

# СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$

© 2019 г. Н. А. Ломанова<sup>a</sup>, \*, М. В. Томкович<sup>a</sup>, А. В. Осипов<sup>b</sup>, В. Л. Уголков<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе, ул. Политехническая 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия  
\*e-mail: natus@mail.ioffe.ru

<sup>b</sup> Институт химии силикатов имени И. В. Гребеницкого Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

Поступило в Редакцию 22 июля 2019 г.

После доработки 22 июля 2019 г.

Принято к печати 25 июля 2019 г.

Термической обработкой соосажденной композиции синтезированы нанокристаллические титанаты висмута  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  ( $115 \pm 5$  нм),  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $60 \pm 5$  нм),  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $105 \pm 5$  нм),  $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$  ( $82 \pm 5$  нм),  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  ( $102 \pm 5$  нм). Установлено, что размер кристаллитов целевого продукта определяется минимальным размером кристаллитов первой кристаллизующейся фазы в реакционной системе. Определено, что технологические параметры синтеза и спекания материалов зависят от температуры плавления поверхностной (неавтономной) фазы. Показано, что на формирование материалов основное влияние оказывает кинетический фактор, влияние структурных особенностей менее выражено.

**Ключевые слова:** нанокристаллы, титанат висмута, термическое поведение

**DOI:** 10.1134/S0044460X19100147

Структурное разнообразие, широкий спектр физико-химических и функциональных свойств у реализующихся в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$  соединений дают возможность получать материалы на их основе для самых разнообразных технических приложений. Фазовые соотношения в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$  описаны в работах [1–3]. В настоящее время в этой системе установлено наличие следующих соединений:  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ . Соединение  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  имеет самую высокую температуру перитектического разложения ( $1275^\circ\text{C}$  [1]). Существует две модификации этого соединения: низкотемпературная моноклинная  $\alpha$ -форма, которая переходит при температуре около  $233^\circ\text{C}$  в  $\beta$ -форму [4]. По своим физическим свойствам  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  является анти-сегнетоэлектриком, а в  $\beta$ -фазе находится в параллелическом состоянии [5, 6].

Титанат висмута  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , имеющий слоистую перовскитоподобную структуру типа фаз Ауривиллиуса  $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{M}_m\text{O}_{3m+3}$  ( $m = 3$ ) с тремя монооктаэдрическими слоями в перовскитоподобном блоке [7], применяется как высокотемпературный сегнетоэлектрик. Согласно ранне-

му варианту фазовой диаграммы системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$  [1],  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  претерпевает перитектическое разложение при температуре порядка  $1210^\circ\text{C}$  с образованием  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ . По более поздним данным [3], точка разложения  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  находится немного ниже ( $1200^\circ\text{C}$ ) и это соединение разлагается с образованием  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

Соединение  $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$  описано в работе [2], но в ряде других работ (например, [4]) о нем не сообщается. Авторы [9] наблюдают это соединение до температуры  $600^\circ\text{C}$ , выше которой оно разлагается на  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ . Проблема обнаружения этого соединения связана с близостью его структуры к  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  и их сложно различить рентгенографически. Поэтому существование  $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$  в достаточно устойчивой форме в настоящее время является спорным. Соединение  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  имеет структуру силленита [10, 11] и разлагается при температуре около  $865^\circ\text{C}$  [2]. Оптические и фотокаталитические свойства силленитов представляют большой интерес и обсуждаются во многих работах (см., например, [11]).

Соединение  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  со структурой кубического пирохлора [12] в ряде работ [13–15] указыва-

Данные об особенностях фазообразования в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 

Целевая фаза	Bi:Ti	$V_Z$	$T_s, ^\circ\text{C}$	$d, \text{нм}$	Промежуточная фаза	$T^1, ^\circ\text{C}$	$d^1, \text{нм}$
$\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$	2.1:3.9	230	700	115±5	$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	600	70±5
$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	2.1:1.9	141	650	105±5	$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	550	74±5
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	4.3:3.1	237	500	60±5	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	450	35±5
$\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$	7.8:1.2	520	550	82±5	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	400	57±5
$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	11.7:1.1	521	600	102±5	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	350	34±5

ется как нестехиометрическое. В работах [13–17] отмечалась ограниченная температурная область стабильности этого соединения и показано, что при 650–700°C оно разлагается с образованием  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ . В работе [18] показана возможность устойчивого существования  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  до 750°C.

