

УДК 544-16+539.2:54

МЕХАНОХИМИЯ Vi_2O_3 . 1. ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОГО Vi_2O_3

© 2019 г. А. Н. Стрелецкий¹*, И. В. Колбанев¹, Г. А. Воробьева¹,
А. В. Леонов², А. Б. Борунова¹, А. А. Дубинский¹

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

*e-mail: str1945@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.04.2019 г.

После доработки 22.04.2019 г.

Принята к публикации 25.04.2019 г.

Методами рентгеновской дифракции, измерения удельной поверхности и синхронного термоанализа, совмещенного с масс-спектроскопией, проанализированы закономерности механической активации $\alpha\text{-Vi}_2\text{O}_3$, природа и термическая устойчивость образующихся при этом дефектов и увеличение реакционной способности оксида. Механическую активацию Vi_2O_3 можно разделить на две стадии. На стадии раскола частиц происходит рост удельной поверхности до $S = 3.2 \text{ м}^2/\text{г}$ и уменьшение размера частиц до 100 нм, а размера L областей когерентного рассеяния до 40 нм. На стадии трения S немного уменьшается, а L не изменяется. После помола на воздухе наряду с основной фазой моноклинного $\alpha\text{-Vi}_2\text{O}_3$ обнаружена фаза висмутита $\text{Vi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, возникающего в результате сорбции CO_2 из воздуха. При прогреве активированного образца висмутит разлагается с выделением CO_2 в широком температурном диапазоне. Для активированного образца наноразмерного оксида поглощение тепла при фазовом переходе $\alpha\text{-Vi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$ начинается при температуре на 10°C ниже обычной. Реакционная способность активированного Vi_2O_3 проверена на примере его восстановления в атмосфере CO . Механическая активация повышает глубину восстановления Vi_2O_3 при 600°C в 2.5 раза и снижает температуру начала восстановления примерно на 100°C .

DOI: 10.1134/S0023291219050161

1. ВВЕДЕНИЕ

Оксид висмута Vi_2O_3 существует в четырех кристаллических модификациях. Две из них – $\alpha\text{-Vi}_2\text{O}_3$ (моноклинная, пространственная группа $P2_1/c$, параметры ячейки $a = 0.585$, $b = 0.8166$, $c = 1.3827$ нм, $\beta = 90^\circ$) и $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$ (высокотемпературная, кубическая гранецентрированная, $Fm\bar{3}m$) стабильны, а $\beta\text{-Vi}_2\text{O}_3$ (тетрагональная, $P4b2$) и $\gamma\text{-Vi}_2\text{O}_3$ (кубическая, объемноцентрированная, $I23$) метастабильны. $\alpha\text{-Vi}_2\text{O}_3$ при нагревании до 727°C переходит в $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_{3-x}$ с частичной потерей кислорода. Метастабильная фаза $\beta\text{-Vi}_2\text{O}_3$ образуется при охлаждении $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$ до 646°C , а при дальнейшем охлаждении до $620\text{--}605^\circ\text{C}$ переходит в $\alpha\text{-Vi}_2\text{O}_3$. Фазу $\gamma\text{-Vi}_2\text{O}_3$ удается получить при охлаждении $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$ в среде кислорода до 635°C . Температура плавления $\alpha\text{-Vi}_2\text{O}_3$ составляет 825°C [1].

Достаточно большое количество работ посвящено изучению систем на основе Vi^{3+} , обладающих сегнетоэлектрическими, сверхпроводящими, сцинтилляционными и магнитными свойствами [2], за счет различных нецентросимметричных структур типа перовскита, флюорита, пироклора и т.д. Это связано с высокой поляризуемостью висмута и наличием у Vi^{3+} неподеленной $6s^2$ электронной пары. Все это обеспечивает широкое использование Vi_2O_3 как одного из исходных веществ при создании газовых сенсоров, антиотражающих покрытий, детекторов радиации, фотоэлектрических батарей, оптоэлектронных устройств [3]. Кроме того, широкое применение соединений висмута в различных областях промышленности связано с его безопасностью, нетоксичностью. Большое количество работ посвящено использованию катализаторов на основе оксида висмута в процессах окислительной димеризации метана [4, 5], окисления пропилена [6].

В последние годы широкое применение Bi_2O_3 нашёл в синтезе катализаторов, используемых при фотокатализе. Фотокатализаторы, приготовленные на основе оксида висмута, проявляют активность при поглощении видимого излучения, при этом возрастает каталитическая эффективность этих систем. Известно, что $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ используется при фотоминерализации хлорфенола, циануровой кислоты, дихлоруксусной кислоты [7] и формальдегида при облучении светом в видимом диапазоне [8]. Фотокаталитическую активность в реакциях разложения органических красителей демонстрируют полиморфные модификации α -, δ - и $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [9–11].

Опубликован ряд работ по механической активации (МА) Bi_2O_3 . В [12] рассмотрены свойства аморфной фазы, получаемой методом МА этого оксида. МА двух- и трехкомпонентных смесей, содержащих Bi_2O_3 , применяется для приготовления висмутсодержащих высокотемпературных пьезоэлектриков [13], различной керамики для СВЧ-печей [14–16], механохимической стабилизации фазы $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, приготовления нанокompозитов $\text{Bi-Fe}_2\text{O}_3$ [17] и т.д.

