

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МАННИТ-НИТРАТНОГО СИНТЕЗА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА φ - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$

© 2023 г. Д. С. Ершов¹*, Н. В. Беспрозванных¹, О. Ю. Синельщикова¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: ershov.d.s@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.07.2023 г.

После доработки 02.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

В статье приведены результаты исследования новых керамических материалов φ - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, полученных методом пиролиза с использованием маннита $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ в качестве топлива-восстановителя. Методом анализа спектров диффузного отражения с использованием построения Тауца определены значения ширины запрещенной зоны полученных составов. Они находятся в диапазоне от 2.57 до 2.67 эВ, что соответствует фотокатализаторам видимого света. Степень деградации метиленового оранжевого при использовании синтезированных образцов составила от 95 до 99% при облучении в течение 3 ч люминесцентной ртутной лампой.

Ключевые слова: висмутаты, маннит-нитратный синтез, фотокатализ, метод пиролиза

DOI: 10.31857/S0132665123600437, **EDN:** ESTJOM

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известно семь полиморфных модификаций оксида висмута(III). Из них наиболее стабилен низкотемпературный моноклинный α - Bi_2O_3 , тетрагональный β -, кубический γ - и ромбический ε - Bi_2O_3 являются метастабильными, кубический δ - Bi_2O_3 является высокотемпературным полиморфом, η - Bi_2O_3 получен при высоком давлении, а ω - Bi_2O_3 наблюдается только в виде тонкой пленки [1–9]. Структурное разнообразие характерно и для сложных оксидов висмута.

Следует отметить, что псевдобинарная система Bi_2O_3 – PbO впервые была подробно изучена и описана Бифельдом и Уайтом [10]. Авторы сообщили о существовании следующих соединений: $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$, $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ и $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$. Дапчевич и др. исследовали богатую Bi_2O_3 часть этой системы и предложили модификацию фазовой диаграммы [11]. На основании экспериментального исследования, термодинамического описания и расчетов, позднее Диоп и др. [12] внесли изменения в диаграмму этой системы. На основании фазовой диаграммы, приведенной в данном исследовании, $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ существует в кубической форме, тогда как $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ имеет две структурные модификации: низкотемпературную – φ и высокотемпературную – β , являющиеся триклинной и моноклинной соответственно. Данные соединения стабильны в широком диапазоне температур, $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ до 715°C, а β - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ до 595°C соответственно. За пределами данных температур оба этих соединения плавятся конгруэнтно. В то же время $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$ стабильны только в узком интервале температур, а именно 575–609°C и 580–603°C соответственно [13, 14].

Соединения, формирующиеся в системе $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ и в смежных с ней тройных системах, исследовались в качестве фотопроводящих, фотолюминесцентных, электронных, оптоэлектронных, акустических и пьезоэлектрических материалов, а также твердых электролитов, проявляющих смешанную ионно-электронную проводимость, которая может быть полезна в селективных по кислороду мембранах [15–19].

В последнее время фокус внимания с поиска новых твердых электролитов постепенно смещается. Соединения висмута рассматриваются в различных областях, но наиболее активно как основа для получения новых фотокатализаторов [20–22].

Наиболее интересными для создания таких материалов являются фазы, синтез которых возможен непосредственно из исходных компонентов, и не требующие термообработки вблизи температуры плавления. Такой фазой является низкотемпературная $\varphi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$. Ранее была изучена только структура данного сложного оксида [23–26] и его термическое поведение [27]. В нашей предыдущей работе [22] данное соединение было успешно синтезировано с применением твердофазного метода и пиролиза цитратно-нитратных композиций. Исследование фотокаталитической деградации метиленового оранжевого с использованием полученных порошков показало снижение концентрации красителя на 85–90% после 3 ч экспозиции.

В рамках данной работы начатое исследование продолжено посредством новой методики синтеза с использованием в качестве органического топлива-восстановителя многоатомного спирта – маннита $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ [28, 29].

Цель работы – определение оптимальных условий получения фазы $\varphi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ методом пиролиза с маннитом, и изучение их влияния на фотокаталитическую активность полученных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов фазы $\varphi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ осуществлялся методом сжигания с использованием в качестве топлива-восстановителя – маннита.

