

УДК 543.062

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА ПЕРОВСКИТА $\text{BaBiO}_3$

© 2019 г. Н. В. Барковский\*

Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, 142432 Россия  
\*e-mail: barkov@issp.ac.ru

Поступило в Редакцию 9 августа 2018 г.  
После доработки 28 сентября 2018 г.  
Принято к печати 8 октября 2018 г.

Дано физико-химическое обоснование оптимальным условиям синтеза оксида  $\text{BaBiO}_3$ , не содержащего примесей кислорододефицитных фаз  $\text{BaBiO}_{3-x}$  и  $\text{BaCO}_3$ . Уменьшение времени контакта расплава с тиглем позволяет получить образцы  $\text{BaBiO}_3$ , минимально загрязненные материалом тигля. При длительном отжиге на воздухе при  $450^\circ\text{C}$  обнаружено аномальное поведение  $\text{BaBiO}_3$ , обусловленное взаимодействием с  $\text{CO}_2$ .

**Ключевые слова:** оксид  $\text{BaBiO}_3$ , кислорододефицитные фазы, валентное состояние, рентгеновская дифракция, химический анализ

**DOI:** 10.1134/S0044460X1902001X

$\text{BaBiO}_3$  – первый перовскит, в структуре которого упорядочены ионы одного и того же элемента, висмута. Согласно данным рентгеновской и нейтронной дифракции [1], решетка перовскита  $\text{BaBiO}_3$  удвоена ( $\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$ ) и содержит висмут в двух валентных состояниях –  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{5+}$ . Моноклинный  $\text{BaBiO}_3$  (пространственная группа  $I2/m$ ) существует при комнатной температуре и при нагревании испытывает фазовые превращения в ромбоэдрическую фазу  $R\bar{3}m$  при  $\sim 130^\circ\text{C}$  и из  $R\bar{3}m \rightarrow Fm\bar{3}m$  (кубическая фаза) – при  $\sim 480^\circ\text{C}$  [2]. Фазовые превращения не сопровождаются изменением стехиометрии по атому кислорода, т. е. валентное состояние висмута остается неизменным в  $\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$  от низких температур до температур, при которых фиксируется кубическая фаза  $Fm\bar{3}m$ . Высокотемпературные модификации  $\text{BaBiO}_3$  не удается закалить жидким азотом, поэтому их идентификация проведена *in situ*.

$\text{BaBiO}_3$  считается полупроводником *p*-типа с низкой концентрацией носителей заряда [3]. Оптическая ширина запрещенной зоны  $\text{BaBiO}_3$  составляет 2.05 эВ [4]. В последние годы интерес к этому материалу возник вновь.  $\text{BaBiO}_3$  – первый оксидный трехмерный топологический изолятор с большой шириной запрещенной зоны, относящийся к новому классу квантовых материалов [4].

Этот оксид ценен тем, что устойчив к поверхностному окислению и разложению в отличие от известных халькогенидных топологических изоляторов.

$\text{BaBiO}_3$  – сегнетоэлектрик с температурой Кюри  $\sim 320^\circ\text{C}$  [5]. Благодаря окислительным свойствам,  $\text{BaBiO}_3$  нашел применение в органическом синтезе как катализатор селективного окислительного дегидрирования углеводородов, в частности, пропена, а также окисления метана [6]. Недавно обнаружены фотокаталитические свойства  $\text{BaBiO}_3$  [7, 8]. Перовскит  $\text{BaBiO}_3$  может эффективно разлагать органические вещества различных классов (4-хлорфенол [8], газообразный ацетальдегид и водный раствор метиленового синего [7]) при облучении УФ или видимым светом с длиной волны  $\lambda < 650$  нм.  $\text{BaBiO}_3$  имеет самую узкую ширину запрещенной зоны среди содержащих висмут оксидных фотокатализаторов. Кроме того,  $\text{BaBiO}_3$  характеризуется подходящим потенциалом валентной зоны и зоны проводимости, а также большим временем жизни и высокой подвижностью генерированных светом носителей зарядов [8].

Методы синтеза моноклинного  $\text{BaBiO}_3$  можно разделить на твердофазный, расплавный [9–11], гидротермальный [2] и золь-гель синтез [7, 12, 13]. Расплавный и гидротермальный методы исполь-

зовали для выращивания кристаллов  $\text{BaBiO}_3$ . По имеющимся на сегодняшний день литературным данным, экспериментальные условия синтеза  $\text{BaBiO}_3$  существенно различаются. Этот оксид получали из различных соединений бария:  $\text{BaO}$  [14, 15],  $\text{BaO}_2$  [5, 16–18],  $\text{BaCO}_3$  [9, 10, 19, 20],  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{BaO}_2$  [2],  $\text{Ba(NO}_3)_2$  [21–24]. В большинстве работ для синтеза использовали оксид  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , за исключением методов, где источником висмута служил кристаллогидрат  $\text{Bi(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [2, 4, 6, 8, 25, 26].

Керамические образцы  $\text{BaBiO}_3$  синтезировали в широких интервалах температур (650 [7], 720–770 [15, 27, 28], 780 [5], 800 [2, 6, 16], 825 [29], 850 [8], 900 [20], 1000°C [30]) и времени отжига от нескольких (2 [5], 5 [7], 8 ч [31]) до десятков (10 [22, 30], 12 [29], 15 [12], 24 [26], 72 ч [32]) и даже сотен часов (120 [33], 240 [34], 480 ч [28]). При минимальной температуре (650°C) отжигали соединение, полученное золь-гель методом с использованием лимонной и этилендиаминтетрауксусной кислот в аммиачном растворе [7]. Синтезы  $\text{BaBiO}_3$  проводили как в одну стадию [5, 10, 30], так и в несколько стадий [24, 34] с промежуточной гомогенизацией путем измельчения и прессования на воздухе [31, 32] или в атмосфере кислорода [26, 32].