В последнее время стало очевидным, что Bi_2O_3 является одним из наиболее перспективных материалов для приготовления твердооксидных топливных элементов. Высокотемпературная фаза $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ считается одним из лучших кислород-ионных проводников и обладает высокодефектной структурой флюорита [18–20]. $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ характеризуется уникальными свойствами: высокими поляризуемостью катионной решетки и степенью разупорядочения анионной подрешетки, присутствием до 25% анионных вакансий и сильно асимметричным окружением ионов висмута. Все это приводит к очень высокой ионной проводимости $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ – на 2 порядка большей, чем у стабилизированного ZrO_2 : при 730°C она равна $1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Подчеркнем, что для $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, так же как и для ZrO_2 , возникает необходимость стабилизации этой высокотемпературной модификации. Для того чтобы сохранить высокотемпературную модификацию $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре, необходимо провести замещение части катионов Bi^{3+} на M^{n+} (M – щелочноземельный элемент, Ln , Y , Pb , Mo , W , Sn) [18–20]. Выполнены первые попытки применить для этого методы механохимии [21].

Еще одна возможность применения $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ – его использование в составе энергонасыщенных нанокompозитов ряда Me/X (X – твердый окислитель). Одним из перспективных способов приготовления нанокompозитов с рекордными свойствами (например, с большой скоростью горения) является метод МА [22–24]. Повышение

химической активности в процессе МА может быть связано как с созданием большой поверхности контакта компонентов, так и с образованием разнообразных точечных и линейных дефектов, в том числе, на поверхности [25].

Настоящий цикл работ посвящен возможностям использования методов механохимии для улучшения свойств композитов, содержащих Bi_2O_3 . В первой работе проанализированы образование и свойства дефектной структуры $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при его МА.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ марки “х. ч.”. В связи с тем, что в исходном оксиде висмута оказалось значительное количество карбоната висмута, перед проведением экспериментов образцы прогревали на воздухе при температуре $650\text{--}670^\circ\text{C}$. При этом происходит разложение карбоната с выделением CO_2 в газовую фазу. Дифракционные данные подтвердили исчезновение линий карбоната и однофазность Bi_2O_3 после такой термообработки.

Механоактивацию основного количества образцов проводили в мельнице SPEX-8000 на воздухе. Загрузка оксида – 13 г. Масса шаровой загрузки – 43 г (4 шара диаметром 10 мм и 10 шаров диаметром 5 мм). В отдельных опытах была использована существенно более энергонапряженная планетарная мельница Активатор-2SL.

Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Дрон-3М. Количественный фазовый состав определяли, пользуясь программой Phan% [26]. Размер L областей когерентного рассеяния (ОКР), величину микроскажений (с учетом геометрического уширения), а также параметры решетки рассчитывали с помощью программы Profile [26].

Удельную поверхность S образцов, предварительно прогретых в вакууме при 150°C , определяли из изотерм низкотемпературной адсорбции аргона по методу БЭТ.

Термогравиметрические исследования проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449C (NETZSCH, Германия), сопряженного с масс-спектрометром Aeolos-32, в среде инертного газа He высокой чистоты (марка “55”, 99.9995%) при различных значениях температуры вплоть до 900°C . Скорость нагрева образца составляла 10 град/мин .

Восстановление $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ проводили в среде CO при температуре до 600°C .

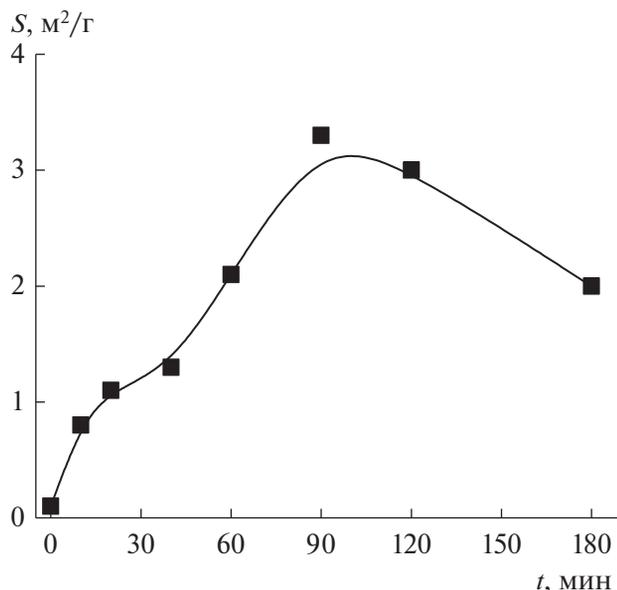


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности оксида висмута от продолжительности механоактивации.

