

---

---

## ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ВИСМУТА И ИТТРИЯ

© 2022 г. М. А. Гирсова<sup>1</sup>, \*, Г. Ф. Головина<sup>1</sup>, Л. Н. Куриленко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: girsovama@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.07.22 г.

После доработки 01.08.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

Синтезированы композиционные материалы (КМ) на основе матриц из высококремнеземных нанопористых стекол, активированных ионами висмута и иттрия. Методом ИК-спектроскопии ( $1000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ ) проведено исследование КМ в зависимости от соотношения нитратов Bi/Y в растворе (1 : 1 и 10 : 1) и температуры тепловой обработки КМ (от 470 до 870°C). Методом ИК-спектроскопии у композитов идентифицированы колебания, характерные для кубической модификации  $Y_2O_3$  и для моноклинной модификации оксида висмута ( $\alpha\text{-Bi}_2O_3$ ); для колебаний Bi–O, Bi–O–Bi связей и катионов  $Bi^{3+}$  в  $[BiO_6]$  и/или  $[BiO_3]$  структурных единицах; для колебаний Bi–O–Si связей, для Y–O–Y и Y–O связей. Установлено, что увеличение содержания иттрия в КМ, термообработанных при 470 и 870°C (при прочих равных условиях) приводит к появлению дополнительных полос поглощения при 564, 556, 432, 424  $\text{см}^{-1}$ , которые могут быть связаны с формированием кубической фазы  $Y_2O_3$ .

**Ключевые слова:** композиционные материалы, пористое стекло, висмут, иттрий, инфракрасная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132665122600418

### ВВЕДЕНИЕ

Актуальным является изучение термохромного поведения (изменение окраски материала при температурных воздействиях в разных атмосферах спекания) и характеристик цвета (“*colour properties*”) иттрий-замещенных оксидов висмута и материалов их содержащих [1–3]. В работе [1] исследована серия иттрий-замещенных оксидов висмута  $(Bi_{1-x}Y_x)_2O_3$  ( $0.05 \leq x \leq 0.25$ ), которые демонстрируют термохромное поведение с изменением цвета от желтого до коричневого различных оттенков в зависимости от режима термической обработки. Согласно фазовым диаграммам в системе  $Bi_2O_3\text{--}Y_2O_3$  [1, 4, 5] и данным [6] известно, что иттрий-замещенные оксиды висмута кристаллизуются в различных фазах, в том числе включая чистые фазы  $Bi_2O_3$  (в основном полиморфные формы  $\beta$  и  $\delta$ ) и  $Y_2O_3$ , в зависимости от уровня замещения и температурно-временного режима тепловой обработки оксидов.

Следует отметить, что использование разных температурно-временных режимов разложения солей  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  и  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  внутри порового пространства материала может приводить к формированию оксида иттрия, различных полиморфных форм оксида висмута ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ), а также смешанных поликристаллических фаз  $Bi_{1-x}Y_xO_{1.5}$  [1, 2, 4–6].

Ранее нами было установлено методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, что в композиционных материалах (КМ Bi/Y), спеченных при  $T = 650^\circ\text{C}$ , вис-

мут (0.00–4.56 мас. % Bi) распределен неравномерно, а иттрий (0.83–2.49 мас. % Y) – напротив, достаточно равномерно (за исключением поверхностного слоя образцов ~100 мкм) по толщине образцов<sup>1</sup>.