Расплавные образцы  $\text{BaBiO}_3$  получали при 1050 [22, 35], 1060 [10], 1080 [36], 1100 [11, 24], 1125 [32], 1200°C [9], т. е. с существенным перегревом расплава. Для синтеза из расплава важен выбор материала тигля. Использовали тигли из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [10, 11, 26], Pt [1, 9, 37], Au [2]. О взаимодействии расплава при синтезе  $\text{BaBiO}_3$  с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pt и Au не сообщалось. Кристаллы выращивали гидротермальным методом [2] (состав шихты  $\text{Ba:Bi} = 1:1$ , 300 МПа, 700°C, 8 ч), спонтанной кристаллизацией на сетке из Pt [33] и методом зонной плавки [11]. Время контакта расплава с тиглем составляло 6–12 ч (Pt) [9], ~50 ч ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [11]. При медленном охлаждении расплава от 1100 до 900°C в течение 100 ч выращены монокристаллы  $\text{BaBiO}_3$  размером  $5 \times 5 \times 1$  мм [11] хорошего качества с осью  $c$ , перпендикулярной поверхности роста.

Столь широкий спектр экспериментальных условий не позволяет прийти к однозначному выводу об оптимальных условиях синтеза однофазного  $\text{BaBiO}_3$ . Описанные в литературе условия получения подобраны эмпирически без физико-химического обоснования. Из литературных данных не очевидны оптимальные технологи-

ческие параметры (температура, время, атмосфера, скорость охлаждения) для получения максимально чистого, однородного по составу  $\text{BaBiO}_3$ , которые необходимо выяснить. Вместе с тем, из анализа литературы следует, что условия синтеза моноклинного  $\text{BaBiO}_3$  определяют объем его элементарной ячейки, который изменяется от 326.78 [8] до 331.09 Å<sup>3</sup> [38].

Применение наряду с традиционными структурными методами рентгеновской и нейтронной дифракции метода элементного анализа в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) [39, 40] показало, что синтезированный в различных условиях  $\text{BaBiO}_3$  (керамика или расплав) из различных соединений бария может содержать примеси  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , не детектируемые методом рентгеновской дифракции. Причины их образования и влияние их на фазовый состав синтезируемых образцов не выявлены.

Основные технологические параметры синтеза оксидов  $\text{Ba-Bi-O}$  [41], строгое соблюдение которых обеспечивает получение однофазного соединения, – это температура, время отжига и атмосфера. Температуру синтеза определяет не только область термической устойчивости синтезируемого оксида, но также природа и физико-химические свойства исходных реагентов. Температура и время отжига должны быть оптимальными и обеспечивать, с одной стороны, полное взаимодействие исходных реагентов, с другой стороны, – необходимое для конкретной фазы количество кислорода, который вносится с реагентами или из атмосферы синтеза.

Наилучшее исходное соединение бария для синтеза  $\text{BaBiO}_3$  –  $\text{Ba(NO}_3)_2$ , которое можно легко получить в виде весовой формы. Реактив пероксида  $\text{BaO}_2$ , несмотря на высокую скорость взаимодействия с  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [42], содержит примеси  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и, следовательно, не может использоваться в качестве весовой формы из-за непостоянного состава. Другие соединения бария не нашли широкого применения в синтезе  $\text{BaBiO}_3$ , в частности,  $\text{BaO}$  из-за своей гигроскопичности, высокой реакционной способности по отношению к  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  воздуха и низкой скорости взаимодействия с  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [43].  $\text{BaCO}_3$  [9–10, 34] обладает достаточно высокой термической устойчивостью (только при температуре выше 1000°C диссоциирует на  $\text{BaO}$  и  $\text{CO}_2$ ). Относительно невысокая скорость взаимодействия  $\text{BaCO}_3$

**Таблица 1.** Результаты химических тестов по обнаружению  $O_2^{2-}$  и  $Bi(V)$  в образце  $BaO_2 \cdot 0.5Bi_2O_3$  (мол.), последовательно отожженном при 300–600°C на воздухе или в атмосфере аргона (0.5 ч при каждой температуре)

Реагент	Температура отжига, °C			
	300	400	500	600
Основание Арнольда	Без изменений		Синий	Сине-черный
Метилловый красный в HCl	Малиновый		Мгновенное обесцвечивание	
Ti(IV) в $H_2SO_4$	Желтый	Светло-желтый	Без изменений	
$Mn(CH_3COO)_2$ в $HNO_3$	Выделение газа	Без изменений	Слабо-розовый	Красно-фиолетовый

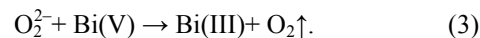
с  $Bi_2O_3$  при синтезе  $BaBiO_3$  требует длительного отжига с многочисленными гомогенизациями [20, 28, 38]. На начальном этапе синтез с использованием термически устойчивого  $BaCO_3$  необходимо проводить при температурах 800–900°C, превышающих температуры синтеза с использованием  $BaO_2$  или  $Ba(NO_3)_2$ .

Исследование процессов фазообразования в системе  $Ba-Bi-O$  [41] показало, что формирование оксидов гомологических рядов  $Ba_mBi_{m+n}O_y-Ba_{m+n}Bi_mO_y$  ( $m = 1, 2, \dots; n = 0, 1, 2, \dots$ ) происходит, как правило, с участием окислителя, способного окислить  $Bi(III)$  до  $Bi(V)$ . Таким окислителем является как атмосферный кислород, так и кислород, образующийся при термическом разложении пероксида и нитрата бария (1), (2).