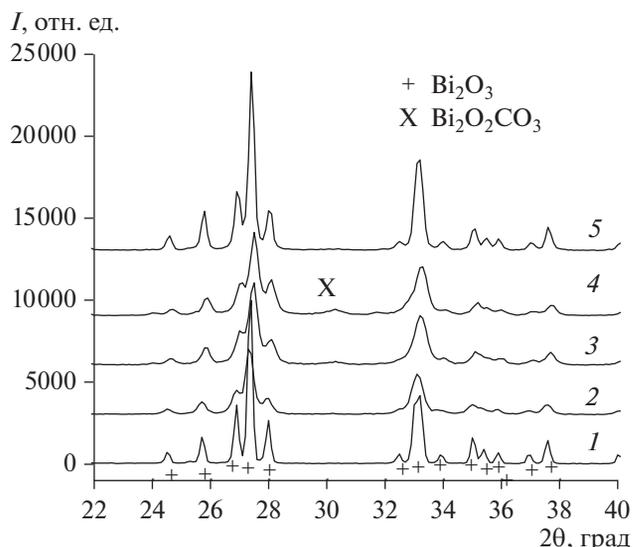


Рис. 2. Дифрактограммы исходного (1), активированных (2–4) и прогретого до 400°C после активации (5) образцов Bi_2O_3 . Время активации: 2 – 20, 3 – 90, 4, 5 – 180 мин.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Механическая активация Bi_2O_3

На рис. 1 приведена зависимость величины удельной поверхности $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ от времени t его МА. Видно, что значение S увеличивается к $t = 90$ мин от 0.1 до 3.3 м²/г, а затем уменьшается. По аналогии с [27] начальный участок роста удельной поверхности и уменьшения размера частиц мы назовем стадией раскола, а участок активации материала на этапе уменьшения удельной поверхности – стадией трения. Из максимальной величины S в предположении сферической формы монодисперсных частиц можно оценить их диаметр D по соотношению $S = 3/(\rho D)$, где ρ – плотность Bi_2O_3 . Подставляя значения $S = 3.3$ м²/г и $\rho = 9.36$ г/см³, получаем $D \sim 100$ нм.

На рис. 2 представлены дифрактограммы исходного и механически активированных образцов Bi_2O_3 . На дифрактограмме исходного образца зарегистрированы линии только одной фазы – моноклинного $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с параметрами $a = 5.8622 \pm 0.0017$, $b = 8.1516 \pm 0.0039$, $c = 7.5292 \pm 0.0009$ Å,

$\beta = 113.057 \pm 0.018^\circ$, что близко к табличным значениям. При МА на стадии раскола образец остается однофазным, а при временах активации более 90 мин появляются линии, соответствующие фазе висмутита $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (рис. 2 и табл. 1). При максимальной степени активации количество висмутита достигает 18 мас. %. Так как МА проводили на воздухе, то можно полагать, что образование висмутита обусловлено хемосорбцией CO_2 из воздуха.

При МА параметры фазы $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в пределах точности измерений не изменяются, однако ширина дифракционных линий увеличивается. Анализ, проведенный с учетом геометрического уширения, показал, что уширение линий является чисто блочным, а размеры L ОКР приведены в табл. 1. Видно, что на стадии раскола значение L уменьшается до примерно 40 нм, а на стадии трения оно не изменяется.

В результате МА в образце возникают парамагнитные дефекты, регистрируемые в спектрах ЭПР. На стадии раскола спектры ЭПР X-диапа-

Таблица 1. Фазовый состав, размер L областей когерентного рассеяния при разной продолжительности активации t $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и потеря массы $\Delta M(T)$ при прогреве образцов в He до 800 и 900°C

№ образца	t, мин	Фазовый состав, мас. %	L, нм	$\Delta M(800)$	$\Delta M(900)$
1	0	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	–	0.22%	0.42%
2	20	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	52 ± 4	–	–
3	90	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ + следы $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	38 ± 3	–	–
4	180	82 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ + 18 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	40 ± 3	1.63%	1.80%

Таблица 2. Относительное уменьшение удельной поверхности S/S_0 образцов α - Bi_2O_3 , активированных в течение времени t , при их хранении при комнатной температуре и прогреве. S_0 – удельная поверхность сразу после активации, $S(1 \text{ год})$ – значение S после хранения МА-образца в течение 1 года, $S(400)$ и $S(700)$ – значения S после прогрева МА-образцов до 400 и 700°C

№ образца	t , мин	$S(1 \text{ год})/S_0$	$S(400)/S_0$	$S(700)/S_0$
1	90	0.71	0.45	–
2	90	–	0.38	0.15
3	180	0.87	0.71	–

зона имеют вид широких линий, расположенных от очень слабых полей (большие значения g -фактора) до области центральных полей (вблизи 0.3 мТл для $g = 2$). С увеличением продолжительности активации интенсивность этих линий возрастает. На стадии трения, при временах МА $t > 90$ мин на фоне этого спектра в той же протяженной области регистрации ЭПР проявляются парамагнитные дефекты с множественными разрешенными линиями тонкой структуры. На качественном уровне высокая мультиплетность и большие значения g -фактора свидетельствуют о локализации дефектов вблизи ядер висмута (спин $I_{\text{Bi}} = 9/2$ формирует 10 линий сверхтонкой структуры для каждой ориентации дефекта в порошkovом образце; сильная спин-орбитальная связь приводит к значительным расщеплениям магнитных подуровней электрона в малых полях спектрометра). Определение состава и структуры дефектов требует количественного анализа полученных спектров, выходящего за рамки данной работы.