В настоящей работе были продолжены исследования КМ на основе матриц из высококремнеземных нанопористых стекол, активированных ионами висмута и иттрия, в зависимости от температуры тепловой обработки КМ. Большинство образцов КМ в зависимости от условий их получения являются рентгеноаморфными и дополнительную информацию об их структуре можно получить методом ИК-спектроскопии.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются композиционные материалы (КМ) на основе высококремнеземных нанопористых стекол (НПС), активированные ионами висмута и иттрия, в форме прямоугольных плоскопараллельных пластин (размером 5–15 × 5–15 × 1.5 ± 0.15 мм). По данным химического анализа состав базовых НПС-матриц (средний диаметр пор в диапазоне 3–5 нм, пористость ~30%) (по анализу, мас. %): 0.30 Na<sub>2</sub>O, 3.14 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.11 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 96.45 SiO<sub>2</sub> [7]. Образцы КМ получены при комнатной температуре в подкисленных 0.5 М водно-солевых растворах пентагидрата нитрата висмута в присутствии гексагидрата нитрата иттрия (массовое соотношение нитратов в растворе Bi/Y составляло 1 : 1 и 10 : 1) в течение 72 ч. Обозначение синтезированных образцов в зависимости от соотношения нитратов в растворе: Bi/Y, 10Bi/Y – в соответствии с концентрацией пропитывающих растворов. При приготовлении растворов для синтеза композиционных материалов использовали реактивы: висмут азотнокислый Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (“ч. д. а.” 99.5%), 6-водный нитрат иттрия Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (“х. ч.” 99.3%). Все образцы КМ были высушены при 50°C в течение 1 ч. Затем серия образцов КМ была подвергнута тепловой обработке (по специально разработанным режимам [8]) при температурах 470, 650 и 870°C (на воздухе) с изотермическими выдержками в течение 60, 120, 15 мин соответственно. При 50°C КМ Bi/Y были розово-оранжевого цвета из-за высокой концентрации введенного нитрата иттрия. Композиты серий 10Bi/Y (50–870°C) и 10Bi/Y (470–870°C) были прозрачными и неокрашенными.

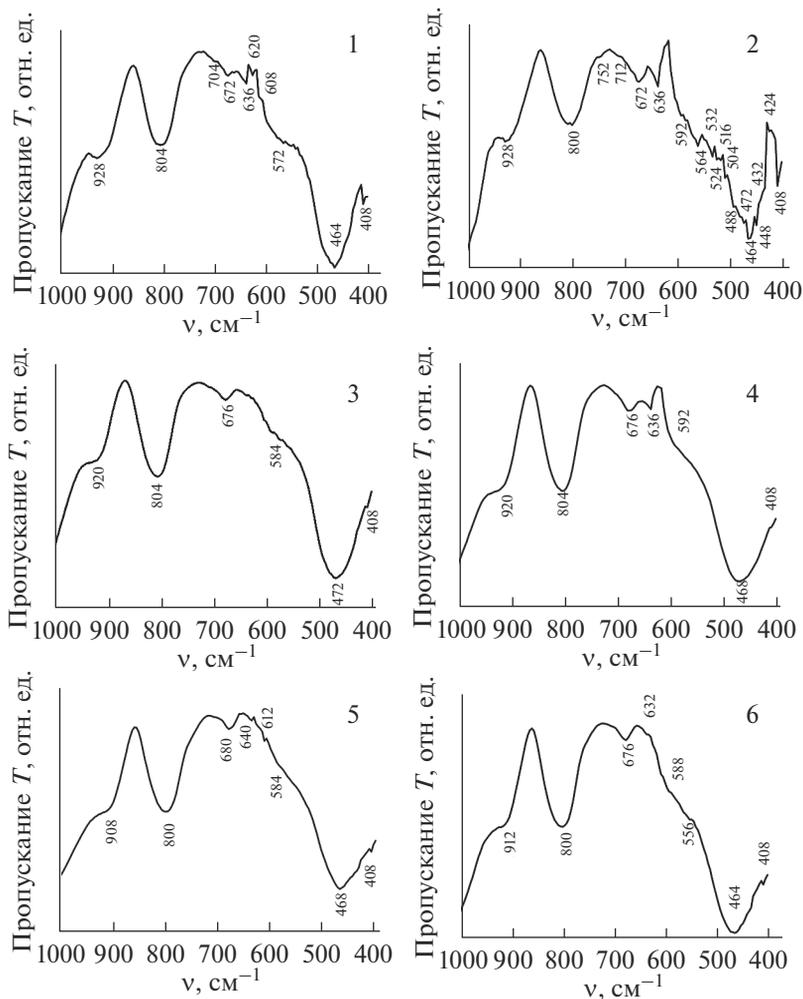
Содержание висмута по данным химического анализа в образцах КМ составляло ~1.4–1.5 мас. % (в пересчете на V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Содержание висмута в КМ было определено методом пламенной фотометрии на спектрофотометре iCE 3000 (Thermo Fisher Scientific). Стандартное квадратичное отклонение составляло 0.2–0.6%.

