

Научная статья
УДК 541.45:666.151
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.030

ПОЛУЧЕНИЕ ОРТОСИЛИКАТА ВИСМУТА МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ

**Володя Вазгенович Баграмян¹, Татьяна Сергеевна Азатян², Николай Бабкенович Князян³,
Татевик Васаковна Григорян⁴, Алхас Агабековна Казарян⁵, Венера Рафиковна Арутюнян⁶,
Аида Мартиновна Асланян⁷, Лида Камоевна Кочарян⁸, Агапи Артур Петросян⁹,
Анаит Алексановна Саргсян¹⁰**

^{1–10}Институт общей и неорганической химии имени М. Г. Манвеляна Национальной академии наук
Республики Армения, Ереван, Армения

¹*v_bagramyan@mail.ru*

²*tatiana.azatian@gmail.com*

³*knigo51@mail.ru*

⁴*tatev1984@mail.ru*

⁵*alxas88@mail.ru*

⁶*venerain@rambler.ru*

⁷*aidaaslanyan@mail.ru*

⁸*lidaqocharyan@mail.ru*

⁹*agapipetrosyan50@gmail.com*

¹⁰*asargis@mail.ru*

Аннотация

Разработан микроволновый метод синтеза силиката висмута. Определены характеристики синтезированного продукта. На основе физико-химических исследований установлено, что микроволновый синтез силиката висмута из водорастворимых солей исходных компонентов способствует образованию нанодисперсного порошка силиката висмута. При температурном интервале 700–800 °C получают кристаллические фазы силикатов висмута составов Bi_2SiO_5 , $\text{Bi}_4\text{Si}_2\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_2\text{SiO}_{20}$.

Ключевые слова:

микроволновая обработка, силикат висмута, кристаллические фазы, радиационная защита

Финансирование:

исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке Республики Армения в рамках научного проекта 21Т-1Д146.

Для цитирования:

Получение ортосиликата висмута микроволновым методом / В. В. Баграмян [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 179–184. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.030.

Original article

SYNTHESIS OF BISMUT ORTHOSILICATE BY MICROWAVE METHOD

**Volodya V. Baghranyan¹, Tatyana S. Azatyan², Nikolaj B. Knyazyan³, Tatevi V. Grigoryan⁴,
Alxas A. Khazaryan⁵, Venera R. Arutyunyan⁶, Aida M. Aslanyan⁷, Lida K. Kocharyan⁸,
Agapi A. Petrosyan⁹, Anahit A. Sargsyan¹⁰**

^{1–10}M. G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS, Yerevan, Armenia

¹*v_bagramyan@mail.ru*

²*tatiana.azatian@gmail.com*

³*knigo51@mail.ru*

⁴*tatev1984@mail.ru*

⁵*alxas88@mail.ru*

⁶*venerain@rambler.ru*

⁷*aidaaslanyan@mail.ru*

⁸*lidaqocharyan@mail.ru*

⁹*agapipetrosyan50@gmail.com*

¹⁰*asargis@mail.ru*

Abstract

A microwave method for synthesizing bismuth silicate has been developed. The characteristics of the synthesized product have been determined. Based on physicochemical studies, it has been established that microwave synthesis of bismuth silicate from water-soluble salts of the initial components promotes the formation of nanodispersed bismuth silicate powder. At a temperature range of 700–800 °C, a crystalline phase of bismuth silicate of the compositions Bi_2SiO_5 , $\text{Bi}_4\text{Si}_2\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_2\text{SiO}_{20}$ is obtained.

Keywords:

microwave treatment, bismuth silicate, crystalline phases, radiation protection

Funding:

The study was carried out with the financial support of the Science Committee of the Republic of Armenia within the framework of the scientific project 21T-1D146.

For citation:

Synthesis of bismuth orthosilicate by microwave method / V. V. Baghranyan [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 179–184. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.030.