Традиционным методом синтеза титанатов висмута является твердофазный [9, 19–23], который, однако, не позволяет получать материалы при низких температурах, что может нарушать однородность по составу и строению материалов вследствие испарения оксида висмута. Особенно это касается самого высокотемпературного соединения  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ , твердофазная реакция формирования которого активно протекает выше 1000°C. Механическая гомогенизация исходной композиции также может приводить к внесению примесей и неоднородности состава материалов, что ухудшает их микроволновые свойства [23]. Как показано в работе [24], соединение  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  со структурой пирохлора сложно получить методом твердофазных химических реакций из-за неопределенности с областью его устойчивого существования.

В работах [22, 25–31] рассмотрены особенности низкотемпературных методик синтеза нанокристаллов на основе системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ . Несмотря на возможность существенного понижения температуры формирования соединения из нанокристаллической композиции, зачастую его получают при избыточно высоких температурах для того, чтобы избежать формирования вторичных фаз, влияющих на функциональные свойства материала. Противоречивая информация о механизмах формирования и устойчивости нанокристаллов  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  затрудняет получение однофазных материалов на их основе, а также является

причиной ошибочных данных о свойствах соединений. В частности, материалам на основе пирохлора  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  приписывают сегнетоэлектрические свойства из-за наличия в продуктах реакции сегнетоэлектрика  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  [25].

Изучению влияния химической предыстории реакционной системы на фазообразование и поиску физико-химических и термодинамических факторов, влияющих на формирование и устойчивость нанокристаллов различной структуры, в том числе на основе системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ , посвящены работы [32–34]. Дальнейший анализ условий, обеспечивающих получение однофазных материалов на основе титанатов висмута, является актуальной задачей.

Целью представленной работы является определение особенностей формирования нанокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  и установление параметров синтеза нанокристаллических материалов на их основе. Методом термической обработки соосажденной композиции получены нанопорошки на основе системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ . Результаты элементного анализа (см. таблицу) показали, что соотношение Bi–Ti хорошо соответствует формулам соединений  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ .

По данным рентгеновской дифрактометрии, образцы соосажденных композиций являлись рентгеноаморфными. На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы образцов после завершающей стадии синтеза, длительность которой составляла 5 ч, а температура синтеза ( $T_s$ ) определялась индивидуально для каждого образца с целью получить нанопорошки с наименьшим размером кристаллитов  $d$  (см. таблицу). Основные рефлексы на дифрактограммах проиндексированы:  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  (PDF

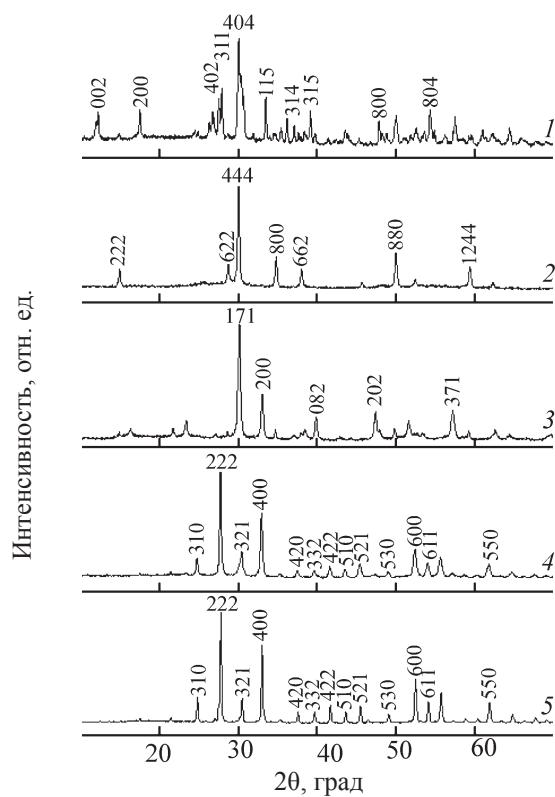


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  (1),  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (2),  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (3),  $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$  (4),  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  (5).

83-672),  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (PDF 32-118),  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (PDF 35-795),  $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$  (PDF 34-97),  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  (PDF 34-97). Данные об объеме формульной единицы ( $V_Z = V/Z$ , где  $V$  – объем элементарной ячейки,  $Z$  – число формульных единиц в элементарной ячейке) приведены в таблице.

По данным РФА, формирование  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  происходит через серию промежуточных фаз, когда на начальной стадии в реакционной системе присутствует значительное количество рентгеноаморфного вещества. На рентгеновских дифрактограммах  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  после всех этапов синтеза другие кристаллические фазы не фиксировались.