Исследования композитов методом ИК-спектроскопии были проведены с помощью спектрофотометра SPECORD M-80 (Carl Zeiss JENA) в области частот 1000–400 см<sup>-1</sup> со спектральным разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Измерения проводили при комнатной температуре на образцах в виде таблеток диаметром 13 мм, спрессованных из смеси порошков КМ с KBr. Для изготовления таблеток была использована пресс-форма ПФ-13 в условиях вакуумной откачки (давление в вакуумной системе не более 20 мм рт. ст.). ИК спектры пропускания были измерены несколько раз для каждого образца.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ИК спектры пропускания (1000–400 см<sup>-1</sup>) висмутсодержащих КМ, активированных ионами иттрия, в зависимости от их состава (КМ Bi/Y, КМ 10Bi/Y) и температуры тепловой обработки (470–870°C).

<sup>1</sup> Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н., Антропова Т.В. Влияние соотношения Bi/Y на спектральные свойства висмутсодержащих композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 5. С. 555–567.



**Рис. 1.** ИК спектры пропускания ( $1000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ ) КМ 10Bi/Y (1, 3, 5) и КМ Bi/Y (2, 4, 6) в зависимости от режима их тепловой обработки. Тепловая обработка КМ (температура, длительность изотермической выдержки): при  $470^\circ\text{C}$  в течение 60 мин (1, 2); при  $650^\circ\text{C}$  в течение 120 мин (3, 4); при  $870^\circ\text{C}$  в течение 15 мин (5, 6).

На ИК спектрах всех КМ были обнаружены фундаментальные полосы при  $928\text{--}908$ ,  $804\text{--}800$ ,  $680\text{--}672$ ,  $472\text{--}464$ ,  $408\text{ см}^{-1}$ . Перегибы на кривых в области частот  $928\text{--}920$  и  $912\text{--}908\text{ см}^{-1}$  могут относиться к валентным колебаниям В–О–Si связей  $\nu$  (В–О–Si) [9, 10]. Обнаруженные полосы при  $912\text{--}908\text{ см}^{-1}$  у КМ, термообработанных при  $870^\circ\text{C}$ , скорее всего, могут быть приписаны к валентным колебаниям Y–O–Y связей  $\nu$  (Y–O–Y) [11]. Сильные полосы при  $804\text{--}800\text{ см}^{-1}$  возможно связаны с колебанием Y–O, с валентными колебаниями Si–O–Si связей  $\nu$  (Si–O–Si) между тетраэдрами. Полосы при  $680\text{--}672\text{ см}^{-1}$  обычно приписывают к валентным колебаниям В–О–Si связей  $\nu$  (В–О–Si) и к симметричным валентным колебаниям Si–O–Si структурных единиц  $\nu_s$ (Si–O–Si), а также могут быть связаны с Bi–O–Si связями [10, 12, 13]. Полосы при  $472\text{--}464\text{ см}^{-1}$

возможно связаны с деформационными  $\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$  и маятниковыми колебаниями  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  (bending and rocking motion of  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ), с деформационными колебаниями  $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$  связей  $\delta(\text{O}-\text{Si}-\text{O})$  и  $\text{Si}-\text{O}$  связей  $\delta(\text{Si}-\text{O})$ , колебаниями  $\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}$  и  $\text{Bi}-\text{O}$  связей в  $[\text{BiO}_6]$  структурных единицах, с колебанием  $\text{Y}-\text{O}$  связей в кубической фазе  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [9, 10, 12–15]. Слабая полоса при  $408 \text{ см}^{-1}$  может относиться к колебаниям  $\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}$  и  $\text{Bi}-\text{O}$  связей в  $[\text{BiO}_6]$  структурных единицах; к деформационным колебаниям  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$   $\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ ,  $\text{Si}-\text{O}$   $\delta(\text{Si}-\text{O})$  и  $\text{Y}-\text{O}$   $\delta(\text{Y}-\text{O})$  связей [11–13].