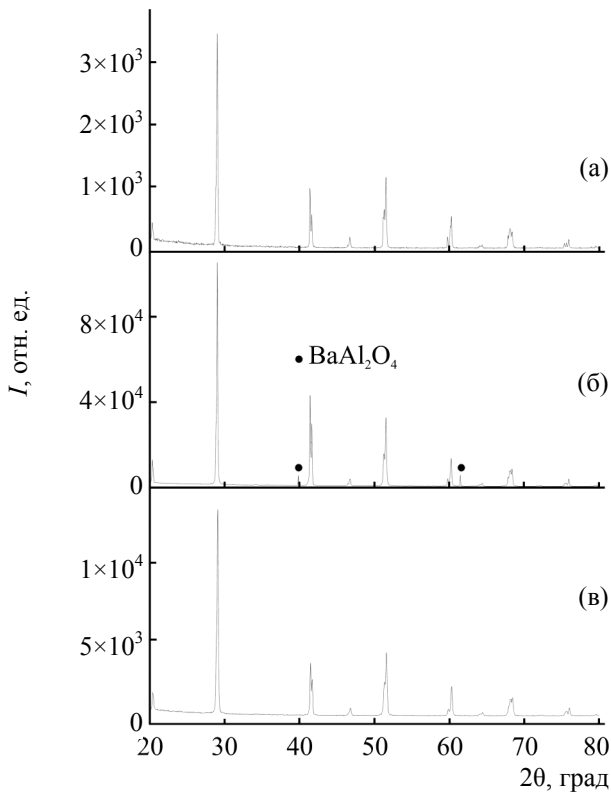
Как отмечалось в ранних работах по синтезу оксидов  $Ba-Bi-O$  состава 1:1, 2:3 и 1:2 [42, 44], по данным термогравиметрических исследований, взаимодействие  $BaO_2$  и  $Bi_2O_3$  начинается при 360–540°C. Химические тесты позволяют оценить температуру, при которой заканчивается разложение  $BaO_2$  и образуется  $Bi(V)$ . Образец  $BaO_2 \cdot 0.5Bi_2O_3$  в виде спрессованной таблетки отжигали последовательно по 0.5 ч при 300, 400, 500 и 600°C на воздухе или в атмосфере аргона. Независимо от состава атмосферы отжига при 400°C таблетка приобретала серый цвет, переходящий при повышении температуры в темно-серый (500°C), затем в темно-коричневый (600°C). С закаленными образцами проводили тесты на наличие  $O_2^{2-}$  и  $Bi(V)$  (табл. 1) [45]. Результаты тестов не противоречат данным гравиметрического и термогравиметрического анализов, полученным в работе [42].  $Bi(V)$  надежно обнаруживается в образцах, отожженных при 500 и 600°C на воздухе

или в атмосфере аргона. При тестировании образца, отожженного при 600°C, усиливается интенсивность окраски продуктов окисления – основания Арнольда и перманганат-иона – в реакции с  $Mn(CH_3COO)_2$  в  $HNO_3$ , что свидетельствует об увеличении концентрации образующегося  $Bi(V)$  при 600°C. Интенсивное окисление  $Bi(III)$  при этой температуре сопровождается появлением темно-коричневой окраски образца. Тест с солью  $Ti(IV)$  показывает, что  $BaO_2$  разлагается при температуре выше 400°C. Поскольку все тесты проводили с использованием реагентов в кислых средах, когда высока вероятность окислительно-восстановительной реакции (3) между дипероксид-ионом и  $Bi(V)$ , то, по всей вероятности, качественно обнаруживается избыток либо  $Bi(V)$ , либо  $O_2^{2-}$ , не вступивший в реакцию (3).



При использовании  $BaCO_3$  продукт разложения ( $CO_2$ ) не обладает окислительными свойствами, следовательно, при отжиге смесей  $BaCO_3$  с  $Bi_2O_3$  на воздухе окислителем  $Bi(III)$  является только атмосферный кислород.

Таким образом, кислород при формировании оксида  $BaBiO_3$  окисляет  $Bi(III)$  в  $Bi(V)$ . В отсутствие кислорода (атмосфера аргона) моноклинный  $BaBiO_3$  не образуется [41]. При использовании  $BaO_2$  [5, 16–18] и  $Ba(NO_3)_2$  [23, 24] [реакции (1) и (2)] источником кислорода являются сами исходные реагенты бария, поэтому скорость их взаимодействия с  $Bi_2O_3$  выше, чем в реакции с  $BaCO_3$ . Взаимодействие  $Bi_2O_3$  с  $BaO$  в отсутствие кислорода происходит в течение очень длительного времени. Казалось бы близкие по природе реакции между  $Bi_2O_3$  и  $BaO$  или  $BaCO_3$  нельзя рассматривать как аналоги, поскольку «фазообразование, валентное состояние висмута, направление массопереноса и природа лимитирующей стадии в них различны» [43]. Так как



**Рис. 1.** Рентгенограммы образцов моноклинного оксида  $\text{BaBiO}_3$ , синтезированных керамическим (а) и расплавленным (б, в) методом в алундовом (б) и платиновом (а, в) тиглях.