Данные о сформировавшейся в реакционной системе первой кристаллической фазе, ее температуре кристаллизации ( $T^1$ ) и размерах кристаллитов ( $d^1$ ) приведены в таблице. Можно видеть, что от величин  $T^1$  и  $d^1$  зависят величины  $T_s$  и  $d$  (характеризующие целевую фазу), т. к. они определяются особенностями фазообразования на

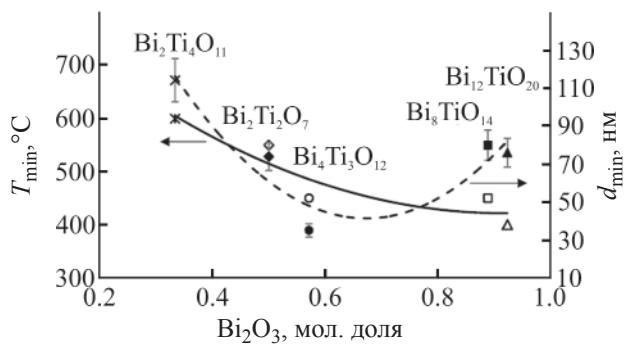


Рис. 2. Зависимость минимального размера кристаллитов  $d_{min}$  целевой фазы и температуры ее образования  $T_{min}$  от объема формульной единицы содержания висмута в структуре.  $x$ ,  $\times$  –  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ;  $\diamond$ ,  $\diamond$  –  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ;  $\bullet$ ,  $\circ$  –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ;  $\blacksquare$ ,  $\square$  –  $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$ ;  $\blacktriangle$ ,  $\Delta$  –  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ .

промежуточных стадиях синтеза. Так, например, формирование соединения  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  с наибольшим размером кристаллитов ( $d = 115 \pm 5$  нм, см. таблицу) происходит при  $700^\circ\text{C}$  через промежуточное соединение со структурой пирохлора  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $d^1 = 70 \pm 3$  нм, см. таблицу), которое образовалось в системе при  $T^1 = 600^\circ\text{C}$ . В соответствии с этим, величина  $d$  целевого продукта определяется температурой синтеза  $T_s$  и больше у тех материалов, синтез которых сопровождался образованием промежуточной фазы с другой структурой и с большей величиной  $d^1$ .

На рис. 2 показаны зависимости минимального размера кристаллитов целевого продукта  $d_{min}$  и температуры его формирования  $T_{min}$  от содержания висмута в структуре. Величина  $T_{min}$  слабо убывает при увеличении содержания висмута в системе и для большинства соединений близка к температуре плавления поверхностной (двумерной неавтономной) фазы частиц ( $450 \pm 50^\circ\text{C}$  [35, 36]). При этом наименьшее значение  $d_{min} = d^1 = 35$  нм наблюдается у  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , формирование которого происходило вблизи этой температуры и не сопровождалось образованием промежуточных фаз (см. таблицу). Соответственно, на завершающей стадии синтеза материал на основе  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  также имеет наименьшее значение  $d$ .

Для определения оптимальных условий получения материалов на основе системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{TiO}_2$  были проанализированы зависимости, отражающие изменения относительного среднего объема кристаллитов ( $v$ ) и рост доли целевой