В качестве реактивов применялись нитраты используемых металлов (квалификации “ч. д. а”), а также маннит $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ (“ч. д. а”) в качестве органического топлива-восстановителя. При необходимости, стабилизацию растворов варьированием pH осуществляли добавлением азотной кислоты марки “ос. ч”.

Исходное соотношение нитратов соответствовало желаемой стехиометрии, а количество $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ выбиралось, исходя из окислительно-восстановительной реакции между топливом и окислителем, соответствующей полному восстановлению азота:



В данной реакции условное соотношение окислителя и восстановителя соответствует ситуации, когда полное восстановление азота и образование композиции $\text{Pb}_y\text{Bi}_x\text{O}_{1.5x+y}$ может быть осуществлено непосредственно в результате окисления/восстановления исходных компонентов, без необходимости наличия дополнительного кислорода. Содержание маннита, рассчитанное на основе данного уравнения, было принято за $\varphi = 1$. Для изучения влияния концентрации топлива в исходной смеси в ходе эксперимента φ варьировалось от 0.6 до 1.4.

Методика синтеза с использованием исходных смесей на основе многоатомных спиртов ранее была предложена в патенте [28] для висмутатов щелочных металлов. Использованный нами порядок был следующим. В небольшом количестве дистиллированной воды при постоянном перемешивании магнитной мешалкой растворяли расчетное количество маннита, после чего в полученный раствор добавляли навески нитратов висмута и свинца. Добавление следующего реагента производилось только после полного растворения предыдущего. Полученную таким образом прозрачную

смесь разливали по формам и высушивали при 80°C до состояния ксерогеля. Сжигание ксерогелей, полученных данным способом, и дальнейшая термообработка продуктов горения производились при температуре 560°C с последующей многостадийной выдержкой, общая длительность которой составила до 30 ч, что приводило к полному удалению органических остатков. Прессования между обжигами не производилось, чтобы снизить рост размеров частиц.

На всех стадиях термообработки для контроля формирования искомым фаз проводился рентгенофазовый анализ образцов на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Измерение проводилось в непрерывном режиме при углах дифракции 2θ от 10° до 70° с транспортной скоростью 4°/мин с шагом по углу 0.02°. Полученные в результате анализа дифрактограммы были обработаны в программе Difwin, с помощью баз данных PDF2 и COD.

Для подтверждения химической однородности и соответствия состава полученных образцов заданному было проведено исследование микроструктуры шлифов керамических образцов, для чего из полученных порошков после последней стадии обжига прессовали таблетки, которые спекали в течение часа при той же температуре, после чего шлифовали. Анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA 3 и сопровождали микронзондовым исследованием отдельных точек и участков с помощью детектора UltimMax100 (Oxford Instruments).

Фотокаталитическую активность полученных материалов оценивали по реакции разложения органического красителя: метиленового оранжевого (МО). Выбор данного красителя обусловлен изученным ранее механизмом фотокаталитической деградации на висмутатах кальция под воздействием УФ-излучения [30]. В нашей работе водный раствор МО с концентрацией 20 мг/л смешивали с тестируемым фотокатализатором исходя из расчета 0.01 г/мл, после чего облучали люминесцентными ртутными лампами низкого давления (UVB – 1%; UVA – 3.8 Вт), мощностью 20 Вт, в течение 3 ч. Содержание красителя в растворе определяли с помощью спектрофотометра ПФ-5400 после отбора и центрифугирования аликвоты.

Эффективный диаметр и распределение частиц по размерам оценивали в водной суспензии с помощью метода динамического светорассеяния (NanoBrook 90 Plus Zeta), перед измерением порошки диспергировали в воде ультразвуком в течение 30 мин.

С помощью УФ-спектрометра с интегрирующей сферой Shimadzu UV2600 в интервале длин волн 220–850 нм, были получены спектры диффузного отражения для всех синтезированных материалов. Для пересчета спектров диффузного отражения в спектры поглощения использовалась функция Кубелки–Мунка, численно равная коэффициенту оптического поглощения материала:

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R,$$

где R – коэффициент диффузного отражения материала, измеренный относительно абсолютно белого тела.