В настоящее время без новых материалов невозможно развитие многих отраслей промышленности — авиационной, электроэнергетики, машиностроения, строительства, медицины, приборостроения, электроники и др. В частности, композиционные материалы на основе силиката висмута — хорошо известные соединения, которые в последнее время привлекают интерес исследователей из-за своих особых свойств. Материалы на основе силикатов висмута перспективные материалы для замены токсичного свинца, используемого в сцинтилляторах, гамма-экранах и экологически чистых бессвинцовых сегнетоэлектриках, для радиационной защиты, они могут улучшать защитные свойства при излучении [1–4].

На сегодняшний день силикаты висмута могут быть синтезированы различными методами, причем наиболее часто используются методы, основанные на твердофазных реакциях при температурах, выше температур плавления силикатов висмута (>900 °C), такие как метод Бриджмена, Чохральского, метод твердофазных реакций, а также гидротермальный [5–7], сольвотермический [8; 9], золь-гель [10], темплатный [11], метод Печини, или метод соосаждения с последующей гидротермальной обработкой.

Новые методы получения силиката висмута могут расширить область их применения, а также предоставить лучшие альтернативы в существующих областях исследований. Перспективным методом является микроволновая (МВ) химия, которая открывает новые возможности в технологии синтеза [12; 13]. МВ обработка — эффективный способ получения неорганических материалов благодаря равномерному и быстрому нагреву реакционной смеси по всему объему, контролю за временем процесса, а также условиям высокой чистоты процесса.

Цель работы — разработка микроволнового метода получения силиката висмута из водных растворов метилсиликата натрия и нитрата висмута.

Экспериментальная часть

Для синтеза силиката висмута использованы растворы $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ марки «хч» и силиката натрия Na_2SiO_3 , полученного гидротермально-микроволновым методом [13]. Синтез силиката висмута (Bi_2SiO_5) осуществляли в МВ-печи «CE1073AR» (частота микроволн — 2,45 ГГц, выходная мощность — 600 Вт) в открытой колбе из пирексового стекла, снабженной обратным холодильником и мешалкой.

Колбу объемом 1 л загружали исходными растворами: 200 мл нитрата висмута (0,5 моль/л) и 300 мл силиката натрия (0,5 моль/л), температура реакции 95–100 °C, время 30 мин. Исходные вещества взяты в молярных соотношениях 2:3 с целью получения соединения состава Bi_2SiO_5 . Полученный осадок — силикат висмута — отфильтровывали и многократно промывали дистиллированной водой (70–80 °C) для удаления ионов Na^+ и NO_3^{2-} и сушили при 120 °C. Для получения кристаллической фазы силиката висмута проводили термообработку образцов в электрической печи марки LHT 08/17 фирмы “Nabertherm” при температурах 600, 700 и 800 °C в течение 2 ч. Состав исходных и конечных продуктов определяли физико-химическими методами анализа (весовым, спектроскопическим, фотоколориметрическим, пламенно-фотометрическим). Рентгенофазовый анализ проводили порошковым методом на дифрактометре

URD 63, CuK α -излучение, дифференциально-термический и термогравиметрический анализ — на приборе «Дериватограф» Q 1500. ИК-спектры образцов в области 400–4 000 см⁻¹ получены на Фурье-ИК-спектрометре Cary 630.

Результаты и обсуждение

МВ методом из растворов нитрата висмута и силиката натрия синтезирован силикат висмута. Он представляет собой белый, тонкодисперсный порошок. Химический анализ показал, что состав полученного вещества соответствует эмпирической формуле Bi₂SiO₅·nH₂O, влажность 75–80 %, а после сушки — до 5 %. Рентгенофазовый и ИК спектроскопический анализы показали, что синтезировано мелкодисперсное аморфное химическое соединение — силикат висмута.