поток диффузии направлен в сторону  $\text{BaCO}_3$  (или  $\text{BaO}$ ), то взаимодействие  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с  $\text{BaCO}_3$ , как бы неожиданным это не показалось, протекает с большей скоростью и при более низкой температуре, нежели в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--BaO}$ , из-за разрыхления синтезируемого продукта газобразным  $\text{CO}_2$  и облегчения диффузии  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Условия синтеза моноклинного  $\text{BaBiO}_3$ , не содержащего примеси кислорододефицитных фаз  $\text{BaBiO}_{3-x}$  [40], вытекают из анализа схемы фазовых состояний системы  $\text{Ba--Bi--O}$  в области 45–55 мол%  $\text{BiO}_{1.5}$  [39]. Согласно данным ДТА и ТГА, потеря кислорода оксидом  $\text{BaBiO}_3$  начинается при температуре выше  $620^\circ\text{C}$ , поэтому для синтеза выбрана оптимальная температура  $600^\circ\text{C}$ .

Для определения времени, необходимого для завершения синтеза  $\text{BaBiO}_3$ , методом гравиметрического анализа проведены кинетические исследования взаимодействия  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  с  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  на воздухе. Через  $\sim 14$  ч отжига устанавливается квазиравновесие: кривая  $-\Delta m/m = f(\tau)$  выходит на плато, но при этом теоретическая потеря массы в расчете на

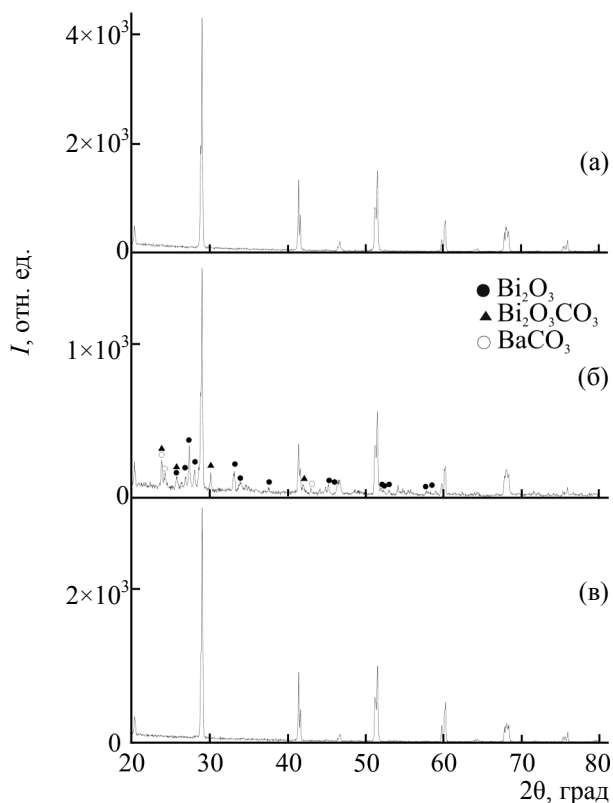
образование  $\text{BaBiO}_3$  по реакции (2)  $\Delta m/m_{\text{теор}} = -20.23\%$  еще не достигается. Поэтому дальнейший отжиг (24–72 ч) проводили после измельчения и прессования таблетки. Через 48 ч потеря массы  $\Delta m/m = -20.18\%$  приближается к теоретической, а к 72 ч – практически совпадает с ней в пределах ошибки гравиметрического анализа.

Кинетическая кривая  $-\Delta m/m = f(\tau)$  не имеет на начальном этапе индукционного периода, типичного для аналогичных кривых, описывающих классические твердофазные реакции [46]. Излом кривой на этапе отжига в течение  $\sim 1\text{--}2$  ч, вероятно, свидетельствует об образовании промежуточных продуктов термического разложения  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  –  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$  и  $\text{BaO}_{2-x}$ , в дальнейшем вступающих во взаимодействие с  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Скорость взаимодействия исходных веществ на начальном этапе выше, чем свидетельствует больший тангенс угла наклона кривой  $-\Delta m/m = f(\tau)$ .

Рентгенограмма полученного соединения соответствует моноклинному  $\text{BaBiO}_3$  (рис. 1а) с параметрами  $a = 6.183$ ,  $b = 6.136$ ,  $c = 8.666 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.18^\circ$ ,  $V = 328.78 \text{ \AA}^3$ . По данным химического анализа, его состав отвечает формуле  $\text{BaBiO}_{3.00(1)}$  [средняя степень окисления висмута  $\bar{Bi} 4.00(1)$ ], и все частицы имеют картины электронной дифракции, соответствующие  $\text{BaBiO}_3$  [40].

При синтезе  $\text{BaBiO}_3$  исходные вещества не только должны полностью прореагировать, но и полученный оксид необходимо окислить до значения кислородного индекса 3.00. Для увеличения скорости взаимодействия исходных веществ увеличивают температуру отжига, но повышение температуры способствует обеднению полученного вещества кислородом за счет образования кислорододефицитной фазы  $\text{BaBiO}_{3-x}$ . В этом случае необходимо «доокисление», которое обычно проводят в режиме медленного (со скоростью 1.7 [36], 2 [10, 11], 6 град/ч [32]) охлаждения образца в кислородсодержащей атмосфере [19, 47, 48] или дополнительный отжиг в кислороде [9, 29, 30] или на воздухе [24]. Выбранная температура ( $600^\circ\text{C}$ ) синтеза керамического образца  $\text{BaBiO}_3$  оптимальна, поскольку исходные реагенты полностью вступают во взаимодействие, а образующиеся окислители ( $\text{NO}_2$  и  $\text{O}_2$ ) обеспечивают кислородную стехиометрию оксида.