Дополнительная слабая полоса при  $752 \text{ см}^{-1}$  обнаружена у КМ  $\text{Bi}/\text{Y}$ , термообработанных при  $470^\circ\text{C}$ , которая может быть связана с симметричными валентными колебаниями  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$   $\nu_s$  ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ) мостиковых атомов кислорода между тетраэдрами  $\text{SiO}_4$ ; симметричными валентными колебаниями  $\text{Bi}-\text{O}$  связей  $\nu_s$  ( $\text{Bi}-\text{O}$ ) в  $[\text{BiO}_3]$  структурных единицах [10, 12, 15]. Слабые полосы при  $704 \text{ см}^{-1}$  (КМ  $10\text{Bi}/\text{Y}$ ,  $470^\circ\text{C}$ ) и при  $712 \text{ см}^{-1}$  (КМ  $\text{Bi}/\text{Y}$ ,  $470^\circ\text{C}$ ), скорее всего, могут быть приписаны к симметричным валентным колебаниям  $\text{Bi}-\text{O}$  связей  $\nu_s$  ( $\text{Bi}-\text{O}$ ) в  $[\text{BiO}_3]$  группах [16, 17].

У большинства КМ обнаружены полосы при  $640\text{--}632 \text{ см}^{-1}$  (за исключением КМ  $10\text{Bi}/\text{Y}$ ,  $650^\circ\text{C}$ ), которые, возможно, связаны с симметричными валентными колебаниями  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  связей  $\nu_s$  ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ) [18]. Слабая полоса при  $620 \text{ см}^{-1}$  (КМ  $10\text{Bi}/\text{Y}$ ,  $470^\circ\text{C}$ ) может относиться к симметричным валентным колебаниям  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  связей  $\nu_s$  ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ) и характерна для  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  [18, 19].

У серии композитов  $10\text{Bi}/\text{Y}$ , термообработанных при  $470$  и  $870^\circ\text{C}$ , обнаружены две слабые полосы при  $608$  и  $612 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Эти полосы могут быть приписаны к симметричным валентным колебаниям  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  связей  $\nu_s$  ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ) и к валентным колебаниям  $\text{Bi}-\text{O}$  связей  $\nu_s$  ( $\text{Bi}-\text{O}$ ) в  $[\text{BiO}_6]$  октаэдрических структурных единицах, а также к валентным колебаниям  $\text{Y}-\text{O}$  связей  $\nu$  ( $\text{Y}-\text{O}$ ) в  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [16, 18, 20].

У большинства КМ обнаружены слабые перегибы на кривых при  $592\text{--}584 \text{ см}^{-1}$  (за исключением КМ  $10\text{Bi}/\text{Y}$ ,  $470^\circ\text{C}$ ), которые могут быть связаны с валентными колебаниями  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  связей  $\nu$  ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ) и относятся к колебаниям катионов  $\text{Bi}^{3+}$  в  $[\text{BiO}_6]$  и/или  $[\text{BiO}_3]$  структурных единицах, к колебаниям  $\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}$  связей в  $[\text{BiO}_6]$  структурных единицах [12, 13, 18]. У КМ  $10\text{Bi}/\text{Y}$  ( $470^\circ\text{C}$ ) обнаружен перегиб на кривой в более коротковолновой области при  $572 \text{ см}^{-1}$ , который может быть обусловлен колебанием  $\text{Y}-\text{O}$  связей в кубической фазе  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и колебанием катионов  $\text{Bi}^{3+}$  в  $[\text{BiO}_6]$  и/или  $[\text{BiO}_3]$  структурных единицах [13, 14].