На рисунке 1 представлены ИК-спектры высушенного (1-1) и термообработанного 1-(2) образцов. Анализ этих спектров показывает, что исходный образец (1-1) характеризуется наличием широкой полосы поглощения в области частот 2 800–3 700 см⁻¹ и узкой полосы при 1 622 см⁻¹, относящихся соответственно к валентным и деформационным колебаниям ОН-групп. После обработки этих образцов при 800 °С (кривая 2) полосы поглощения ОН-групп в областях, связанных с адсорбированной водой и слабосвязанными гидроксилами, исчезают. Поглощение в области 829–968 см⁻¹ с максимумами 958, 968 см⁻¹ (рис. 1, 1) и 829 см⁻¹ (рис. 1, 2) — сильные полосы, соответствуют асимметричным валентным колебаниям Si–O связей в SiO₄ тетраэдрах, характерных для силикатных структур. Поглощение при 633 см⁻¹ обусловлено деформационными колебаниями Si–O–Si. Полосы поглощения в области 440–481 см⁻¹ с максимумами при 475 и 481 см⁻¹ вызваны колебаниями Bi–O связей в Bi₂SiO₅; 475 см⁻¹ также характерно для колебаний связи Bi–O. Поглощение при 1 323 см⁻¹ — возможно, деформационные колебания групп, связанных с Bi–O или Si–O структурами. Таким образом, пики ниже 1 000 см⁻¹ типичны для Si–O и Bi–O колебаний, указывают на структуру Bi₂SiO₅ с SiO₄ тетраэдрами и BiO полиэдрами [14–18].

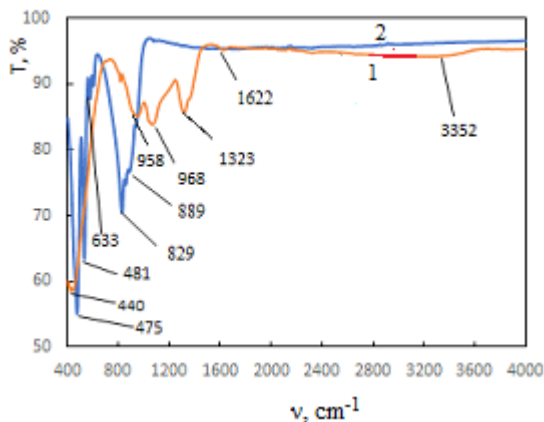


Рис. 1. ИК-спектры высушенных и термообработанных образцов Bi₂SiO₅·nH₂O: 1 — 120 °С; 2 — 800 °С

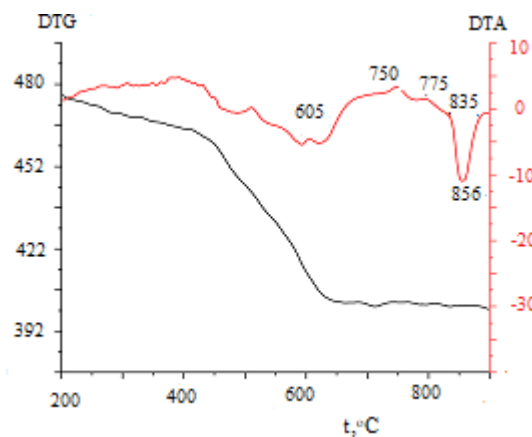


Рис. 2. Термограмма образца Bi₂SiO₅·nH₂O

Результаты термического анализа высушенных образцов Bi₂SiO₅·nH₂O приведены на рис. 2. Эндотермические эффекты обусловлены постепенным удалением воды. Широкий температурный интервал удаления воды указывает на то, что вода в синтезированных гидросиликатах находится в структурно неэквивалентных позициях. Как видно из приведенной термограммы, в режиме непрерывного повышения температуры до 600 °С исследуемый образец теряет адсорбционную воду, что приводит к перестройке структуры. Анализ кривых потерь массы образцов указывает на то, что структурно связанная вода удаляется при более высоких температурах. Потеря массы образца — вследствие удаления адсорбированной и кристаллизационной воды и дегидратации гидроксида

висмута (удаление физически и химически связанной воды). До температуры 600 °С происходит уплотнение аморфной Bi–Si–O матрицы. По данным ДТА и рентгенофазового анализа, экзоэффекты в температурном интервале 600–800 °С обусловлены твердофазным превращением — кристаллизацией образцов — формированием кристаллитов Bi_2SiO_5 , $\text{Bi}_4\text{Si}_2\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. При 855 °С идет разрушение кристаллической решетки, образование жидкой фазы — плавление силикатов висмута, что фиксируется выраженным эндотермическим эффектом на ДТА.