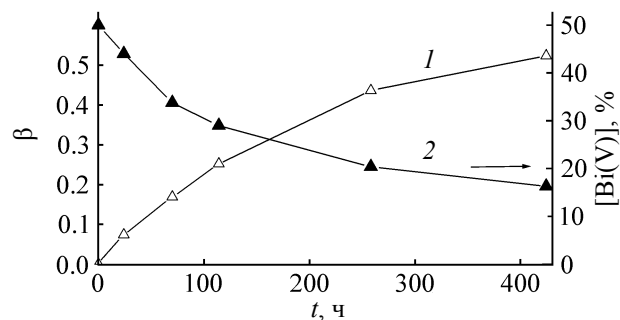
Согласно схеме фазовых состояний системы  $\text{Ba--Bi--O}$  и данным ДТА [39], окисление  $\text{BaBiO}_{3-x}$  до  $\text{BaBiO}_3$  заканчивается при  $500\text{--}600^\circ\text{C}$ . Тем не



**Рис. 2.** Рентгенограммы образцов моноклинного оксида  $\text{BaBiO}_3$ , отожженных на воздухе при 200 (1, 567 ч), 45 (2, 424 ч) и 600°C (3, 335 ч). Неотмеченные рефлексы принадлежат моноклинному  $\text{BaBiO}_3$ .

менее, следуя эмпирически подобранным условиям синтеза  $\text{BaBiO}_3$ , охлаждение образцов проводят до 20°C (за исключением работы [48], где ограничились температурой 600°C).

В охлажденном до 20°C образце  $\text{BaBiO}_3$  обнаружены [39] частицы с неперовскитоподобной структурой, включающие Ва при отсутствии Вi, которые были идентифицированы как  $\text{BaCO}_3$ . Для выявления условий образования примеси последнего в  $\text{BaBiO}_3$  было проведено дополнительное исследование. С этой целью образцы моноклинного  $\text{BaBiO}_3$  в виде таблетки длительно отжигали на воздухе в изотермических условиях в интервале 130–600°C. При отжиге контролировали изменение массы образца (гравиметрическим анализом), фазовый состав (рентгенофазовым анализом, электронной дифракцией в ПЭМ) и проводили химический анализ на содержание Вi(V) в закаленном образце. При минимальной температуре отжига (130°C) в течение 619 ч не происходит изменения массы образца, равно как и картины рентгеновской дифракции  $\text{BaBiO}_3$ . На картинах электронной дифракции появляются тяжи

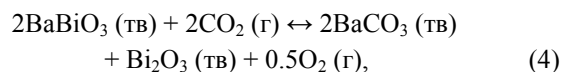


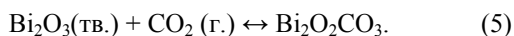
**Рис. 3.** Изменение степени превращения  $\beta$  (1) и доли Вi(V) (2) в образце оксида  $\text{BaBiO}_3$  при отжиге на воздухе (450°C).

вокруг основных рефлексов перовскитовой ячейки, аналогичные наблюдаемым при облучении  $\text{BaBiO}_3$  в колонне ПЭМ [40]. Отжиг при 200°C не приводит к заметным изменениям картины рентгеновской дифракции (рис. 2а), параметров элементарной ячейки ( $a = 6.182$ ,  $b = 6.138$ ,  $c = 8.668$  Å,  $\beta = 90.15^\circ$ ,  $V = 328.91$  Å<sup>3</sup>) и содержания кислорода (химический анализ).

При 450°C образец ведет себя anomalously: коричневый цвет изменяется на зеленый. На картине рентгеновской дифракции (рис. 2б) наряду с основными рефлексами моноклинного  $\text{BaBiO}_3$  (~49 мас%, параметры ячейки  $a = 6.184$ ,  $b = 6.140$ ,  $c = 8.671$  Å,  $\beta = 90.16^\circ$ ,  $V = 329.23$  Å<sup>3</sup>) присутствуют примесные, отнесенные к  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (~12 мас%),  $\text{BaCO}_3$  (~37 мас%) и  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (следы).  $\text{BaCO}_3$  и оксид  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  обнаружены также при электронномикроскопическом исследовании. Увеличение времени отжига при 450°C ведет к увеличению массы образца, не связанным с его окислением, доля ионов  $\text{Bi}^{5+}$  в образце уменьшается (рис. 3, кривая 2). Степень превращения (рис. 3, кривая 1), рассчитанная как отношение  $n/N_{\text{исх}}$  ( $n$  и  $N_{\text{исх}}$  – количество  $\text{BaBiO}_3$ , прореагировавшее к моменту времени  $\tau$ , и исходное) к 424 ч отжига, достигает величины 0.52.

Отжиг моноклинного  $\text{BaBiO}_3$  при 450°C в атмосфере аргона или кислорода ( $p = 101$  кПа) практически не приводит к изменению массы образца, содержания кислорода и параметров моноклинной ячейки. Следовательно, anomalous поведение связано со взаимодействием  $\text{BaBiO}_3$  с  $\text{CO}_2$  воздуха, которое может быть объяснено протеканием реакции (4).  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  реагирует с  $\text{CO}_2$  с образованием оксида-карбоната висмута(III) (5).





Реакции (4) и (5) обратимы. Для реакции (4)  $K_p = p(\text{O}_2)^{0.5}/p(\text{CO}_2)^2$ , тепловой эффект реакции, с учетом данных [49], составляет  $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -334.8$  кДж/моль, а при других температурах не может быть рассчитан из-за отсутствия необходимых термодинамических функций  $\text{BaViO}_3(\text{тв.})$ . По всей вероятности, прямая реакция (4) экзотермична, тогда, согласно принципу Ле Шателье, при повышении температуры равновесие сместится влево, в сторону эндотермической реакции.