3.2. Термическая устойчивость дефектов

Данные о поведении МА-образцов при их прогреве приведены в табл. 2 и на рис. 3 и 4. В табл. 2 сопоставлены данные по изменению удельной поверхности образцов при их хранении при комнатной температуре или прогреве до разных значений температуры. Образцы 1 и 2 в табл. 2 соответствуют максимуму удельной поверхности (рис. 1), а образец 3 получен при максимальной продолжительности МА. Оказалось, что хранение активированных образцов на воздухе в течение года приводит к уменьшению величины удельной поверхности, причем для образца 1 этот эффект выражен ярче, чем для образца 3 с максимальной продолжительностью активации. Последующий прогрев до 400°C сопровождается дальнейшим уменьшением величины S . Для образца 1 к 400°C удельная поверхность уменьшается более чем в два раза, а для образца 3 значение S после прогрева до 400°C составляет 71% от исходного. Образец 2 был приготовлен недавно, и для

него измерения S проведены сразу после получения. В этом случае уменьшение удельной поверхности после прогрева до 400°C оказалось более существенным, чем в предыдущих случаях, а после прогрева до 700°C величина S уменьшилась почти на порядок.

Одновременно со спеканием порошка при прогреве происходит уменьшение ширины дифракционных линий, обусловленное ростом размеров ОКР. Спектр 5 на рис. 2 измерен после прогрева МА-образца 4 до 400°C. Видно, что ширина линий этого спектра несколько уменьшилась по сравнению со спектром 4. Оценки по формуле Шеррера показали, что после прогрева до 400°C значение L увеличилось до 75 нм.

На рис. 3 сопоставлены данные калориметрических, термогравиметрических и масс-спектральных измерений при прогреве исходного и механоактивированного Bi_2O_3 . При прогреве исходного оксида происходит уменьшение массы (кривая 1' рис. 3, табл. 1) в диапазоне 100–800°C на 0.22% (выделение остатков CO_2 и соединения с массой 30). При температуре 800–900°C наблюдается увеличение ионного тока O_2 (I'') и дополнительное уменьшение массы образца (табл. 1). Можно полагать, что в этом температурном диапазоне происходит разложение оксида с выделением кислорода. На ДСК-кривой (I) наблюдаются эндоэффекты при 733 и 812°C, связанные с фазовым переходом α - $\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta$ - Bi_2O_3 и плавлением Bi_2O_3 соответственно. При повторном прогреве исходного образца (данные не приведены) потери массы до 800°C практически нет, а в диапазоне 800–900°C снова наблюдается выделение кислорода, зафиксированное методами масс-спектрометрии и термогравиметрии (ТГ). Оба эндотермических процесса (фазовый переход и плавление) при повторном прогреве также наблюдаются, однако величины тепловых эффектов заметно меньше. Оказалось, что жидкий оксид висмута растворяется в стенках кюветы ДСК, что ограничивает возможности количественных высокотемпературных измерений.

Активированному образцу Bi_2O_3 на рис. 3 соответствуют кривые 2, 2', 2'' и 2'''. В этом случае при низких температурах наблюдается более существенное уменьшение массы (кривая 2'), обусловленное выделением CO_2 – максимальным при 340°C (кривая 2'') и продолжающимся при более высоких значениях температуры. Выделение CO_2 вызвано разложением висмутита $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (дифрактограмма 4 рис. 2 и табл. 1), который образовался при помолке в результате сорбции углекислого газа из воздуха. После прогрева фаза висмутита из образца исчезла (спектр 5 рис. 2). Если исходить из дифракционных данных по содержанию висмутита в образце (табл. 1), уменьшение массы при реакции