Для оценки ширины запрещенной зоны использовалось построение Тауца [31]:

$$(\hbar\nu F(R))^{1/n} = A(\hbar\nu - E_g),$$

где $\hbar\nu$ – энергия фотонов, эВ; n – константа, зависящая от типа электронного перехода в материале; A – коэффициент пропорциональности; E_g – ширина запрещенной зоны.

Аппроксимация линейных участков края оптического поглощения для модели прямых разрешенных переходов ($n = 1/2$) до пересечения с осью энергии фотона $\hbar\nu$, эВ позволила определить ширину запрещенной зоны E_g полученных материалов.

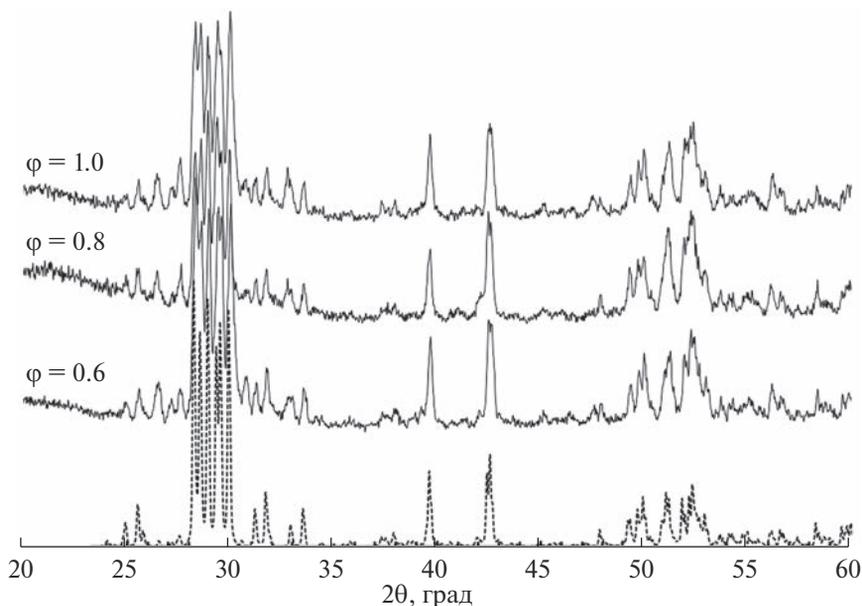


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, синтезированных пиролизом маннит-нитратных композиций, с различным соотношением окислителя и восстановителя $\phi = 0.6; 0.8; 1$ после 30 ч при 560°C (сплошная линия) и расчетная дифрактограмма $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ по карточке COD № 96-152-6076 (пунктирная линия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты рентгенофазового анализа образцов фазы $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, полученной методом сжигания, с использованием в качестве топлива-восстановителя многоатомного спирта – маннита $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ представлены на рис. 1.

Согласно данным из литературных источников, фаза $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ (COD № 96-152-6076) [26] была синтезирована ранее твердофазным методом синтеза с длительной термической обработкой состава в течение 72 ч [14, 32] и с использованием метода пиролиза цитратно-нитратных композиций, длительность обжига в котором составила 24 ч при той же температуре 560°C [22]. Фазовый состав исследуемых образцов контролировался каждые 5 ч методом РФА и при малых изотермических выдержках имеет значительно количество примесей и только при наборе 30 ч выдержки становится максимально близким к однофазному. Дальнейший обжиг не приводит к изменению фазового состава.

Таким образом, использование метода пиролиза с маннитом, как и в случае с цитратно-нитратным методом не позволяет понизить температуру термообработки, которая остается равна 560°C , однако позволяет получить однофазный образец соединения $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ при термообработке в течение 30 ч, что значительно меньше, чем при использовании твердофазного синтеза и максимально приближено к времени обжига, необходимого при использовании цитратно-нитратного метода.