Для проверки этой гипотезы зеленую таблетку, полученную при длительной термообработке  $\text{BaViO}_3$  при  $450^\circ\text{C}$ , отожгли при  $600^\circ\text{C}$ , при этом ее масса уменьшилась, и таблетка стала коричневой, т. е. приобрела цвет исходного моноклинного  $\text{BaViO}_3$ . Рентгенографическим методом примеси  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaCO}_3$  не обнаружены (рис. 2в). Отжиг  $\text{BaViO}_3$  при  $600^\circ\text{C}$  не сопровождается значительным изменением параметров моноклинной ячейки ( $a = 6.183$ ,  $b = 6.139$ ,  $c = 8.668 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.16^\circ$ ,  $V = 329.01 \text{ \AA}^3$ ).

Поскольку величина  $K_p$  реакции (4) зависит от парциального давления кислорода, то увеличение значения  $p(\text{O}_2)$  смещает равновесие в направлении образования  $\text{BaViO}_3$ . Реакция с участием кислорода воздуха гетерогенная, следовательно, на ее скорость будет влиять скорость диффузии кислорода в таблетку, а также плотность как самой таблетки, так и приповерхностного слоя, пористость, размер частиц и т. д.

По результатам кинетического исследования взаимодействия смеси  $\text{BaCO}_3-0.5\text{Vi}_2\text{O}_3$  (мольное соотношение) на воздухе при  $600^\circ\text{C}$ , отжиг смеси сопровождается уменьшением ее массы и увеличением доли ионов  $\text{Vi}^{5+}$  в образце от 7 (24 ч) до 43% (262 ч). Как и предполагалось, скорость реакции существенно ниже, чем в смесях  $\text{BaO}_2-\text{Vi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2-\text{Vi}_2\text{O}_3$  такого же состава. Даже при измельчении и прессовании образца только через 300 ч отжига изменение массы  $-\Delta m/m$  приближается к теоретически рассчитанному значению. Средняя степень окисления висмута ( $\bar{V}$  3.86) к этому времени не достигает значения 4.00, характерного для  $\text{BaViO}_3$ .

Взаимодействие  $\text{BaViO}_3$  с  $\text{CO}_2$  (4) нельзя игнорировать при получении этой фазы на воздухе. Максимальной скорости реакция 4 достигает при  $400-450^\circ\text{C}$ . Как показал анализ литературы, при

охлаждении расплава или керамических образцов до  $20^\circ\text{C}$  этот интервал проходят часто с низкой скоростью (от 1.7 [36] до 2 град/ч [10, 11]), что и приводит к образованию частиц  $\text{BaCO}_3$  в продукте отжига. С уменьшением скорости охлаждения увеличивается время контакта образца с  $\text{CO}_2$  в критическом температурном интервале. Расплавленные образцы из-за своей компактности и высокой плотности включают, по всей вероятности, меньшее количество примесных фаз ( $\text{Vi}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaCO}_3$ ), чем керамические.

Обнаруженное в настоящей работе взаимодействие  $\text{BaViO}_3$  с  $\text{CO}_2$  воздуха не является неожиданным: оксид бария–висмута(III,V) как соль несуществующей слабой «висмутовой» кислоты должна вытесняться более сильной угольной кислотой и реагировать с ее ангидридом, однако этот факт ранее не был отмечен. Для избежания загрязнения  $\text{BaViO}_3$  примесью  $\text{BaCO}_3$  необходимо: охлаждение образцов проводить на воздухе или в кислороде, очищенных от  $\text{CO}_2$ ; охлаждение образцов в атмосфере, содержащей  $\text{CO}_2$  (воздух), необходимо заканчивать при  $550-600^\circ\text{C}$ , когда интенсивное взаимодействие  $\text{BaViO}_3$  с  $\text{CO}_2$  еще не началось, а кислорододефицитные фазы уже окислились до  $\text{BaViO}_3$ .

Примесь  $\text{BaCO}_3$  в образцах  $\text{BaViO}_3$  или  $\text{BaViO}_{3-x}$ , не обнаруживаемая методом РФА, занижает значения кислородного индекса  $y$  при гравиметрических определениях. В процессе изотермических отжигов таких образцов при температуре выше  $600^\circ\text{C}$ , примесный  $\text{BaCO}_3$  образует  $\text{CO}_2$  (а не  $\text{O}_2$ ), что и занижает значения  $y$ . Определить количество  $\text{BaCO}_3$  на пределе или ниже предела чувствительности РФА можно методом дифференциальной сканирующей калориметрии, который с этой целью широко используется при анализе оксидов, содержащих элемент с переменной валентностью, в частности  $\text{BaCuO}_{2+\delta}$  [50] (чувствительность метода термогравиметрии–дифференциальной сканирующей калориметрии при обнаружении  $\text{BaCO}_3$  оценена в 0.5 мас%). Однако в рассматриваемой системе это сделать проблематично, так как эндозффект фазового превращения  $\alpha \rightarrow \beta\text{-BaCO}_3$  при  $810^\circ\text{C}$  накладывается на сложные эффекты фазовых превращений кислорододефицитных фаз  $\text{BaViO}_{3-x}$  [39].