У серии композитов  $\text{Bi}/\text{Y}$ , термообработанных при  $470$  и  $870^\circ\text{C}$ , обнаружены перегибы на кривых при  $564$  и  $556 \text{ см}^{-1}$  соответственно, которые возможно связаны с колебанием  $\text{Y}-\text{O}$  в  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и формированием кубической фазы  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [14, 15, 21–24]. Кроме того наличие у композитов полос в области  $564\text{--}556 \text{ см}^{-1}$  может говорить о колебании катионов  $\text{Bi}^{3+}$  в  $[\text{BiO}_6]$  и/или  $[\text{BiO}_3]$  структурных единицах, о валентных колебаниях  $\text{Bi}-\text{O}$  связей  $\nu$  ( $\text{Bi}-\text{O}$ ) в октаэдрических  $[\text{BiO}_6]$  структурных единицах [13, 25].

Только у композитов серии  $\text{Bi}/\text{Y}$ , термообработанных при  $470^\circ\text{C}$ , обнаружены дополнительные слабые полосы поглощения в низкочастотной области при  $532$ ,  $524$ ,  $516$ ,  $504$ ,  $488$ ,  $448$ ,  $432$ ,  $424 \text{ см}^{-1}$ . Полоса при  $532 \text{ см}^{-1}$  возможно связана с деформационными колебаниями  $\text{Bi}-\text{O}$  связей  $\delta(\text{Bi}-\text{O})$  в октаэдрических  $[\text{BiO}_6]$  структурных единицах и колебаниями  $\text{Y}-\text{O}-\text{Y}$  связей [22, 26]. Полоса при  $524 \text{ см}^{-1}$  может относиться к валентным колебаниям  $\text{Y}-\text{O}$  связей  $\nu$  ( $\text{Y}-\text{O}$ ), к деформационным колебаниям  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  связей  $\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ , к колебаниям  $\text{Bi}-\text{O}$  связей в  $[\text{BiO}_6]$  структурных единицах [19, 27]. Полосы при  $516$  и  $504 \text{ см}^{-1}$  могут быть приписаны к валентным колебаниям  $\text{Y}-\text{O}$  связей  $\nu$  ( $\text{Y}-\text{O}$ ) и характерны для моноклинной модификации оксида висмута ( $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ )

**Таблица 1.** Положение полос поглощения (в диапазоне 1000–400 см<sup>-1</sup>), обнаруженных у композиционных материалов, и их отнесение