Стоит отметить, что на дифрактограммах не заметен сильный эффект от изменения соотношения окислителя и восстановителя ϕ , так как приведенные соотношения соответствуют режимам аморфизации и объемного горения, которые легко контролировать и встраивать в схему синтеза. При этом в данной работе также проводился эксперимент с соотношениями ϕ равными 1.2 и 1.4, которые соответствуют режиму само-

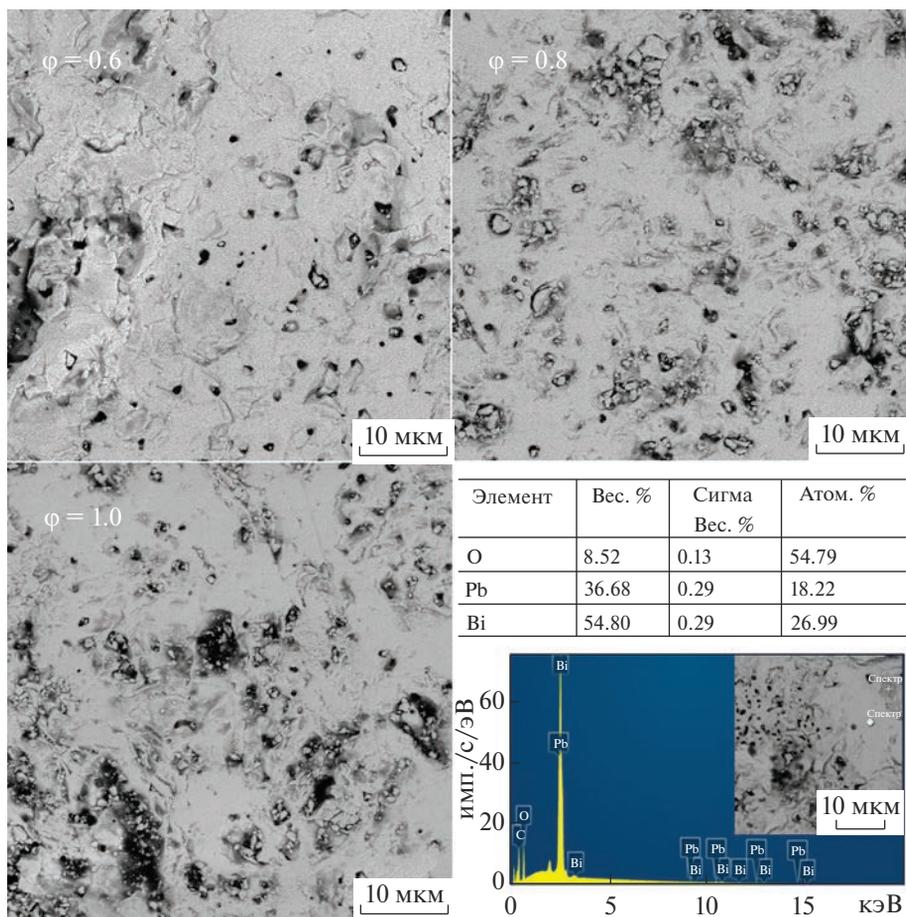


Рис. 2. Микрофотографии образцов φ - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, синтезированных пиролизом маннит-нитратных композиций, с различным соотношением окислителя и восстановителя $\varphi = 0.6; 0.8; 1$ в режиме “фазового контраста” и пример микрозондового анализа участка керамики с погрешностью химического состава, определенной по измерениям в разных точках.

распространяющегося высокотемпературного синтеза [33]. При данных соотношениях горение не поддается контролю, так как из-за большого количества топлива происходит самовоспламенение во время сушки ксерогеля, сопровождаемое нарушением стехиометрии.

Результаты сканирующей электронной микроскопии полученных образцов приведены на рис. 2.

На микрофотографиях шлифов предварительно запрессованных и спеченных образцов можно отметить, что использованный метод пиролиза маннит-нитратных композиций привел к получению образцов однородного состава, соотношение компонентов в которых на основании микроанализа соответствует закладываемому по шихте и подтверждает формирование соединения $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$.