При выращивании монокристаллов  $\text{BaViO}_3$  используют расплавные методы, когда непременно, за исключением зонной плавки, возникает

проблема взаимодействия расплава с материалом тигля. Степень коррозии тигля определяется температурой и временем контакта расплава. Из расплава Ва–Ви 1:1, медленно охлажденного на воздухе со скоростью 2 град/ч от 1050 до 20°C, формируется ВаВиО<sub>3</sub>, на рентгенограмме которого обнаруживается примесь ВаАl<sub>2</sub>О<sub>4</sub> в количестве ~6 мас% в нижней части тигля и <6 мас% – в верхней (рис. 2б). Химический анализ показал, что верхняя часть расплава более обогащена кислородом ( $\bar{Bi}$  3.98), чем его объем ( $\bar{Bi}$  3.92). Значения параметров элементарной ячейки ВаВиО<sub>3</sub> из верхней части тигля ( $a = 6.183$ ,  $b = 6.138$ ,  $c = 8.668$  Å,  $\beta = 90.14^\circ$ ,  $V = 328.96$  Å<sup>3</sup>) и из всего его объема ( $a = 6.183$ ,  $b = 6.139$ ,  $c = 8.672$  Å,  $\beta = 90.13^\circ$ ,  $V = 329.17$  Å<sup>3</sup>) близки между собой. Образование примесных фаз смещает брутто-состав образца на ~0.8–1 мол% ВиО<sub>1.5</sub> в сторону обогащения висмутом. Для уменьшения времени контакта расплава с тиглем образец после гомогенизации при 1050°C (0.5 ч) быстро (420 град/ч) охлаждали до 940°C (ниже солидуса), затем продолжали охлаждение со скоростью 3 град/ч до 550°C. Такая процедура привела к отсутствию ВаАl<sub>2</sub>О<sub>4</sub> на рентгенограмме полученного соединения. Качество полученного ВаВиО<sub>3</sub> не зависит от состава и свойств исходного реагента (пероксид или нитрат бария).

Замена алундового тигля на платиновый, который использовали в работах [1, 9, 24, 32, 37], с применением технологии быстрого охлаждения в области ликвидус–солидус позволяет получить ВаВиО<sub>3</sub>, на 1 моль которого приходится  $9.42 \times 10^{-3}$  моля Pt. Методом РФА (рис. 2в) в полученном образце платины не обнаружены. Параметры моноклинной ячейки ВаВиО<sub>3</sub> составляют  $a = 6.177$ ,  $b = 6.133$ ,  $c = 8.661$  Å,  $\beta = 90.13^\circ$ ,  $V = 328.10$  Å<sup>3</sup>. Таким образом, лишены смысла как длительное выдерживание расплава (более 100 ч [11]), так и существенный его перегрев (до 1110 [11, 24], 1125 [32], 1200°C [9], в последнем случае на ~150°C), что ведет только к загрязнению образца материалом тигля.

Моноклинная фаза ВаВиО<sub>3</sub> при  $p(O_2) = 21$  кПа не имеет собственного поля кристаллизации [39]. В атмосфере аргона [ $p(O_2) = 1$  кПа] фаза катионного состава Ва–Ви 1:1 не существует, так как образцы такого состава в широком интервале температур (20–1010°C) двухфазны и образованы оксидами Ва–Ви 5:4 и 6:7. ВаВиО<sub>3</sub> формируется при последовательных жидко- и твердофазных

**Таблица 2.** Средняя степень окисления висмута  $\bar{Bi}$  в образцах 1–9 оксида бария–висмута (Ва:Ви = 1:1), полученных медленным охлаждением расплава от 1050°C до температуры  $T$  и закаленных в жидком азоте

№	$T, ^\circ\text{C}$	$\bar{Bi}$
1	1050 <sup>a</sup>	3.12
2	1020	3.02
3	1010	3.10
4	1000	3.16
5	950	3.28
6	900	3.52
7	850	3.72
8	800	3.78
9	750	3.94

<sup>a</sup> Образец закален на воздухе.

превращениях оксидов, проходя области кристаллизации богатых барием фаз гомологического ряда Ва <sub>$m+n$</sub> Ви <sub>$m$</sub> О <sub>$y$</sub>  ( $m = 1, 2, \dots; n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) [41] с соотношением Ва:Ви = 17:9, 9:5, 3:2, 4:3, 5:4 и кислорододефицитных фаз Ва <sub>$2n$</sub> Ви <sub>$n+1$</sub> <sup>3+</sup>Ви <sub>$n-1$</sub> <sup>5+</sup>О <sub>$6n-1$</sub>  ( $n = 1, 2, \dots$ ) [40]: ВаВиО<sub>2.55</sub>, ВаВиО<sub>2.75</sub>, ВаВиО<sub>2.83</sub>, ВаВиО<sub>2.88</sub>, при окислении которых и образуется моноклинный ВаВиО<sub>3</sub>.

При выращивании кристаллов из расплава невозможно получить строго стехиометричный по кислороду оксид ВаВиО<sub>3</sub> без стадии окисления. Окисление кислорододефицитных фаз Ва <sub>$2n$</sub> Ви <sub>$n+1$</sub> <sup>3+</sup>Ви <sub>$n-1$</sub> <sup>5+</sup>О <sub>$6n-1$</sub>  ( $n = 1, 2, \dots$ ) происходит при медленном охлаждении на воздухе уже закристаллизованного расплава преимущественно ниже линии солидуса. Окисление расплава начинается с поверхности, на которой появляются первые кристаллы оксидов, в последующем претерпевающих фазовые превращения в моноклинный ВаВиО<sub>3</sub>. При дальнейшем охлаждении происходит прорастание кристаллов в глубь объема, сопровождаемое поглощением кислорода и окислением Ви(III), так, что буля становится монолитной бронзовой и однородной в объеме. При охлаждении обедненного кислородом расплава от 1050°C ( $\bar{Bi}$  3.12) (табл. 2) визуальное наблюдается изменение его цвета от темно-красного (1050°C), к черному (1020°C) и темно-коричневому (1000°C) в объеме и бронзовому сверху.

