УДК 542.06:546.87

ПОЛУЧЕНИЕ β-Bi_2O_3 МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

О.И. Каминский, К.С. Макаревич, Е.А. Кириченко, К.С. Зайцев, С.А. Пячин
Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН (г. Хабаровск)
infarest@infarest.khv.ru

OBTAINING β-Bi_2O_3 BY THE METHOD OF LOW-TEMPERATURE PYROLYTIC SYNTHESIS AND STUDY BY ITS OPTICAL METHODS.

O.I. Kaminsky, K.S. Makarevich, E.A. Kirichenko, K.S. Zaitsev, S.A. Pyachin
Institute of Material Science, Kola Science Center, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (Khabarovsk)

DOI: 10.2250/PFARE.2019.120-123

Введение

Как известно оксид висмута (III) Bi_2O_3 имеет четыре модификации одна из которых (α-Bi_2O_3), термодинамически стабильна до 736°C, а остальные (β-γ-δ-Bi_2O_3) являются метастабильными высокотемпературными модификациями оксида.

Для стабилизации бета оксида висмута при высоких температурах (более >400°C) используется оксид церия, который при образовании твердого раствора не изменяет параметры кристаллической решетки [2].

Бета-оксид висмута обладает уникальной туннельной кристаллической структурой и он находит широкое применение, как катод топливных элементов и варисторов, а так же благодаря большой области поглащения в видимом диапазоне спектра может использоваться, как эффективный сенсабилизатор узкозонных полупроводников к видимому свету. Создаваемые на основе таких гетероструктур фотокатализаторы применяются для очистки воды и генерации водорода [3].

Методика и материалы

Все исследованные образцы β-Bi_2O_3 были получены путем «мягкого» низкотемпературного синтеза. Использование органоминерального комплекса висмута с сорбитом в качестве прекурсора для такого синтеза предложено впервые и ранее в литературе не описано. Органоминеральный комплекс был получен из $Bi(NO_3)_2{\cdot}5H_2O$ и $C_6H_{14}O_6$ путем перетирания обоих реагентов до образования однородного прозрачного раствора только за счет собственной воды кристаллогидрата. Затем проводилось разложение прекурсорного комплекса до полного удаления органической составляющей прекурсора. Процесс пиролиза инициировался нагреванием прекурсорной смеси, после чего протекал самопроизвольно за счет выделяющегося тепла. Далее полученный промежуточный продукт подвергался изотермическому отжигу при температурах от 200 до 700°C, при этом полученные при различных температурах образцы характеризовались различным фазовом составом, параметрами кристаллической структуры и морфологией.

Результаты и их обсуждение

Первая серия полученных образцов была синтезирована из прекурсорной смеси, в которой соотношение $Bi(NO_3)_2{\cdot}5H_2O$ к $C_6H_{14}O_6$ составляло 6:1. Результаты РФА анализа образцов этой серии представлены на рис. 1а.