Перед исследованием фотокаталитической активности полученных образцов, методом динамического светорассеяния был определен эффективный диаметр и распре-

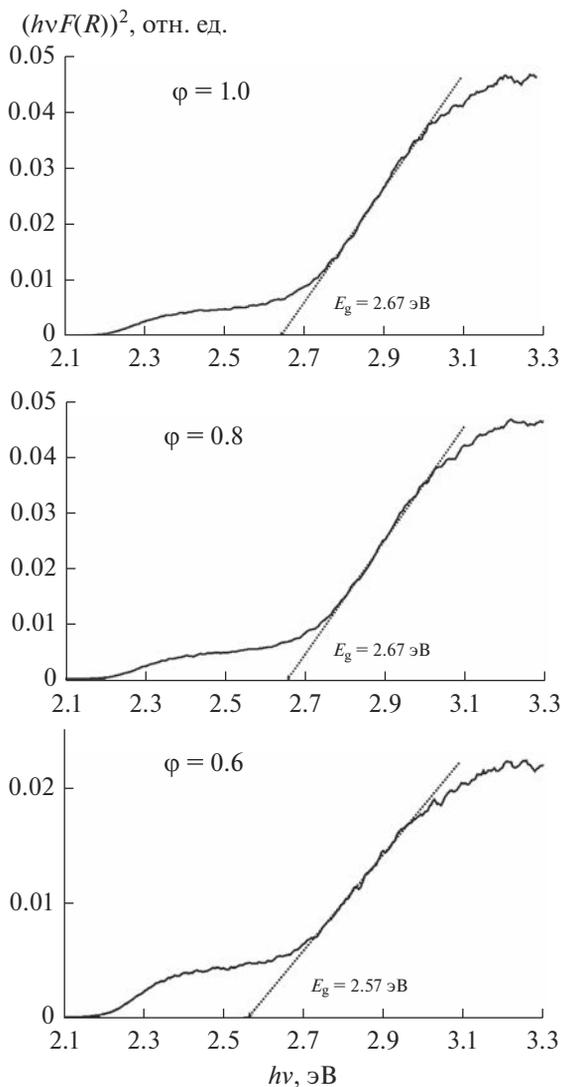


Рис. 3. Аппроксимация спектров оптического поглощения в предположении модели прямых разрешенных переходов для образцов $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, синтезированных пиролизом маннит-нитратных композиций, с различным соотношением окислителя и восстановителя $\phi = 0.6; 0.8; 1$.

деление частиц по размерам: средний размер частиц в полученных при $\phi = 0.8$ порошках составил 600–700 нм, а для образцов, где $\phi = 0.6; 1.0$ – 1000–1200 нм.

Анализ спектров оптического поглощения с использованием построения Тауца в предположении прямых разрешенных электронных переходов ($n = 1/2$) представлен на рис. 3

Графическим методом были определены края полос поглощения, которые можно принять близкими к энергии перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости, то есть к ширине запрещенной зоны (E_g).

