытий с использованием высококонцентрированных жидких композиций и области их применения / Ляхов Н.З., Юхин Ю.М., Авдеева Д.К., Титков А.И., Южаков М.М., Логутенко О.А, **Мищенко К.В.** // *Научные технологии в проектах РНФ. Сибирь.* - Томск : Изд-во НТЛ, 2017. - С. 203-238. - 600 экз. - ISBN 978-5-89503-607-5.
 10. **Мищенко К.В.**, Михайлов Ю.И., Юхин Ю.М. Получение металлического висмута в конденсированных средах из формиатов // *Журн. прикл. химии.* – 2018. – Т. 91. – С. 121-127.
 11. Юхин Ю.М., Найдено 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.
 12. 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.
 13. **Mishchenko K.V.**, Gerasimov K.B., Yukhin Y.M. Thermal decomposition of some bismuth oxocarboxylates with formation of β - Bi_2O_3 // *Materials Today: Proceedings.* – 2020. – V. 25, Iss. P3. – P. 391-394.
 14. Yukhin Yu.M., Daminov A.S., Logutenko O.A., Koledova E.S., **Mishchenko K.V.** Processing of metallic bismuth for the production of bismuth compounds // *Sep. Sci. and Tech.* 2020, DOI: [10.1080/01496395.2020.1755692](https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1755692)

Благодарности

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., Хуснутдинову В.Р., а также сотрудникам Института катализа СО РАН к.х.н. Аюпову А.Б. и к.х.н. Герасимову Е.Ю.