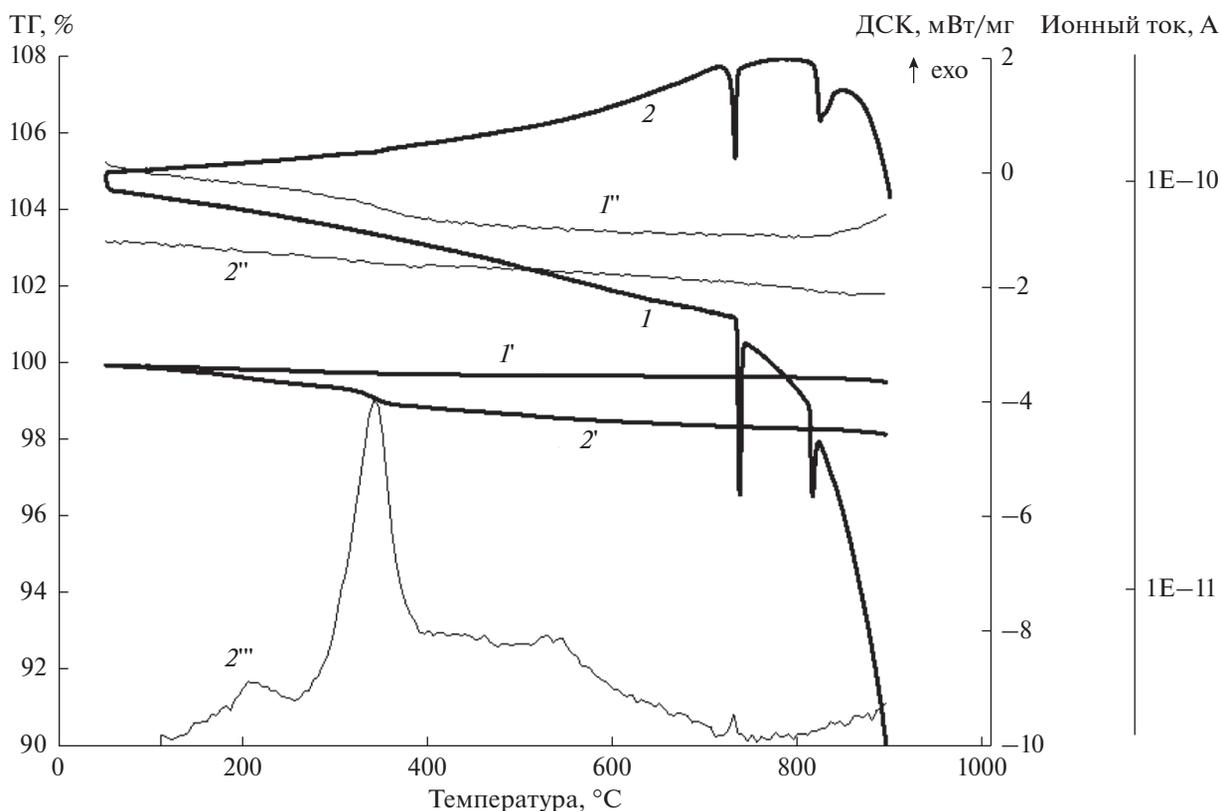
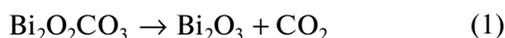


Рис. 3. Данные ДСК (1, 2), ТГ (1', 2') и измерений ионного тока O_2 (1'', 2'') для исходного (1, 1', 1'') и активированного 180 мин (2, 2', 2'') образцов Bi_2O_3 ; 2''' — ионный ток CO_2 для активированного образца.



должно составлять $18 \times (44/510) = 1.56\%$. Это значение совпадает с экспериментальными данными по уменьшению массы образца к 800°C на 1.63%. При дальнейшем прогреве до 900°C опять происходит уменьшение массы. Давление O_2 , однако, при этом не изменяется (кривая 2'', рис. 3).

Положение и форма двух высокотемпературных эндотермических пиков для максимально активированного образца заметно изменены по сравнению с исходным образцом Bi_2O_3 (рис. 4). Следует отметить, что для исходного образца температура фазового перехода $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ примерно соответствует литературным данным, а температура плавления ниже стандартного значения примерно на 10°C [1]. Для активированного образца температура фазового перехода сдвинута в низкотемпературную область примерно на 10°C , а кривая плавления — на 10°C в сторону более высоких температур. Сдвиг фазового перехода $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в низкотемпературную область может быть обусловлен образованием при МА наноразмерных частиц оксида, причина сдвига температуры плавления требуют дополнительного исследования. Не исключено, что в

форму кривых плавления вносит вклад растворение жидкого висмута в стенках кюветы.

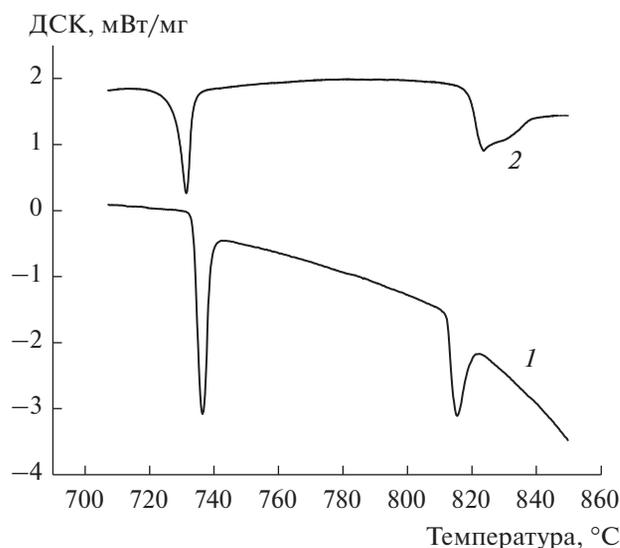


Рис. 4. Тепловые эффекты для неактивированного (1) и активированного в течение 180 мин (2) образцов Bi_2O_3 .