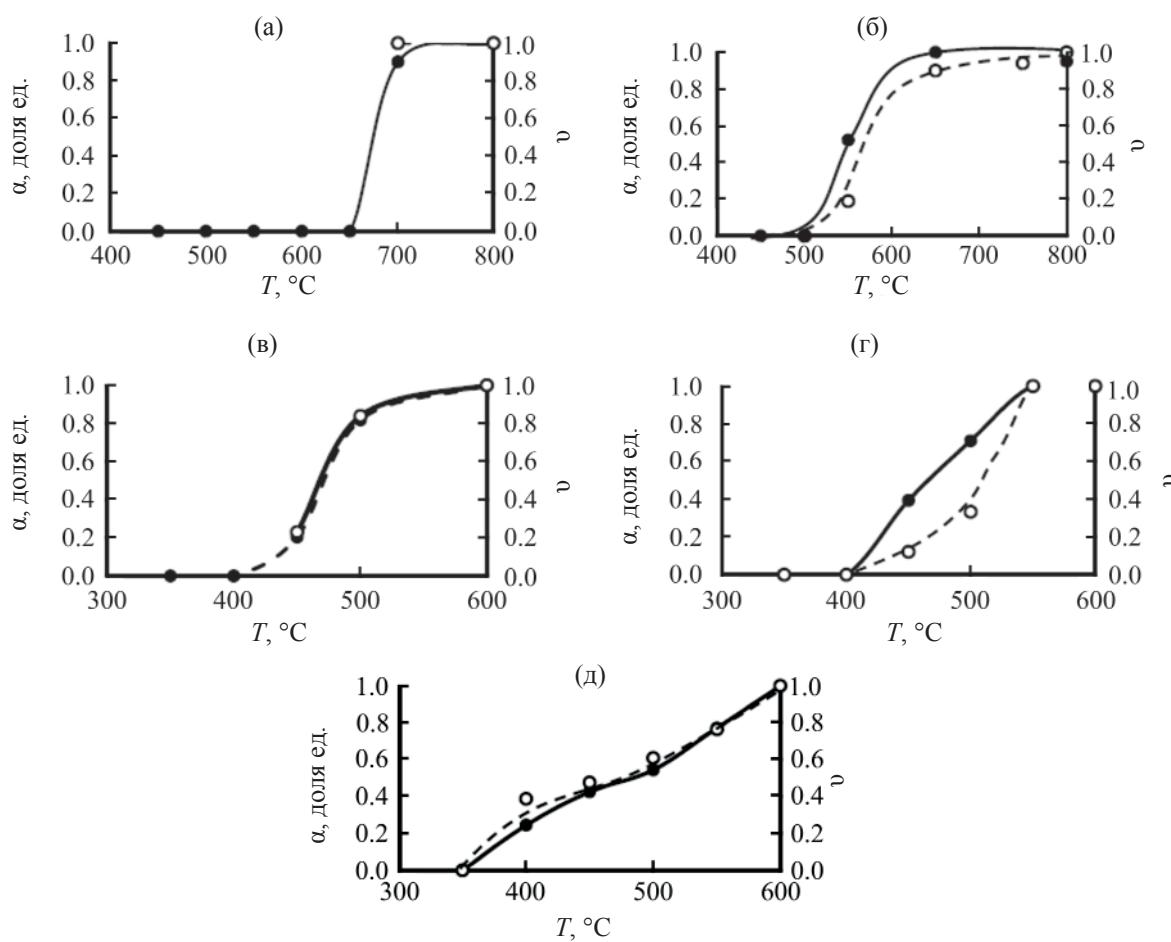


Рис. 3. Изменение степени превращения  $\alpha$  и объемной доли  $\upsilon$  при увеличении температуры: а –  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ , б –  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , в –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , г –  $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$ , д –  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ . • –  $\alpha$ , ○ –  $\upsilon$ .

фазы (а) при повышении температуры (рис. 3). Полученные закономерности показывают, что начало активного образования целевого продукта происходит выше  $400^\circ\text{C}$ , т. е. при температурах выше температуры плавления поверхностной (неавтономной) фазы частиц [37, 38], при которой активируется массоперенос по границам зерен [39].

Самое высокотемпературное соединение  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  нарушает общую тенденцию, так как его формирование происходит при повышенных температурах вследствие взаимодействия аморфного  $\text{TiO}_2$  с образовавшимся при более низкой температуре  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . При этом рост кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  за счет процесса перекристаллизации практически не наблюдается (рис. 3а).

Образование  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , следующих по степени термической устойчивости соединений

системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{TiO}_2$ , происходит при  $450$  и  $550^\circ\text{C}$  соответственно, и определяется ростом нанокристаллов за счет кристаллизации на них рентгеноаморфного вещества (рис. 3). При повышении температуры увеличение доли целевого продукта происходит за счет роста кристаллов. Соединения  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  и  $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$  образуются из нанокристаллического оксикарбоната висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  и аморфного диоксида титана  $\text{TiO}_2$  (см. таблицу). Начало их кристаллизации происходит при температурах около  $400$  и  $450^\circ\text{C}$  соответственно.

На рис. 4 представлены термограммы (кривые ДСК, ТГ) образцов исходных композиций для синтеза соединений  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  (1, 1'),  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (2, 2'),  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (3, 3'),  $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$  (4, 4'),  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  (5, 5'). Кривая 1, характеризующая процесс формирования  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ , имеет наиболь-