Образование кристаллической фазы силиката висмута при температуре 600–800 °С подтверждает рентгенофазовый анализ (рис. 3). Таким образом, МВ методом в жидкой фазе синтезирован аморфный силикат висмута $\text{Bi}_2\text{SiO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Продукт после сушки при 110–120 °С представляет собой мелкий, аморфный белый порошок. При 600 °С появляются зародыши кристаллической фазы, которые исчезают при 855 °С, что обусловлено плавлением силикатов висмута.

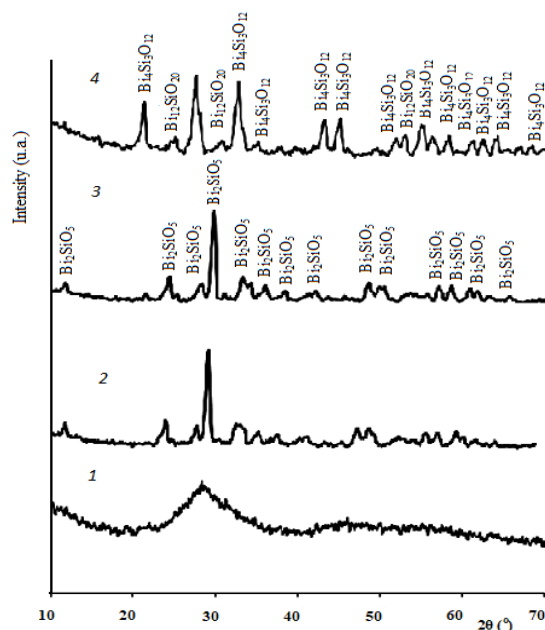


Рис. 3. Рентгенограммы термообработанных образцов $\text{Bi}_2\text{SiO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:
1 — исходный; 2 — 600 °С; 3 — 700 °С; 4 — 800 °С

Наши исследования еще раз показали, что гидротермально-микроволновый синтез способствует образованию кристаллических фаз при более низких температурах, чем в условиях твердофазного синтеза и традиционного нагрева. По всей вероятности, это обусловлено нетермическим воздействием микроволн на реагирующие вещества: взаимодействием электромагнитного поля микроволн и ионов. В результате установлено, что МВ синтез — эффективный метод получения неорганических материалов из-за сокращения времени и снижения температуры синтеза и кристаллизации.

Список источников

1. Issa SAM, Sayyed MI, Zaid MHM, Matori KA. Photon parameters for gamma-rays sensing properties of some oxide of lanthanides. Results Phys 2018; 9:206–210.
2. El-Taher A, Ali AM, Saddeek YB, Elsaman R, Algarni H, Shaaban K, et al. Gamma ray shielding and structural properties of iron alkali alumino-phosphate glasses modified by PbO. Radiat Phys Chem 2019; 165:108403.
3. Darwish AAA, Issa SAM, El-Nahass MM. Effect of gamma irradiation on structural, electrical and optical properties of nanostructure thin films of nickel phthalocyanine. Synth Met 2016; 215:200–6.
4. A. M. A. Mostafa, Hesham M. H. Zakaly, Mariia Pyshkina et al. Multi-objective optimization strategies for radiation shielding performance of BZBB glasses using Bi_2O_3 : A FLUKA Monte Carlo code calculations. J. Mater. Res. Technol. 2020; 9(6):12335.