Таблица 3. Концентрация Vi , образовавшегося при восстановлении Vi_2O_3 в атмосфере CO , по данным о потере массы (ΔM), количественного фазового анализа и о его теплоте плавления Q . S – удельная поверхность, ΔM_{exp} и ΔM_b – значения экспериментальной и фоновой потерь массы

№ образца	S , $\text{m}^2/\text{г}$	ΔM , %			РФА	ДСК	
		ΔM_{exp}	$\Delta M_{\text{exp}} - \Delta M_b$	$[\text{Vi}]$, мас. %	$[\text{Vi}]$, мас. %	Q , Дж/г	$[\text{Vi}]$, мас. %
1	0.41	1.91	1.26	12.2	9.3	4.29	9.1
2	4.5	7.49	6.52	63.3	52.8	26.36	55.9
3	2.4	6.13	5.16	50	38.6	20.11	42.6

Форма спектра ЭПР и концентрация парамагнитных центров, согласно предварительным данным, не изменяется при прогреве до 400°C .

3.3. Реакционная способность активированного Vi_2O_3

Реакционная способность исходного и механически активированных образцов $\alpha\text{-Vi}_2\text{O}_3$ была сопоставлена на примере реакции восстановления Vi_2O_3 при прогреве в атмосфере CO . Для этого помимо исходного Vi_2O_3 были использованы образцы, полученные его помолом в течение 2 и 4 мин в энергонасыщенной планетарной мельнице Активатор-2SL. Величины удельной поверх-

ности этих образцов приведены в первом столбце табл. 3. Образец 1 являлся исходным порошком $\alpha\text{-Vi}_2\text{O}_3$, образец 2 соответствовал максимуму удельной поверхности (см. рис. 1), а образец 3 был близок к образцу с максимальной дозой активации, приготовленному уже на стадии трения. Были проведены опыты по восстановлению всех этих образцов оксида при их прогреве в ДСК-ячейке в атмосфере CO (рис. 5). Схема опытов была следующей: прогрев в CO до 600°C , охлаждение в He и повторный прогрев в He до 350°C (выше температуры плавления висмута). После этого измеряли рентгеновские дифрактограммы.

Из рис. 5 следует, что при прогреве в CO масса образца уменьшается одновременно с ростом вы-

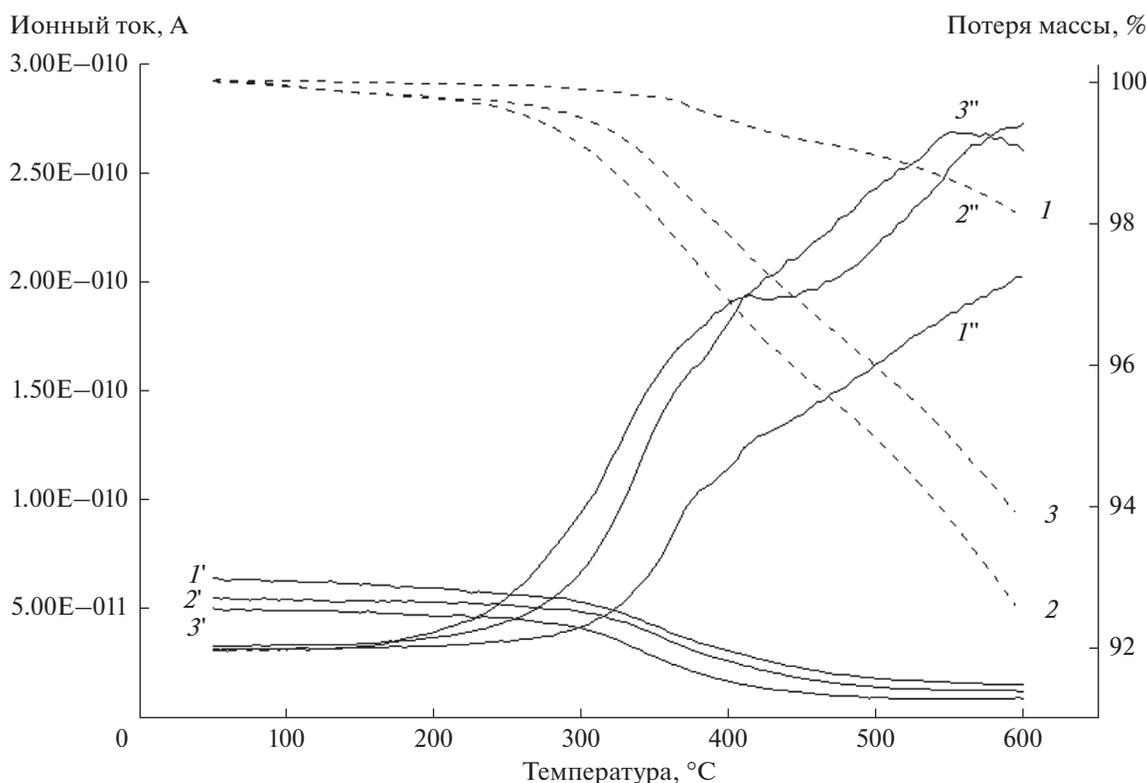


Рис. 5. Уменьшение массы (кривые $1-3$), снижение парциального давления кислорода (кривые $1'-3'$) и выделение CO_2 (кривые $1''-3''$) при прогреве исходного ($1-1'$) и активированных образцов № 2 ($2-2''$) и № 3 ($3-3''$) в атмосфере CO .