шее количество термических эффектов. Экзотермический эффект при 180°C, сопровождающийся потерей массы (*кривая I'*), по-видимому, связан с процессом окисления оставшихся в реакционной системе органических компонентов. Экзотермические эффекты при 560 и 715°C коррелируют по температуре эффектов с данными РФА (см. таблицу) и свидетельствуют о последовательной кристаллизации  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  соответственно. Процесс перитектического плавления  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  начинается при 1230°C, сопровождаясь интенсивным эндотермическим эффектом (*кривая I*) и потерей массы (*кривая I'*). Кристаллизация  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  сопровождается небольшим экзотермическим эффектом при 450°C (*кривая 2*) после потери массы (*кривая 2'*). Интенсивный эндотермический эффект при  $1190 \pm 5^\circ\text{C}$ , совместно с потерей массы, соответствует началу перитектического плавления этого соединения. Кристаллизация  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  сопровождается экзотермическим пиком при 550°C (*кривая 3*), наблюдающимся после потери массы образцом (*кривая 3'*). В этой же области температур наблюдается размытый эндотермический эффект (430°C), по-видимому, связанный с переходом поверхностной (неавтономной) фазы частиц  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в жидкокапельное состояние [35, 36]. Данный процесс активирует массоперенос в реакционной системе, обеспечивающий начало химического взаимодействия компонентов. Следует отметить, что при увеличении содержания висмута в системе, эндотермические эффекты вблизи 400°C становятся более выраженным (на кривых ДСК соединений  $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  — *кривые 4, 5* соответственно), так как увеличивается доля обогащенной висмутом поверхностной фазы.

Температуры интенсивных эндотермических эффектов на *кривой 3* при 1190 и 1210°C связаны, по-видимому, с перитектическим плавлением  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  соответственно. Наличие в образце некоторого количества примесной фазы  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , вероятно, связано с кристаллизацией обогащенной оксидом висмута межзеренной (неавтономной) фазы вследствие роста кристаллитов  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

Температурное поведение образцов, состав которых соответствовал обогащенным висмутом соединениям  $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ , не имеет

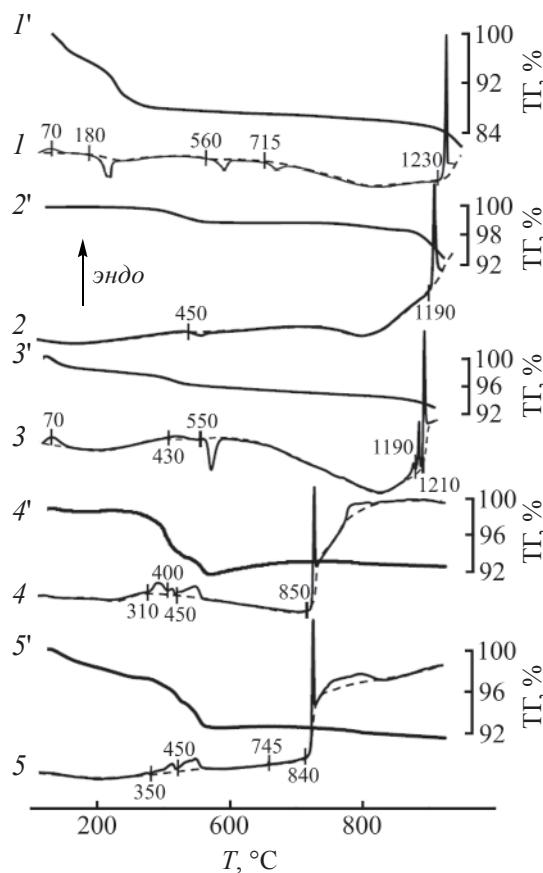


Рис. 4. Термический анализ (ДСК/ТГ) исходных композиций: 1, 1' –  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ; 2, 2' –  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ; 3, 3' –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ; 4, 4' –  $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$ ; 5, 5' –  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ .

существенных отличий. В области температур 350–450°C совместно с потерей массы (*кривые 4', 5'*) наблюдаются эндотермические эффекты (*кривые 4, 5*), связанные с разложением остаточных количеств нитратов и с вышеуказанным переходом поверхностной фазы частиц в жидкокапельное состояние. Начало кристаллизации этих фаз, судя по данным РФА, также лежит в этой температурной области, а экзотермический эффект, по-видимому, не фиксируется из-за его наложения с эндотермическим эффектом. На *кривой 5* соединения  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  при 745°C присутствует слабый эндотермический эффект, связанный, возможно, с фазовым переходом  $\alpha$ - $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Интенсивные эндотермические эффекты в при 840–850°C связаны с плавлением  $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ . Следует отметить, что результаты термического анализа образцов коррелируют

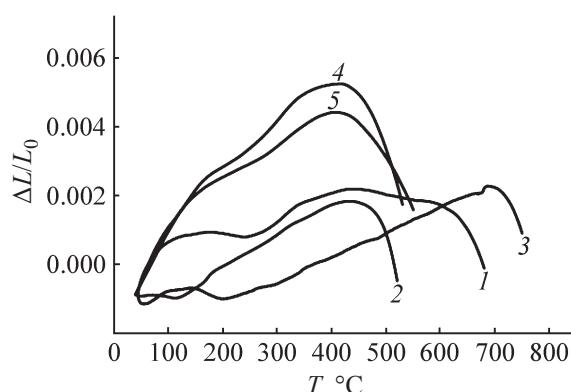


Рис. 5. Дилатометрический анализ образцов  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  (1),  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (2),  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (3),  $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$  (4),  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  (5).