5. Chen R., Bi J., Wu L. et al. // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48, № 19. P. 9072. <https://doi.org/10.1021/ic901084s>.
6. Wei W., Xie J., Meng S. et al. // *J. Mater. Res.* 2013. V. 28, № 13. P. 1658. <https://doi.org/10.1557/jmr.2013.65>.
7. Chen C.-C., Yang C.-T., Chung W.-H. et al. // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2017. V. 78. P. 157. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.05.02>.
8. Dou L., Jin X., Chen J. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 527. Art. 146775. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146775>.
9. Dou L., Zhong J., Li J. et al. // *Mater. Res. Bull.* 2019. V. 116. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.03.031>.
10. Wu Y., Li M., Wang X. et al. // *Mater. Manuf. Process.* 2017. V. 32, № 5. P. 480. <https://doi.org/10.1080/10426914.2016.1221081>.
11. Liu D., Wang J., Zhang M. et al. // *Nanoscale*. 2014. V. 6, № 24. P. 15222. <https://doi.org/10.1039/C4NR05058>.
12. Dou L., Xiang Y., Zhong M. et al. // *Mater. Lett.* 2020. V. 261. Art. 127117. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127117>.
13. Hayes Brittany. *Microwave synthesis* // CEM publishing. 2002, pp. 296.
14. Баграмян В. В., Саргсян А. А. Жидкое стекло из горных пород Армении // *Химический журнал Армении*. 2020. V. 73, № 2–3. С. 176–193.
15. Depablos-Rivera et al. Synthesis of Bi₂SiO₅ thin films by confocal dual magnetron sputtering-annealing route // *Thin Solid Films*, 688 (April 2019), pp. 137–145. doi: 10.1016/j.tsf.2019.04.033.
16. Shabalina A. V., Golubovskaya A. G., Fakhrutdinova E., Svetlichnyi V. A. Phase and Structural Thermal Evolution of Bi–Si–O Catalysts Obtained via Laser Ablation // *Nanomaterials*, 12 (2022), 4078. doi: 10.3390/nano12214078.
17. Wu Y., Li M., Yuan J., Wang X. Synthesis and characterizations of metastable Bi₂SiO₅ powders with a synergistic effect of absorption and photocatalysis // *Appl. Phys.* 2017, Vol. 123, p. 543. doi:10.1007/s00339-017-1144-6.
18. Shafafi S., Habibi-Yangjeh Aziz, Feizpoor S., Chand H., Wang C. Impressive Visible-light Photocatalytic Performance of TiO₂ by Integration with Bi₂SiO₅ Nanoparticles: Binary TiO₂/Bi₂SiO₅ Photocatalysts with n-n Heterojunction // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 625 (2021), 126710. doi:10.1016/j.colsurfa.2021.126710.