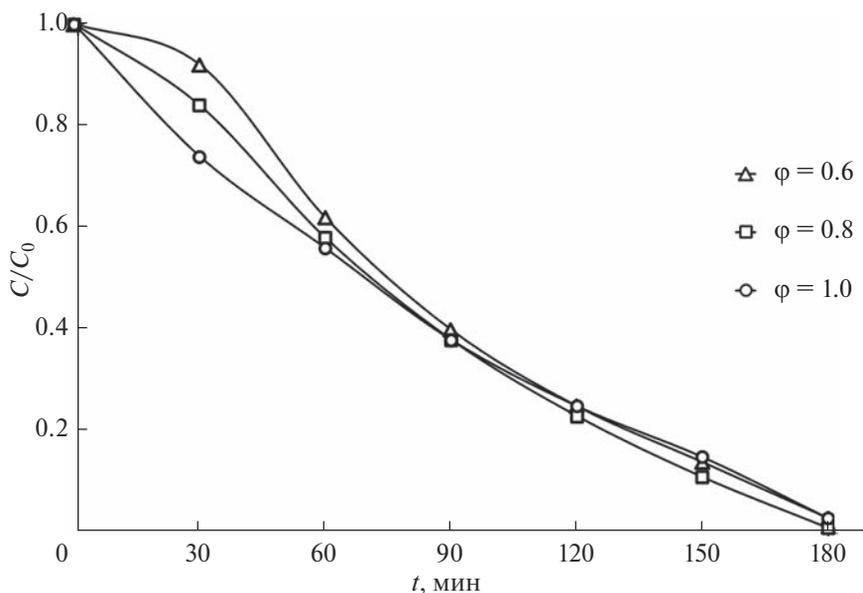


Рис. 4. Фотокаталитическая деградация красителя МО под воздействием облучения на образцах $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, синтезированных пиролизом маннит-нитратных композиций, с различным соотношением окислителя и восстановителя $\phi = 0.6; 0.8; 1$.

Значения ширины запрещенной зоны для образцов с различным соотношением окислителя и восстановителя $\phi = 0.6, 0.8$ и 1 составили $E_g = 2.57, 2.67$ и 2.67 эВ соответственно. Полученные результаты согласуются и превосходят значения для аналогичных соединений, полученных твердофазным ($E_g = 2.79$ эВ) и цитратно-нитратным методами ($E_g = 2.76$ эВ) [22]. При этом диапазон полученных значений ширины запрещенной зоны от 2.57 до 2.67 эВ соответствует видимому диапазону длин волн от 464 до 482 нм, что является одним из необходимых условий возможного использования материалов в качестве фотокатализаторов, активируемых видимым светом.

Помимо основного перехода, для всех изученных образцов характерно наличие перехода при 2.2 эВ, что может быть связано с формированием примесных фаз плохо различимых другими методами. В частности в работе [34] авторы указывают на формирование в том же концентрационном диапазоне фазы $\text{Bi}_5\text{Pb}_3\text{O}_{10.5}$ близкой по структуре к $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$.

Результаты исследования фотокаталитической активности представлены на рис. 4. При облучении раствора красителя метиленового оранжевого без присутствия фотокатализатора, уровень светопропускания не менялся в течение всего времени облучения.

Все синтезированные образцы на основе фазы $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ проявили отличную фотокаталитическую активность с показателями разложения красителя МО $\geq 95\%$. Минимальный уровень концентрации красителя, который показал образец с соотношением окислителя и восстановителя $\phi = 0.8$, после облучения в течение 3 ч составил $C/C_0 = 0.01$, что, вероятно, связано с меньшим размером частиц и, соответственно, большей площадью поверхности на которой происходит реакция фотодegradации.

Для проверки стабильности полученных катализаторов и их способности к повторному использованию, образцы были отфильтрованы и высушены после исследования

фотокаталитических свойств с последующим проведением рентгенофазового анализа. По результатам РФА в них происходило частичное разложение соединений на основе φ - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ с образованием примесной фазы моноклинного α - Bi_2O_3 , из чего можно сделать вывод, что часть свинца переходит в раствор, и несмотря на высокий уровень фотокаталитической активности полученные материалы не могут быть рекомендованы для очистки водных растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований впервые проведен синтез образцов φ - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ методом пиролиза с использованием маннита $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ в качестве топлива-восстановителя. Необходимая для получения данной фазы длительность термической обработки составила 30 ч при 560°C .

При помощи построения Тауца в предположении прямых разрешенных переходов определена ширина запрещенной зоны $E_g = 2.57, 2.67$ и 2.67 эВ для образцов с различным соотношением окислителя и восстановителя $\varphi = 0.6, 0.8$ и 1 соответственно. Данные значения соответствуют видимому диапазону длин волн от 464 до 482 нм, что подтвердило возможность использования полученных сложных оксидов в качестве фотокатализаторов, активируемых видимым светом.