с данными о фазовых равновесиях в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$  [1–3].

Спекание полученных материалов исследовалось методом дилатометрии (рис. 5). На кривой  $\Delta L/L_0$  соединения  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  наблюдается  $\alpha\text{--}\beta$  переход II рода при  $230^\circ\text{C}$  ( $T_s = 233^\circ\text{C}$  [13]). Из зависимости температуры активации спекания ( $T_s^*$ ) порошков, определенной по максимуму кривой  $\Delta L/L_0$ , от величины  $d$  целевой фазы следует, что для соединений с  $d \sim 100$  нм значение  $T_s^*$  находится в диапазоне  $410\text{--}450^\circ\text{C}$ , т. е. вблизи температуры плавления поверхностной фазы. Материал на основе  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , имеющий наименьшую величину  $d$ , начинает спекаться при более высокой температуре, что, по-видимому, связано с наложением процесса перекристаллизации.

Полученные данные показывают, что на формирование материалов на основе титанатов висмута различной структуры преимущественное влияние оказывает кинетический фактор. Для получения нанокристаллических материалов на основе системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$  целесообразно проводить синтез в диапазоне  $450\text{--}550^\circ\text{C}$ , т. е. вблизи температуры плавления поверхностной фазы. Влияние структурного фактора проявляется в особенностях фазообразования на различных этапах термообработки, так как размер нанокристаллов целевого продукта определяется размером кристаллитов промежуточных фаз.

Синтезированы нанокристаллы титанатов висмута различной структуры с размерами 60–

115 нм, зависящими от условий термообработки и минимального размера кристаллитов первой образующейся фазы в реакционной системе. Определено, что оптимальные условия синтеза и спекания материалов на их основе зависят от температуры плавления поверхностной (неавтономной) фазы. Показано, что на формирование материалов основное влияние оказывает кинетический фактор, а влияние структурных особенностей менее выражено.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов проводили термическим разложением смесей, полученных при совместном соосаждении раствора солей пятиводного нитрата висмута (Ч) и изопропоксида титана (97%) в 25%-ном водном растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$ . При этом соотношение  $\text{Bi}\text{--Ti}$  задавали в соответствии с формулами соединений  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ . Предварительно, нитрат висмута растворяли в разбавленной азотной кислоте с концентрацией 0.1 М. ( $\text{pH} < 2$ ). Изопропоксид титана растворяли в этиловом спирте, чтобы предотвратить преждевременный гидролиз, и добавляли к раствору нитрата висмута до стехиометрического соотношения. В приготовленный таким образом прозрачный раствор медленно вливали раствор аммиака при постоянном перемешивании и выдерживании значения  $\text{pH} > 8$  до полного выпадения осадка. Полученные осадки промывали дистilledированной водой и сушили, затем образцы подвергали термообработке в режиме нагрев–изотермическая выдержка–охлаждение в диапазоне  $350\text{--}750^\circ\text{C}$  в зависимости от степени завершенности синтеза.

Микроструктуру и элементный состав образцов определяли методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа (сканирующий электронный микроскоп FEI Quanta 200 с приставкой EDAX) до их термообработки и после нее. Фазовое состояние образцов определяли по данным рентгеновской дифракции (дифрактометр Shimadzu XRD-7000, излучение  $\text{Cu}K_\alpha$ ,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ). Расчет параметров элементарных ячеек проводили с использованием программного комплекса PDWin 4.0. Средние размеры кристаллитов определяли по формуле Шеррера