References

1. Issa S. A. M., Sayyed M. I., Zaid M. H. M., Matori K. A. Photon parameters for gamma-rays sensing properties of some oxide of lanthanides. *Results Phys.*, 2018, Vol. 9, pp. 206–210.
2. El-Taher A., Ali A. M., Saddeek Y. B., Elsaman R., Algarni H., Shaaban K., Amer T. Gamma ray shielding and structural properties of iron alkali alumino-phosphate glasses modified by PbO. *Radiat Phys Chem.*, 2019, Vol. 165, p. 108403.
3. Darwish A. A. A., Issa S. A. M., El-Nahass M. M. Effect of gamma irradiation on structural, electrical, and optical properties of nanostructure thin films of nickel phthalocyanine. *Synth. Met.*, 2016, Vol. 6, pp. 215–200.
4. Mostafa A. M. A., Hesham M. H. Z., Pyshkina M., Shams A. M. I., Tekin H. O., Sidek H. A. A., Matori K. A., Zaid M. H. M. Multi-objective optimization strategies for radiation shielding performance of BZBB glasses using Bi₂O₃: A FLUKA Monte Carlo code calculations. *J. Mater. Res. Technol.*, 2020, Vol. 9, No. 6, p. 12335.
5. Chen R., Bi J., Wu L., Wang W., Li Z., Fu X. *Inorg. Chem.*, 2009, Vol. 48, No. 19, p. 9072. <https://doi.org/10.1021/ic901084s>.
6. Wei W., Xie J., Meng S., Lu X., Yan Z., Zhu J., Cui H. *J. Mater. Res.*, 2013, Vol. 28, No. 13, pp. 1658–1668. <https://doi.org/10.1557/jmr.2013.65>.
7. Chen C. C., Yang C. T., Chung W. H., Chang J. L., Lin W. Y. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2017, Vol. 78, p. 157. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.05.02>.
8. Dou L., Jin X., Chen J., Zhongb J., Li J., Zeng Y., Duand R. *Appl. Surf. Sci.*, 2020, Vol. 527, p. 146775. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146775>.
9. Dou L., Zhong J., Li J., Luo J., Zeng Y. *Mater. Res. Bull.*, 2019, Vol. 116, p. 50. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.03.031>.
10. Wu Y., Li M., Wang X., Wang L., Gao H. *Mater. Manuf. Process.*, 2017, Vol. 32, No. 5, p. 480. <https://doi.org/10.1080/10426914.2016.1221081>.
11. Liu J. D., Wang J., Zhang M., Liu Y., Zhu Y. *Nanoscale*, 2014, Vol. 6, No. 24, p. 15222. <https://doi.org/10.1039/C4NR05058>.
12. Dou L., Xiang Y., Zhong M., Li J., Huang S. *Mater. Lett.*, 2020, Vol. 261, p. 127117. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127117>.
13. Hayes B. L., *Microwave synthesis*, CEM publishing. 2002, p. 296
14. Bagramyan V. V., Sargsyan A. A. Zhidkoye steklo iz gornyx porod Armenii [Liquid glass from Armenian rocks]. *Khimicheskij zhurnal Armenii* [Chemical Journal of Armenia], 2020, Vol. 73, No. 2–3, pp. 176–193. (In Russ.).
15. Depablos-Rivera O., Bouyanfif H., Zeinert A., Le Marrec F., Rodil S. E. Synthesis of Bi₂SiO₅ thin films by confocal dual magnetron sputtering-annealing route. *Thin Solid Films*, 2019, Vol. 688, pp. 137–145. doi: 10.1016/j.tsf.2019.04.033.
16. Shabalina A. V., Golubovskaya A. G., Fakhrutdinova E. D., Kulinich S. A., Vodyankina O. V., Svetlichnyi V. A. Phase and Structural Thermal Evolution of Bi–Si–O Catalysts Obtained via Laser Ablation. *Nanomaterials*, 2022, Vol. 12, p. 4078. doi: 10.3390/nano12214078.

17. Wu Y., Li M., Yuan J., Wang X. Synthesis and characterizations of metastable Bi_2SiO_5 powders with a synergistic effect of absorption and photocatalysis. *Appl. Phys.*, 2017, Vol. 123, p. 543. doi:10.1007/s00339-017-1144-6.
18. Shafafi S., Habibi-Yangjeh A., Feizpoor S., Chand H., Krishnan V., Wang C. Impressive Visible-light Photocatalytic Performance of TiO_2 by Integration with Bi_2SiO_5 Nanoparticles: Binary $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ Photocatalysts with n-n Heterojunction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, Vol. 625, p. 126710. doi:10.1016/j.colsurfa.2021.126710.

Информация об авторах

В. В. Баграмян — кандидат технических наук, заведующий лабораторией;
Т. С. Азатян — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник;
Н. Б. Князян — доктор технических наук, профессор, заместитель директора института;
Т. В. Григорян — научный сотрудник;
А. А. Казарян — научный сотрудник;
В. Р. Арутюнян — научный сотрудник;
А. А. Мартиновна — научный сотрудник;
Л. К. Кочарян — старший лаборант;
А. А. Петросян — младший научный сотрудник;
А. А. Саргсян — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

V. V. Baghramyan — PhD (Engineering), Head of Laboratory;
T. S. Azatyan — PhD (Physics & Mathematics), Researcher;
N. B. Knyazyan — DSc (Engineering), Professor, Deputy Institute Director;
T. V. Grigoryan — Researcher;
A. A. Khazaryan — Researcher;
V. R. Arutyunyan — Researcher;
A. M. Aslanyan — Researcher;
L. K. Kocharyan — Senior Assistant;
A. A. Petrosyan — Research Assistant;
A. A. Sargsyan — PhD (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 04.07.2025; одобрена после рецензирования 25.07.2025; принята к публикации 08.09.2025.
The article was submitted 04.07.2025; approved after reviewing 25.07.2025; accepted for publication 08.09.2025.