Полосы, см <sup>-1</sup>	Отнесение
928–908 (С)	Колебания $\nu$ (B–O–Si)
912–908 (С)	Колебания $\nu$ (Y–O–Y) связей
804–800 (С)	Колебания Y–O, $\nu$ (Si–O–Si) между тетраэдрами
752 (сл)	Колебания $\nu_s$ (Si–O–Si) мостиковых атомов кислорода между тетраэдрами SiO <sub>4</sub> ; колебания $\nu_s$ (Bi–O) в [BiO <sub>3</sub> ] структурных единицах
712, 704 (сл)	Колебания $\nu_s$ (Bi–O) в [BiO <sub>3</sub> ] структурных единицах
680–672 (С)	Колебания $\nu$ (B–O–Si), $\nu_s$ (Si–O–Si), Bi–O–Si связей
640–632 (С, сл)	Колебания $\nu_s$ (Si–O–Si)
620 (С)	Колебания $\nu_s$ (Si–O–Si), наличие $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
612, 608 (сл)	Колебания $\nu_s$ (Si–O–Si), $\nu_s$ (Bi–O) в [BiO <sub>6</sub> ] структурных единицах, $\nu$ (Y–O) в Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
592–584 (сл)	Колебания $\nu$ (Si–O–Si), колебания катионов Bi <sup>3+</sup> в [BiO <sub>6</sub> ] и/или [BiO <sub>3</sub> ] структурных единицах, колебания Bi–O–Bi связей в [BiO <sub>6</sub> ] структурных единицах
572 (сл)	Колебания Y–O связей в кубической фазе Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , колебания катионов Bi <sup>3+</sup> в [BiO <sub>6</sub> ] и/или [BiO <sub>3</sub> ] структурных единицах
564, 556 (сл)	Колебания Y–O связей в Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , формирование кубической фазы Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , колебания катионов Bi <sup>3+</sup> в [BiO <sub>6</sub> ] и/или [BiO <sub>3</sub> ] структурных единицах, колебания $\nu$ (Bi–O) в [BiO <sub>6</sub> ] структурных единицах
532 (сл)	Колебания Y–O–Y связей, колебания $\delta$ (Bi–O) связей в [BiO <sub>6</sub> ] структурных единицах
524 (сл)	Колебания Bi–O связей в [BiO <sub>6</sub> ] структурных единицах; колебания $\nu$ (Y–O) и $\delta$ (Si–O–Si) связей
516, 504 (сл)	Колебания $\nu$ (Y–O); наличие $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
488, 448 (сл)	Колебания Bi–O и Bi–O–Bi связей в искаженных [BiO <sub>6</sub> ] структурных единицах; колебания Y–O связей
472–464 (С, сл)	Деформационные $\delta$ (Si–O–Si) и маятниковые колебания Si–O–Si; $\delta$ (O–Si–O), $\delta$ (Si–O), колебания Bi–O–Bi и Bi–O связей в [BiO <sub>6</sub> ] структурных единицах, с колебанием Y–O связей в кубической фазе Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
432, 424 (сл)	Колебания Bi–O связей в [BiO <sub>6</sub> ] структурных единицах; наличие $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и кубической фазы Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
408 (сл)	Колебания Bi–O–Bi и Bi–O связей в [BiO <sub>6</sub> ] структурных единицах; колебания $\delta$ (Si–O–Si), $\delta$ (Si–O) и $\delta$ (Y–O) связей

Примечание. Условные обозначения качественных характеристик полос: С – сильная, сл – слабая.

[16, 20, 24, 25, 27]. Полосы при 488 и 448 см<sup>-1</sup> возможно связаны с колебанием Bi–O и Bi–O–Bi связей в искаженных [BiO<sub>6</sub>] структурных единицах и колебаниям Y–O связей [12, 13, 16, 28]. Обнаружены полосы поглощения при 432 и 424 см<sup>-1</sup>, которые могут относиться к колебаниям Bi–O связей в [BiO<sub>6</sub>] структурных единицах и связаны с наличием фазы  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и кубической фазы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [16, 24, 25, 29].

Все обнаруженные у композитов ИК полосы с их отнесением сведены в таблице 1.

Таким образом, установлено, что у КМ серии Vi/Y, термообработанных при 470°C, наблюдается наибольшее количество дополнительных полос в области 564–424 см<sup>-1</sup>, которые связаны формированием кубической фазы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При более низкой концентрации иттрия (КМ серии 10Vi/Y) и более высоких температурах (650 и 870°C) у КМ с одинаковой концентрацией висмута (КМ серий 10Vi/Y и КМ серии Vi/Y) проявляются в основном полосы, характерные для всех образцов КМ.

Следует отметить, что с повышением температуры тепловой обработки КМ от 470 до 650–870°C происходит исчезновение и/или уменьшение числа полос в области частот 752–424 см<sup>-1</sup>, ответственных за колебания  $\nu_s$  (Bi–O) в [BiO<sub>3</sub>] структурных единицах и наличие  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и кубической фазы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы композиционные материалы на основе матриц из высококремнеземных нанопористых стекол, активированных ионами висмута и иттрия, в зависимости от концентрации нитратов Bi/Y в растворе (от 1 : 1 до 10 : 1) и от температуры тепловой обработки композитов (от 50 до 870°C).