по основным рефлексам. Термическое поведение исследовали методом синхронного термического анализа, включающем дифференциальную калориметрию (ДСК) и термогравиметрию (ТГ) на анализаторе NETZSCH STA 429 в диапазоне 40–1250°C в воздушной среде со скоростью нагрева 10 град/мин. Изменение линейного размера образца определяли на дилатометре NETZSCH DIL 402 E в воздушной среде при скорости нагрева 10 град/мин. Использовали образец в форме таблетки диаметром 5 мм и толщиной 3 мм.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10252).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сперанская Е.И., Рез И.С., Козлова Л.В., Скориков В.М., Славов В.И. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер. 1965. Т. 1. № 2. С. 232; Speranskaya E.I., Rez I.S., Kozlova L.V., Skorikov V.M., Slavov V.I. // Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Neorg. Mater. 1965. Vol. 1. N 2. P. 232.
2. Lu C.-D., Chang L.-S., Lu Y.-F., Lu F.-H. // Ceram. Int. 2009. Vol. 35. P. 2699. doi 10.1016/j.ceramint.2009.03.001
3. Esquivel-Elizondo J.R., Hinojosa B.B., Nino J.C. // Chem. Mater. 2011. Vol. 23. P. 4965. doi 10.1021/cm202154c
4. Lopez-Martinez J., Romero-Serrano A., Hernandez-Ramirez A., Zeifert B., Gomez-Yaneza C., Martinez-Sanchez R. // Thermochim. Acta 2011. Vol. 516. P. 35. doi 10.1016/j.tca.2011.01.008
5. Bohm H. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. Vol. 27. N 3–4. P. 887. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.059
6. Zhang Y., Zhang Y., Fu B., Hong M., Xiang M. // Ceram. Int. 2015. Vol. 41. P. 10243. doi 10.1016/j.ceramint.2015.04.137
7. Fu B., Zhang Y., Hong M., Jiang F., Cao J. // J. Mater. Sci. 2013. Vol. 24. P. 3240. doi 10.1007/s10854-013-1234-y
8. Aurrivillius B. // Ark. Kemi. 1949. Bd 1. N 1. P. 463.
9. Joung M.R., Jeong B.-J., Kim J.-S., Woo S.-R., Park H.-M., Nahm S. // J. Am. Ceram. Soc. 2014. Vol. 97. P. 2491. doi 10.1111/jace.12959
10. Радаев С.Ф., Симонов В.И. // Кристаллография. 1992. Т. 37. С. 914; Radaev S.F., Simonov V.I. // Kristallografiya. 1992. Vol. 37. P. 914.
11. Сарин В.А., Rider E.E., Kanepit V.N., Буданов Н.Н., Волков В.В., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. // Кристаллография. 1989. Т. 34. С. 628; Sarin V.A., Rider E.E., Kanepit V.N., Bydanov N.N., Volkov V.V., Kargin Yu.F., Skorikov V.M. // Kristallografiya. 1989. Vol. 34. P. 628.
12. Hector A.L., Wiggin S.B. // J. Solid State Chem. 2004. Vol. 177. P. 139. doi 10.1016/S0022-4596(03)00378-5
13. Kahlenberg V., Bohm H. // J. Alloys Compd. 1995. Vol. 223. P. 142. doi 10.1107/S0108768194004386
14. Watanabe T., Kojima T., Sakai T., Funakubo H., Osada M., Noguchi Y., Miyayama M. // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 92. N 3. P. 1518. doi 10.1063/1.1491594
15. Cagnon J., Boesch D.S., Finstrom N.H., Nergiz S.Z., Keane S.P., Stemmer S. // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 102. P. 044102. doi 10.1063/1.2769777
16. Jiang A.Q., Hu Z.X., Zhang L.D. // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 85. P. 1739. doi 10.1063/1.369340
17. Toyoda M., Payne D.A. // Mater. Lett. 1993. Vol. 18. N 1–2. P. 84. doi 10.1016/0167-577X(93)90062-3
18. Ломанова Н.А., Томкович М.В., Соколов В.В., Уголков В.Л. // ЖОХ. 2018. Т. 88. № 12. С. 1937; Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Sokolov V.V., Ugolkov V.L. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 12. P. 2459. doi 10.1134/S1070363218120010
19. Морозов М.И., Мезентцева Л.П., Гусаров В.В. // ЖОХ. 2002. Т. 72. № 7. С. 1038; Morozov M.I., Mezentseva L.P., Gusalov V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2002. Vol. 72. N 7. P. 1038. doi 10.1023/A:1020734312307
20. Fu B.J., Zhang Y.C., Hong M., Jiang F., Cao J.L. // J. Mater. Sci. 2013. Vol. 24. P. 3240. doi 10.1007/s10854-013-1234-y
21. Zhou J., Zou Zh., Ray A.K., Zhao X.S. // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. Vol. 46. N 3. P. 745. doi 10.1021/ie0613220
22. Ломанова Н.А., Морозов М.И., Уголков В.Л., Гусаров В.В. // Неорг. матер. 2006. Т. 42. № 2. С. 225; Lomanova N.A., Morozov M.I., Ugolkov V.L., Gusalov V.V. // Russ. J. Inorg. Mater. 2006. Vol. 42. N 2. P. 189. doi 10.1134/S0020168506020142
23. Zhang Y., Zhang Y., Fu B., Hong M., Xiang M. // Ceram. Int. 2015. Vol. 41. P. 10243. doi 10.1016/j.ceramint.2015.04.137