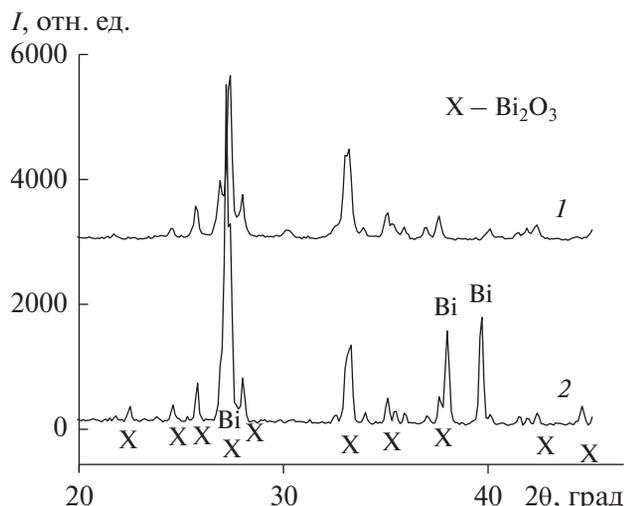


Рис. 6. Дифрактограммы активированного образца Bi_2O_3 (№ 3 в табл. 3) до (1) и после (2) прогрева в CO .

деления CO_2 . Естественно полагать, что уменьшение массы обусловлено, прежде всего, отрывом атома кислорода от оксида для образования CO_2 из CO .

Дифракционные данные (рис. 6) подтверждают, что после прогрева образцов в CO образуется фаза Bi . Следует отметить, во всех образцах присутствуют только фазы Bi_2O_3 и Bi , а в образце 2 обнаружены еще следы карбоната.

Таким образом, протекает реакция



Как видно на рис. 5, восстановление исходного образца 1 начинается при 350°C . Уменьшение массы к 600°C составляет 1.91%. Вычитая фоновое изменение массы и учитывая, что убыль массы обусловлена отрывом кислорода, получаем, что в этом опыте образовалось 12 мас. % висмута. В активированных образцах 2 и 3 реакция начинается примерно на 100°C ниже, а степень превращения заметно выше. Следует отметить, что максимальное превращение характерно для образца 2, т.е. для образца с наибольшей удельной поверхностью.

Из рис. 5 следует также, что одновременно с выделением CO_2 происходит уменьшение парциального давления O_2 . Это указывает на определенное участие газофазного кислорода в образовании CO_2 .

На рис. 7 приведены термограммы образцов при их прогреве в He после восстановления в CO . Эндотермические пики соответствуют плавлению висмута, образовавшегося при восстановлении Bi_2O_3 в CO . Там же приведена кривая плавления “эталонного” висмута. Видно, что температура плавления “восстановленного” висмута

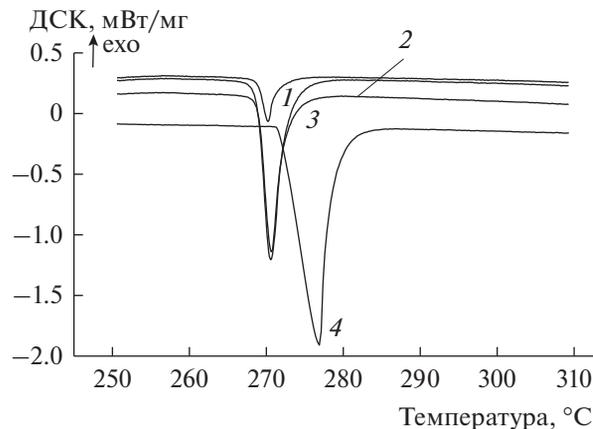


Рис. 7. Термограммы плавления висмута при повторном прогреве образцов в He после восстановления в CO . Номера кривых 1–3 соответствуют номерам образцов в табл. 3; кривая 4 относится к эталонному образцу Bi .

примерно на 3°C ниже, чем эталонного образца. Из площади пиков можно оценить количество образовавшегося висмута.

В табл. 3 сопоставлены данные трех методов (РФА, ТГ и ДСК) определения количества образовавшегося висмута. Видно, что результаты, полученные с помощью РФА и измерения теплоты плавления, хорошо совпадают. В то же время при расчете содержания Bi по потере массы надо учитывать выделение из образца CO_2 . Такая поправка сделана, однако очевидно, что точность этого метода ниже.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, механическую активацию $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ можно разделить на две стадии – раскола и трения.

На стадии раскола уменьшается средний размер частиц до 100 нм и растет удельная поверхность S до $3.2 \text{ м}^2/\text{г}$, уширяются дифракционные линии, вследствие уменьшения размеров ОКР до 40 нм, возникают парамагнитные дефекты. Сформировавшаяся на стадии раскола дефектная структура достаточно легко релаксирует. При длительном хранении на воздухе значение S активированного образца оксида уменьшается на 30%. Прогрев активированного Bi_2O_3 до 400°C сопровождается уменьшением S более чем в два раза с одновременным ростом размеров ОКР, а прогрев до 700°C приводит к падению значения S почти на порядок величины.