Проведено исследование композитов методом инфракрасной спектроскопии в зависимости от соотношения содержания введенного висмута и иттрия и температурно-временных режимов тепловой обработки композитов.

В синтезированных композиционных материалах идентифицированы колебания  $\nu$  (B–O–Si) связей; колебания  $\nu_s$  (Si–O–Si) мостиковых кислородов между тетраэдрами; колебания  $\delta$ (Si–O–Si),  $\delta$ (Si–O) связей; колебания Y–O–Y,  $\nu$  (Y–O),  $\delta$ (Y–O) связей; колебания Bi–O–Bi и Bi–O связей в [BiO<sub>6</sub>] структурных единицах; колебания  $\nu_s$  (Bi–O) в [BiO<sub>3</sub>] структурных единицах; колебания Bi–O–Si связей; колебания катионов Bi<sup>3+</sup> в [BiO<sub>6</sub>] и/или [BiO<sub>3</sub>] структурных единицах. Помимо этого обнаружены полосы, отвечающие за наличие  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и кубической фазы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Установлено влияние концентрации введенного иттрия на структуру композиционных материалов и формирование кубической фазы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> внутри порового пространства КМ.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № АААА-А19-119022290087-1 и № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu X., Staubitz A., Gesing T.M. Thermochromic Behavior of Yttrium-Substituted Bismuth Oxides // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. P. 33147–33156.
2. Mizoguchi H., Kawazoe H., Hosono H., Fujitsu S. Charge Transfer Band Observed in Bismuth Mixed-Valence Oxides, Bi<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>1.5+ $\delta$</sub>  (x = 0.3) // Solid State Communications. 1997. V. 104. P. 705–708.
3. Šulcová P., Trojan M. Thermal analysis of the (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> pigments // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2008. V. 91. P. 151–154.
4. Watanabe A. Phase equilibrium in the system Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: no possibility of  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilization // Solid State Ionics. 1996. V. 86–88. P. 1427–1430.
5. Wang S.L., Hu Z.B., Gao F., Wang C.P., Liu, X.J. Thermodynamic Assessments of the Bi–Tb and Bi–Y Systems // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2011. V. 32. P. 441–446.
6. Zhen Q., Kale G. M., Shi G., Li R., He W., Liu J. Processing of dense nanocrystalline Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid electrolyte // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 2727–2733.
7. Antropova T., Girsova M., Anfimova I., Drozdova I., Polyakova I., Vedishcheva N., Structure and spectral properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halides // J. Non-Cryst. Solids. 2014. V. 401. P. 139–141.
8. Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В. Способ изготовления люминесцентного висмут-содержащего кварцеидного материала на основе высококремнеземного пористого стекла. Патент 2605711. Заявитель и патентообладатель Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова. – № 2015117713/05; заявл. 12.05.2015; опубл. 27.12.2016, Бюл. № 36. – 17 с.: ил.
9. Reddy D.V.K., Taherunissa Sk., Prasanna A.L., Rao T.S., Veeraiiah N., Reddy M.R. Enhancement of the red emission of Eu<sup>3+</sup> by Bi<sup>3+</sup> sensitizers in yttrium alumino bismuth borosilicate glasses // Journal of Molecular Structure. 2019. V. 1176. P. 133–148.
10. Husung R.D., Doremus R.H. The infrared transmission spectra of four silicate glasses before and after exposure to water // Journal of Materials Research. 1990. V. 5. P. 2209–2217.
11. Haritha A.H., Rao R.R. Sol-Gel synthesis and phase evolution studies of yttrium silicates // Ceramics International. 2019. V. 45. P. 24957–24964.