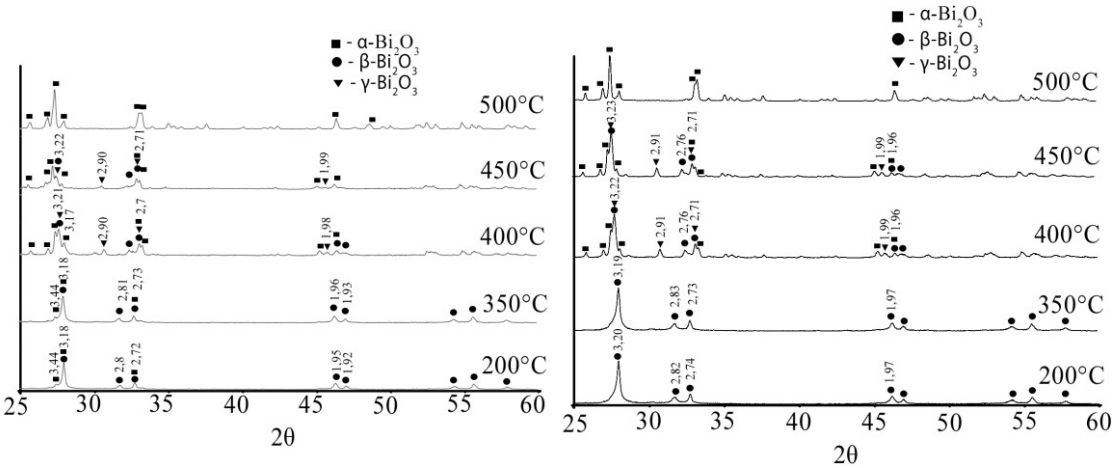

Рис. 1. Результаты РФА анализа образцов, полученных пиролизом органоминерального комплекса висмута с сорбитом при соотношении висмут/комплексон 6:1 и 7:1.

Анализ дифрактограмм показывает, что образцы, полученные при температурах синтеза 200, 350°С, представляют собой β-Bi_2O_3 с примесью α-Bi_2O_3. При температуре 500°С регистрируются рефлексы, принадлежащие только α-Bi_2O_3. При соотношении 7:1 α-Bi_2O_3 при температурах 200, 350°С не наблюдается (рис. 1б). В интервале температур в обоих соотношениях при 400-450°С регистрируется наличие метастабильной (интеркалярной) фазы рентгеноструктурные характеристики которой не присущи ни β-Bi_2O_3 ни α-Bi_2O_3 и не могут являться характеристиками механической смеси этих фаз.

Согласно данным СДО (рис. 2) для соотношения 7:1, полученная интеркалярная фаза (400-450°С) имеет индивидуальные оптические характеристики, отличные от α-Bi_2O_3 и β-Bi_2O_3.

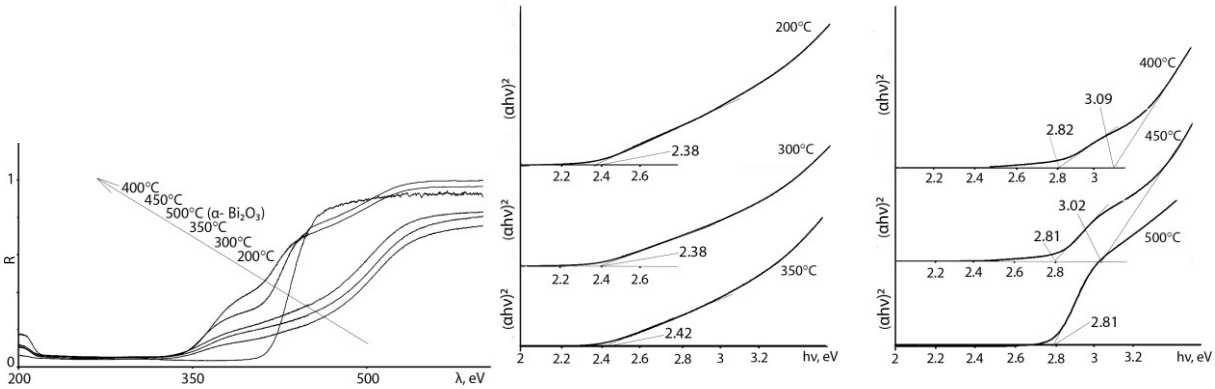

Рис. 2. СДО образцов (а), полученных пиролизом органоминеральго комплекса висмута с сорбитом при соотношении висмут/комплексон 7:1 и обработанные СДО по формуле $(\alpha h\upsilon)^2$.

Как видно из рис. 2а, кривая интеркалярной фазы не является суперпозицией спектров альфа- и бета-фаз, что говорит об ее собственной зонной структуре и согласуется с данными РФА. Из полученных данных можно предположить, что перестройка в α-Bi_2O_3 проходит через γ фазу.

В температурном интервале 200-350°С значения параметров решетки и размеров кристаллитов составляют: 200°С: a=7.742 Å, c= 5.646 Å, D=23нм, 350°С: a=7.742 Å, c=5.655 Å, D=25нм.