При увеличении дозы активации удельная поверхность перестает расти и происходит агрегирование частиц материала, сопровождающееся уменьшением величины S в 1.5–2 раза при сохра-

нении размеров ОКР. Эту стадию мы называем стадией трения. В таких агрегатах поверхность обладает большей термической устойчивостью: при прогреве до 400°C образца α - Bi_2O_3 , активированного с максимальной дозой, S уменьшается только на 30%. На стадии трения образуются парамагнитные дефекты, имеющие множественные линии тонкой структуры и расположенные вблизи ядер висмута. Однако строение и состав этих парамагнитных дефектов пока не удалось расшифровать.

После помола на воздухе на стадии трения наряду с основной фазой моноклинного α - Bi_2O_3 обнаружена фаза висмутита $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, возникающая в результате сорбции оксидом CO_2 из воздуха. При прогреве активированного образца висмутит разлагается с выделением CO_2 в широком температурном диапазоне. Для активированного образца наноразмерного оксида поглощение тепла при фазовом переходе α - $\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta$ - Bi_2O_3 начинается при температуре на 10°C ниже обычной.

Реакционная способность активированного Bi_2O_3 проверена на примере его восстановления в атмосфере CO . Механическая активация повышает степень восстановления Bi_2O_3 при 600°C в 2.5 раза и снижает температуру начала восстановления примерно на 100°C.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований 19-03-00358 и 16-29-01030а (А.Н. Стрелецкий, И.В. Колбанев, Г.А. Воробьева, А.В. Леонов, А.Б. Борунова) и в рамках государственного задания, тема V.45.12, 0082-2014-0012, № АААА-А17-117040310008-5 (А.А. Дубинский).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Medernach J.W., Snyder R.L.* // J. Am. Ceram. Soc. 1978. V. 61. P. 494.
2. *Орлов В.Г., Буш А.А., Иванов С.А., Журов В.В.* // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. С. 865.
3. *Юхтин Ю.М., Михайлов Ю.И.* Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2001.
4. *Воскресенская Е.Н., Куртеева Л.И., Анишиц А.Г.* // Нефтехимия. 1991. Т. 31. С. 416.
5. *Воскресенская Е.Н., Куртеева Л.И., Цыганкова С.И., Анишиц А.Г.* // Химия твердого топлива. 1993. № 2. С. 79.
6. *Lei Y.-H., Chen Z.-X.* // Sci. China Chem. 2015. V. 58. P. 593.
7. *Eberl J., Kisch H.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2008. V. 7. P. 1400.
8. *Ai Z., Huang Y., Lee S., Zhang L.* // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 2044.
9. *Schlesinger M., Schulze S., Hietschold M., Mehring M.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 1047
10. *Iyyapushpam S., Nishanthi S.T., Padiyan D.P.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 601. P. 85.
11. *Wu Y., Lu G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 4165.
12. *Рыков А.И., Павлюхин Ю.Т., Болдырев В.В., Сиротина Н.И., Кольшев А.Н.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1986. Вып. 2. С. 36.
13. *Ng S.H., Xue J.M., Wang J.* // Mater. Chem. Phys. 2002. V. 75. P. 131.
14. *Zhou D., Wang H., Yao X., Pang L.-X., Zhou H.-F.* // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. P. 139.
15. *Petkov V., Selbach S.M., Einarsrud M.-A., Grande T., Shastri S.D.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. P. 185501.
16. *Poleti D., Karanovic L., Zdu M., Jovalekic C., Brankovic Z.* // Solid State Sci. 2004. V. 6. P. 239.
17. *Jiang N., Wachsman E.D., Jung S.-H.* // Solid State Ion. 2002. V. 150. P. 347.
18. *Obbade S., Huve M., Suard E., Drache M., Conflant P.* // J. Solid State Chem. 2002. V. 168. P. 91.
19. *Battle P.D., Catlow C.R.A., Heap J.M., Moroney L.M.* // J. Solid State Chem. 1986. V. 63. P. 8.
20. *Battle P.D., Catlow C.R.A., Moroney L.M.* // J. Solid State Chem. 1987. V. 67. P. 42.
21. *Poleti D., Karanovic L., Zdujic M., Jovalekic C., Brankovic Z.* // Solid State Sci. 2004. V. 6. P. 239.
22. *Dreizin E.L.* // Prog. Energy Combust. Sci. 2009. V. 35. P. 141.
23. *Baláz P., Achimovičová M., Baláz M., Billik P., Cherkazova-Zheleva Z., Criado J.M., Delogu F., Dutková E., Gaffet E., Gotor F.J., Kumar R., Mitov I., Rojac T., Senina M., Streletskii A., Wieczorek-Ciurawa K.* // Chem. Soc. Rev. 2013 V. 42. P. 7571.
24. *Dolgoborodov A.Yu.* // Combust. Explos. Shock Waves. 2015. V. 51. P. 86.
25. *Streletskii A.N., Sivak M.V., Dolgoborodov A.Yu.* // J. Mater Sci. 2017. V. 52. P. 11810.
26. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* // Met. Sci. Heat Treat. 2000. V. 42. P. 309.
27. *Стрелецкий А.Н., Бутягин П.Ю.* // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 770.