12. *Hammad A.H., Abdelghany A.M., ElBatal H.A.* Thermal, Structural, and Morphological Investigations of Modified Bismuth Silicate Glass-Ceramics // *Silicon*. 2017. V. 9. P. 239–248.
13. *Kundu R.S., Dult M., Punia R., Parmar R., Kishore N.* Titanium induced structural modifications in bismuth silicate glasses // *Journal of Molecular Structure*. 2014. V. 1063. P. 77–82.
14. *Romo F.C., Murillo A.G., Torres D.L., Castro N.C., Romero V.H., de la Rosa E., Febles V.G., Hernández M.G.* Structural and luminescence characterization of silica coated  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  nanopowders // *Opt. Mater.* 2010. V. 32. P. 1471–1479.
15. *Cacaina D., Ylänen H., Simon S., Hupa M.* The behaviour of selected yttrium containing bioactive glass microspheres in simulated body environments // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2008. V. 19. P. 1225–1233.
16. *Ardelean I., Cora S.* FT-IR, Raman and UV-VIS spectroscopic studies of copper doped  $3Bi_2O_3 \cdot B_2O_3$  glass matix // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2008. V. 19. P. 584–588.
17. *Singh L., Thakur V., Punia R., Kundu R.S., Singh A.* Structural and optical properties of barium titanate modified bismuth borate glasses // *Solid State Sciences*. 2014. V. 37. P. 64–71.
18. *Fuss T., Moguš-Milanković A., Ray C.S., Leshner C.E., Youngman R., Day D.E.* *Ex situ* XRD, TEM, IR, Raman and NMR spectroscopy of crystallization of lithium disilicate glass at high pressure // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006. V. 352. P. 4101–4111.
19. *Dimitrov V., Dimitriev Y., Montenero A.* IR spectra and structure of  $V_2O_5-GeO_2-Bi_2O_3$  glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1994. V. 180. P. 51–57.
20. *Shanmugapriya T., Balavijayalakshmi J.* Role of graphene oxide/yttrium oxide nanocomposites as a cathode material for natural dye-sensitized solar cell applications // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2021. V. 16. article e2598. <https://doi.org/10.1002/apj.2598>
21. *Muresan L.E., Cadis A.I., Perhaita I., Indrea E.* Morpho-structural and luminescence investigations on yttrium silicate based phosphors prepared with different precipitating agents // *Central European Journal of Chemistry*. 2014. V. 12. P. 1023–1031.
22. *Hajizadeh-Oghaz M., Razavi R.S., Barekat M., Naderi M., Malekzadeh S., Rezazadeh M.* Synthesis and characterization of  $Y_2O_3$  nanoparticles by sol–gel process for transparent ceramics applications // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2016. V. 78. P. 682–691.
23. *Tanner P.A., Sun R.W.Y.* Use of preformed sols in the synthesis of luminescent lanthanide ion-doped yttria // *Journal of Materials Science*. 2001. V. 36. P. 2253–2255.
24. *McDevitt N.T., Baun W.L.* Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region ( $700-240\text{ cm}^{-1}$ ) // *Spectrochimica Acta*. 1964. V. 20. P. 799–808.
25. *Ardelean I., Rusu D.* Structural investigations of some  $B_2O_3$  based glasses // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2008. V. 10. P. 66–73.
26. *Rejisha S.R., Anjana P.S., Gopakumar N.* Effect of cerium(IV) oxide on the optical and dielectric properties of strontium bismuth borate glasses // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016. V. 27. P. 5475–5482.
27. *Eniu D., Simon S.* Structural properties of melt versus sol-gel derived yttrium aluminosilicate systems // *Ceramics International*. 2018. V. 44. P. 9581–9584.
28. *Ardelean I., Cora S., Rusu D.* EPR and FT-IR spectroscopic studies of  $Bi_2O_3-B_2O_3-CuO$  glasses // *Physica B: Condensed Matter*. 2008. V. 403. P. 3682–3685.
29. *Teja P.M.V., Babu A.R., Rao P.S., Vijay R., Rao D.K.* Structural changes in the  $ZnF_2-Bi_2O_3-GeO_2$  glass system doped with  $Fe_2O_3$  by spectroscopic and dielectric investigations // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2013. V. 74. P. 963–970.