Все полученные составы проявили высокую фотокаталитическую активность под воздействием видимого света: показатель разложения красителя МО для образца с соотношением окислителя и восстановителя $\varphi = 0.8$ составил $\geq 99\%$ после 3 ч облучения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (№ 0081-2022-0008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Radaev S.F., Simonov V.I., Kargin Yu.F. Structural features of γ -phase Bi_2O_3 and its place in the sillenite family // Acta Crystallogr. 1992. V. 48. P. 604–609.
2. Harwig H.A. On the Structure of Bismuthsesquioxide: The α , β , γ , and δ -phase // Z. Anorg. Allg. Chem. 1978. V. 444. P. 151–166.
3. Harwig H.A., Gerards A.G. The polymorphism of bismuth sesquioxide // Thermochim. Acta. 1979. V. 28. P. 121–131.
4. Sammes N.M., Tompsett G.A., Näfe H., Aldinger F. Bismuth Based Oxide Electrolytes- Structure and Ionic Conductivity // J. Eur. Ceram. 1999. V. 19. P. 1801–1826.
5. Cornei N., Tancret N., Abraham F., Mentre O. New ε - Bi_2O_3 Metastable Polymorph // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 4886–4888.
6. Gualtieri A.F., Imovilli S., Prudenziati M. Powder X-ray diffraction data for the new polymorphic compound ω - Bi_2O_3 // Powder Diffr. 1997. V. 12. Iss. 2. P. 90–92.
7. Ghedia S., Locherer T., Dinnebiel R., Prasad D.L.V.K., Wedig U., Jansen M., Senyshyn A. High-pressure and high-temperature multianvil synthesis of metastable polymorphs of Bi_2O_3 : crystal structure and electronic properties // Phys. Rev. 2010. V. 82. P. 1–12.
8. Atou T., Faqir H., Kikuchi M., Chiba H., Syono Y. A New High-Pressure Phase of Bismuth Oxide // Mater. Res. Bull. 1998. V. 33. P. 289–292.
9. Drache M., Roussel P., Wignacourt J.-P. Structures and oxide mobility in Bi-Ln-O materials: heritage of Bi_2O_3 // J. Serb. Chem. Soc. 2017. V. 82. Iss. 8. P. 80–96.
10. Biefeld R.M., White S.S. Temperature/Composition Phase Diagram of the System Bi_2O_3 – PbO // J. Am. Ceram. Soc. 1981. V. 64. № 3. P. 182–184.
11. Dapčević A., Poletti D., Karanović L., Miladinović J. Investigation of Bi_2O_3 -rich part of Bi_2O_3 - PbO phase diagram // J. Serb. Chem. Soc. 2017. V. 82. Iss. 12. P. 1433–1444.
12. Diop I., David N., Fiorani J.M., Podor R., Vilasi M. Experimental investigations and thermodynamic description of the PbO – Bi_2O_3 system // J. Chem. Thermodyn. 2009. V. 41. P. 420–432.
13. Rangavittal N., Gururow T.N., Rao C.N.R. A study of cubic bismuth oxides of the type $\text{Bi}_{26-x}\text{M}_x\text{O}_{40-\delta}$ ($\text{M} = \text{Ti, Mn, Fe, Co, Ni}$ or Pb) related to γ - Bi_2O_3 // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1994. V. 31. P. 409–422.
14. Righi L., Calestani G., Gemmi M., Migliori A., Bettinelli M. Neutron diffraction study of φ - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$: structure refinement and analysis of cationic ordering // Acta Cryst. 2001. V. 57. P. 237–243.
15. Valant M., Suvorov D., A Stoichiometric Model for Sillenites // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 3471–3476.