Для стабилизации беты при температурах больше 350°С был введен CeO_2. Его выбор в качестве стабилизирующего допанта был обусловлен тем, что он при используемом количестве не образует твердый раствор с Bi_2O_3, но способен затормаживать перестройку β-Bi_2O_3 в α-Bi_2O_3, располагаясь по границам зерен β-Bi_2O_3 в виде индивидуальной фазы CeO_2 [2]. Из данных РФА видно (рис. 3), что бета фаза продолжает существовать вплоть до 650°С. ТГ показвает, что переход в α фазу происходит только при температуре 656°С.

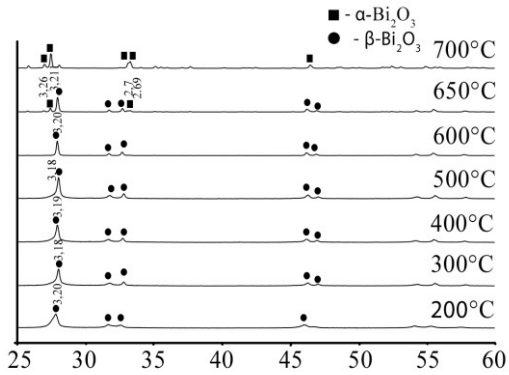

Рис. 3. Результаты РФА анализа образцов, полученные пиролизом органоминерального комплекса висмута с сорбитом при соотношении висмут/комплексон 7:1 с CeO_2.

При этом на всем исследованном температурном интервале образование пиков интерколярной фазы, регистрируемых в предыдущих сериях образцов не отмечалось. Наблюдается прямой перед в α- Bi_2O_3.

В таблице приведены параметры решетки для образцов различной температуры и средние размеры кристаллитов. С увеличение температуры решетка стабилизируется до размеров стандартной бета фазы (ICDD-27-50), размеры же кристаллитов растут с увеличением температуры синтеза.

Кривые СДО показывают, что оптический диапазон поглощения допированной фазы при этом расширяется в видимую область спектра на 32нм, а ширина запрещенной зоны составляет 2,28 эВ, что на 0,14 эВ меньше, чем у недопированного β-Bi_2O_3 (рис. 4).

Результаты исследования структурных и морфологических параметров образцов с CeO_2

Температура синтеза, °C	Параметры ячейки, Å			Средний размер кристаллитов (D), нм
	a	c	V	
200	7.79	5.657	343.2	18
300	7.734	5.63	337.8	27
400	7.74	5.65	338.5	30
500	7.75	5.649	339.3	32
600	7.754	5.646	339.5	69
650	7.75	5.642	338.9	80

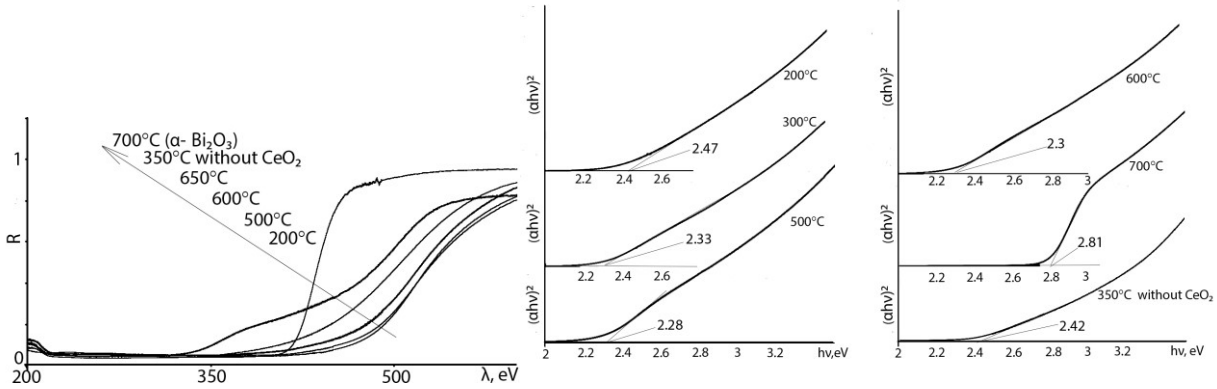

Рис. 4. СДО образцов, полученных пиролизом органоминерального комплекса висмута с сорбитом при соотношении висмут/комплексон 7:1 с допированием CeO_2 и (б), обработанные СДО по формуле $(\alpha h\upsilon)^2$.