- ceramint.2015.04.137
24. Knop O., Brisse F. // Can. J. Chem. 1969. Vol. 47. P. 971. doi 10.1139/v69-155#.W1cjMMLWi70
  25. Kolesnik I.V., Lebedev V.A., Garshev A.V. // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2018. Vol. 9. N 3. P. 401. doi 10.17586/2220-8054-2018-9-3-401-409
  26. Hou Y., Wang M., Xu X.H., Wang D., Wang H., Shang S.X. // J. Am. Ceram. Soc. 2002. Vol. 85. P. 3087. doi 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00585.x
  27. Ломанова Н.А., Томкович М.В., Уголков В.Л., Гусаров В.В. // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 6. С. 673; Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Ugolkov V.L., Gusarov V.V. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. Vol. 90. N 6. P. 831. doi 10.1134/S1070427217060015
  28. Valeeva A.A., Kostenko M.G. // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2016. Vol. 8. N 6. P. 816. doi 10.17586/2220-8054-2017-8-6-816-822
  29. Almjasheva O.V. // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2016. Vol. 7. N 6. P. 1031. doi 10.17586/2220-8054-2016-7-6-1031-1049
  30. Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Кутев С.В., Ашмарин А.А. // ЖХХ. 2015. Т. 60. № 11. С. 1439; Ivicheva S.N., Kargin Yu F., Kutsev S.V., Ashmarin A.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 60. N 11. P.1317. doi 10.1134/S003602361511008X
  31. Bespalova Zh.I., Khramenkova A.V. // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2016. Vol. 7. N 3. P. 433. doi 10.17586/2220-8054-2016-7-3-433-450
  32. Альмаяшева О.В., Гусаров В.В. // ЖОХ. 2010. Т. 80. № 3. С. 359; Almjasheva O.V., Gusarov V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80. N 3. P. 385. doi 10.17586/2220-8054-2018-9-5-641-662
  33. Kovalenko A.N., Tugova E.A. // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2018. Vol. 9. N 5. P. 641. doi 10.1134/S0012501609020031
  34. Almjasheva O.V., Lomanova N.A., Popkov V.I., Proskurina O.V., Tugova E.A., Gusarov V.V. // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2019. Vol. 10. N 4. P. 428. doi 10.17586/2220-8054-2019-10-4-428-437
  35. Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // ЖОХ. 2013. Т. 83. № 12. С. 1999; Lomanova N.A., Gusarov V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 12. P. 2251. doi 10.1134/S1070363213120049
  36. Lomanova N.A., Gusarov V.V. // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2013. Vol. 4. N 5. P. 696.
  37. Гусаров В.В., Суворов С.А. // ЖПХ. 1990. Т. 63. № 8. С. 1689; Gusarov V.V., Suvorov S.A. // Russ. J. Appl. Chem. 1990. Vol. 63. N 8. P. 1479.
  38. Gusarov V.V. // Thermochim. Acta. 1995. Vol. 256. N 2. P. 467. doi 10.1016/0040-6031(94)01993-Q
  39. Гусаров В.В. // ЖОХ. 1997. Т. 67. № 12. С. 1959; Gusarov V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 1997. Vol. 67. N 12. P. 1846. doi 1070-3632/97/6712-1846

## Synthesis of Nanocrystalline Materials Based on the $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ System

N. A. Lomanova<sup>a,\*</sup>, M. V. Tomkovich<sup>a</sup>, A. V. Osipov<sup>b</sup>, and V. L. Ugolkov<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ioffe Institute, ul. Politekhnicheskaya 26, St. Petersburg, 194021 Russia

\*e-mail: natus@mail.ioffe.ru

<sup>b</sup>Grebenshchikov Institute of Silicates Chemistry of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia

Received July 22, 2019; revised July 22, 2019; accepted July 25, 2019

Nanocrystalline bismuth titanates  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  ( $115 \pm 5$  nm),  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $60 \pm 5$  nm),  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $105 \pm 5$  nm),  $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$  ( $82 \pm 5$  nm),  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  ( $102 \pm 5$  nm) were synthesized by heat treatment of the coprecipitated composition. It was established that the crystallites sizes of the obtained materials are determined by the minimum crystallite size of the first phase, which crystallizes in the reaction system. It was determined that the technological parameters of the synthesis and sintering of materials depend on the melting point of the surface (non-autonomous) phase. It is shown that the formation of materials is mainly influenced by the kinetic factor, the influence of structural features is less pronounced.

**Keywords:** nanocrystals, bismuth titanate, thermal behavior