16. *Borowiec M.T., Kozankiewicz B., Szymczak H., Zmija J., Majchrowski A., Zaleski M., Zayarnyuk T.* Photoconductivity of $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_{20}$ single crystal // *Acta. Phys. Pol.* 1999. V. 96. P. 785–792
17. *Sammes N.M., Tompsett G., Cartner A.M.* Characterization of bismuth lead oxide by vibrational spectroscopy // *J. Mater. Sci.* 1995. V. 30. P. 4299–4308
18. *Fee M.G., Long N.J.* Mixed conductivity in metal-doped bismuth-lead oxide // *Solid State Ionics.* 1996. V. 86–88. P. 733–737.
19. *Fee M.G., Sammes N.M., Tomsett G., Soto T., Cartner A.M.* The effect of heat treatment on the physical and electrical properties of the fast ion conductor $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ // *Solid State Ionics.* 1997. V. 95. P. 183–189.
20. *Chawla H., Chandra A., Ingole P.P., Garg S.* Recent advancements in enhancement of photocatalytic activity using bismuth-based metal oxides Bi_2MO_6 ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Cr}$) for environmental remediation and clean energy production // *J. Ind. Eng. Chem.* 2021. V. 95. P. 1–15.
21. *Li Z., Zhang Z., Wang L., Meng X.* Bismuth chromate (Bi_2CrO_6): A promising semiconductor in photocatalysis // *Journal of Catalysis.* 2020. V. 382. P. 40–48.
22. *Ершов Д.С., Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю.* Синтез, фотокаталитические и электрофизические свойства керамических материалов в системе $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ // *Журн. неорг. химии.* 2022. № 67. С. 105–113 [*Ershov D.S., Besprozvannykh N.V., Sinelshchikova O.Yu.* Synthesis and Photocatalytic and Electrophysical Properties of Ceramic Materials in the $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ // *System. Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 105–113.]
23. *Watanabe A., Kitami Y., Takenouchi S., Bovin J.O., Sammes N.* Polymorphism in $\text{Bi}_5\text{Pb}_3\text{O}_{10.5}$ // *J. Solid State Chem.* 1999. V. 144. P. 195–204.
24. *Santarosa M., Righi L., Gemmi M., Speghini A., Migliori A., Calestani G., Bettinelli M.* Structural Properties and Thermal Stability of $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ Fast Ion Conducting Phases // *Solid State Chem.* 1999. V. 144. P. 255–262.
25. *Zhang Y., Sammes N., Du Y.* The use of X-ray analysis in determining the crystal structure in $\phi-\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ // *Solid State Ionics.* 1999. V. 124. P. 179–184.
26. *Gemmi M., Righi L., Calestani G., Migliori A., Speghini A., Santarosa M., Bettinelli M.* Structure determination of $\phi-\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ by electron and powder X-ray diffraction // *Ultramicroscopy.* 2000. V. 84. P. 133–142.
27. *Ganesan R., Gnanasekaran T., Srinivasa R.S.* Standard molar Gibbs energy of formation of $\text{Pb}_5-\text{Bi}_8\text{O}_{17}$ and $\text{PbBi}_{12}\text{O}_{19}$ and phase diagram of the $\text{Pb}-\text{Bi}-\text{O}$ system // *J. Nucl. Mater.* 2008. V. 375. P. 229–242.
28. *Штарев Д.С., Штарева А.В., Макаревич К.С., Перегиняк М.В.* Пат. РФ № 2595343. Бюл. 2016. № 24.
29. *Besprozvannykh N.V., Ershov D.S., Sinel'shchikova O.Yu., Ugolkov V.L.* Ceramic materials based on bismuth chromates, their synthesis by combustion with mannitol, photocatalytic and conductive properties // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. Iss. 10. P. 16182–16190.
30. *Wang B., Wang S., Gong L., Zhou Z.* Structural, magnetic and photocatalytic properties of Sr^{2+} -doped BiFeO_3 nanoparticles based on an ultrasonic irradiation assisted self-combustion method // *Ceram. Int.* 2012. V. 38. P. 6643–6649.
31. *Tauc J., Grigorovici R., Vancu A.* Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // *Phys. Status Solidi B.* 1966. V. 15. P. 627–637.
32. *Shyamkumar S., Reshmi P.R., Muthuambika T., Parida S.K., Ganesan R.* The standard molar enthalpies of formation of $\text{PbBi}_{12}\text{O}_{19}(\text{s})$ and $\phi-\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}(\text{s})$ by solution calorimetry // *J. Chem. Thermodynamics.* 2021. V. 155. P. 106351.
33. *Mukasyan A.S., Costello C., Sherlock K.P., Lafarga D., Varma A.* Perovskite membranes by aqueous combustion synthesis: synthesis and properties // *Sep. Purif. Technol.* 2001. V. 25. P. 117–126.
34. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Белецкий В.В., Белоусова Н.В.* Теплоемкость и термодинамические свойства оксидных соединений системы $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{PbO}$ // *Журн. Сибирского федерального университета. Серия: Химия.* 2015. Т. 8. № 4. С. 514–520.