Выводы

1. Управление оптическими, электрофизическими, структурными и морфологическими характеристиками β-Bi_2O_3 возможно путем варьирования условий его пиролитического синтеза из органоминерального комплекса висмута с сорбитом.

2. Полученный β-Bi_2O_3 темодинамически стабилен вплоть до 350°C. При температуре более 500°C происходит превращение в фазу α-Bi_2O_3. В интервале температур 350-500°C регистрируется наличие метастабильной (интеркалярной) фазы рентгеноструктурные и оптические характеристики

которой не присущи ни β-Bi_2O_3, ни α-Bi_2O_3 и не могут являться характеристиками механической смеси этих фаз.

3. Допирование церием (CeO_2 5%, ат.) позволяет стабилизировать структуру β-Bi_2O_3 до 650°С при этом сохранить параметры кристаллической. Оптический диапазон поглощения допированной фазы при этом расширяется в видимую область спектра на 32нм, а ширина запрещенной зоны составляет 2,28эВ, что на 0,14эВ меньше, чем у недопированного β-Bi_2O_3. Таким образом, полученный бета-оксид висмута может быть эффективным сенсабилизатором узкозонных полупроводников к видимому свету, благодаря большой области поглащения в видимом диапазоне спектра, для создания на его основе гетероструктурных композиционных материалов для фотокатализа и генерации водорода.

4. Варьирование температурными параметрами синтеза позволяет получать β-Bi_2O_3 с требуемой дисперсностью и размером микрокристалитов от 18 до 80 нм.

---

1. Юхин, Ю.М., Михайлов, Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов // Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. – 360 с.

2. Chen, X. L., Eysel, W. Letter to the editor The Stebilisation of β-Bi2O3 by CeO_2 // Journal of stolid start cheminstry. – 1996. – V. 127. – P. 128-130.

3. Wang, Y.J, He, Y.M. Li, T. T., Cai, J., Luo, M.F., Zhao, L.H. Photocatalytic degradation of methylene blue on $CaBi_6O_{10}/Bi_2O_3$ composites under visible-light // Chemical Engineering Journal. – 2012. - Vol. 189–190. P. 473-481.

УДК 621.375.826

ИМПУЛЬСНОЕ ЛАЗЕРНОЕ УПРОЧНЕНИЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ

В.А. Ким, Аунг Нгве Тэйн, А.А. Афанасьева
Комсомольский-на-Амуре государственный университет (г. Комсомольск-на-Амуре)
sinerg@mail.ru

PULSE LASER STRENGTHENING OF STRUCTURAL STEELS

V.A. Kim, Aung Ngwe Thain, A.A. Afanasyeva
Komsomolsk-on-Amur State University (Komsomolsk-on-Amur)
sinerg@mail.ru

DOI: 10.2250/PFARE.2019.123-125

Структурные превращения в поверхностных слоях под действием лазерного излучения протекают в неравновесных условиях взаимодействия материала с высококонцентрированным потоком энергии и развиваются по синергетическому алгоритму. В результате в поверхностных слоях образуются динамические диссипативные структуры, обладающие высокой разномасштабной упорядоченностью и сопротивляемостью к внешнему энергетическому воздействию. В таких структурах возникают активные каналы отвода поглощенной энергии в виде теплового и массового потока [1-4].

После прекращения лазерного воздействия диссипативные структуры перерождаются в статические, наследственно сохраняя строение и свойства динамического состояния. Поэтом структура, сформированная под действием лазерной обработки, характеризуется неравновесностью, повышенной плотностью дефектов кристаллического строения и упорядоченностью на нано-, микро- и мезомасштабном уровнях. В процессе эксплуатации упрочненная поверхностная структура подвергается