В табл. 2 приведены значения средней степени окисления висмута  $\bar{Bi}$  в образцах оксида бария–висмута (Ва:Ви = 1:1), полученных медленным (2–3 град/ч) охлаждением выдержанного в алундовом

тигле в течение 0.5 ч расплава при 1050°C до температур 750–1020°C. Низкие значения средней степени окисления висмута  $\bar{Bi}$  в образцах 2 и 3, закаленных в жидком азоте от 1020 и 1010°C (3.02 и 3.10 соответственно), свидетельствуют только о начальном этапе окисления  $Bi(III) \rightarrow Bi(V)$  кислородом воздуха, что сопровождается образованием одной из наиболее дефицитной по кислороду фазы  $BaBiO_{2.55}$  [40]. По этой причине процедура медленного охлаждения образцов в области ликвидус–солидус не оправдана. Эта стадия важна для кристаллизации фазы  $Ba-Bi$  (1:1), но скорость роста кристаллов достаточна высока. Длительный контакт расплава с тиглем при медленном охлаждении способствует загрязнению получаемого вещества.

Для окисления кислорододефицитной фазы  $BaBiO_{3-x}$  оптимальны более низкие субсолидусные температуры (до 500–600°C). В отличие от расплавных, керамические образцы насыщаются кислородом и при больших скоростях охлаждения (до 200 град/ч [29, 31]).

Как показывают данные табл. 2, с понижением температуры в закаленных образцах в результате окисления  $Bi(III)$  увеличивается доля  $Bi(V)$ . При закалке на воздухе (образец 1) получается завышенное значение  $\bar{Bi}$  в связи с окислением образца кислородом воздуха при закалке.

В соответствии со схемой фазовых состояний системы  $BaO-BiO_{1.5}(BiO_{2.5})$ , построенной при  $p(O_2) = 21$  кПа методом ДТА [39], образцы 1 и 2 (табл. 2) закалены из области ликвидус–солидус, а образцы 3–9 – из субсолидусной области. В образцах 1 и 2 кристаллизуются фазы с соотношениями  $Ba:Bi = 4:3$  и  $5:4$  [41]. Первые кристаллы фазы  $Ba-Bi$  (1:1) появляются при 1015°C [39]. При 1010°C в образце 3 формируется кислорододефицитная фаза  $BaBiO_{2.55}$  в результате взаимодействия оксида с соотношением  $Ba-Bi$  5:4 и обогащенного висмутом расплава. При дальнейшем охлаждении ниже линии солидуса фаза  $BaBiO_{2.55}$  окисляется до  $BaBiO_{2.75}$  (образец 5),  $BaBiO_{2.83}$ ,  $BaBiO_{2.88}$  (образец 6) и, наконец,  $BaBiO_3$  (образцы 7–9). Таким образом, кислород играет ключевую роль в процессе формирования моноклинного  $BaBiO_3$  из расплава.

Все полученные образцы (табл. 2) тестировали на наличие  $Bi(V)$  и  $O_2^{2-}$  по аналогии с образцами, описанными в табл. 1. Во всех образцах обнаружен  $Bi(V)$  при отсутствии пероксидного кислорода  $O_2^{2-}$ .

На основании многочисленных данных химического анализа образцов  $BaBiO_3$ , полученных разными способами и проанализированных методами РФА и электронной дифракции в ПЭМ [39, 40], можно высказать предположения относительно области гомогенности по кислороду в  $BaBiO_3$ . Занижение значения  $y < 3.00$ , как правило, свидетельствует о присутствии в образце примеси кислорододефицитной фазы или же о смещении состава образца в сторону обогащения висмутом по причине взаимодействия либо с материалом тигля (в случае расплава), либо с  $CO_2$  воздуха (в случае и расплава, и керамики). Такие образцы, охлажденные до комнатной температуры, по составу оказываются в двухфазной области фазовой диаграммы  $BaO-BiO_{1.5}(BiO_{2.5})$ , образованной оксидами с соотношением  $Ba:Bi = 1:1-4:13$  [39, 41]. Содержание кислорода в этих образцах будет занижено в связи с тем, что оксид  $Ba_4Bi_{13}O_{23.5}$  содержит только  $Bi(III)$ . Расчет показывает, что смещение состава образца на 1 мол%  $BiO_{1.5}$  в сторону обогащения висмутом приводит к занижению средней степени окисления висмута до значения  $\bar{Bi}$  3.94. При таком значении  $\bar{Bi}$  доля примесной фазы  $Ba_4Bi_{13}O_{23.5}$  составляет ~4 мас%, что находится на уровне чувствительности метода РФА. В связи с наложением основных рефлексов оксидов  $BaBiO_3$  и  $Ba_4Bi_{13}O_{23.5}$  идентификация последнего методом рентгеновской дифракции затруднена [39]. Частицы этой фазы были идентифицированы по характерной картине электронной дифракции в ПЭМ [41], на которой наблюдали сверхструктурные отражения с вектором  $q = 1/4 \langle 100 \rangle$ . Катионный состав примесной фазы определен методом элементного анализа с применением ПЭМ.

Синтезируемый из  $BaO_2$  продукт [5, 16–18] из-за дефицита бария также будет дефицитен и по содержанию кислорода, поскольку в нем на уровне ниже предела чувствительности РФА может присутствовать примесь оксида  $Ba_4Bi_{13}O_{23.5}$ . Таким образом, смещение брутто-состава образца в сторону обогащения его висмутом приводит к занижению кислородного индекса, что может косвенно служить критерием однофазности  $BaBiO_3$ .

В соответствии с изложенным, данные работ, в которых предполагается переменное содержание кислорода в моноклинном  $BaBiO_y$ , составляющее 2.95–3.00 [23], 2.96 [15], 2.97 [35], 2.98(1) [22], 2.97–3.00 [26, 51], недостаточно убедительны.



Вероятнее всего, область гомогенности по кислороду в  $\text{BaBiO}_3$  либо отсутствует, либо не превышает ошибку стандартного иодометрического определения  $y (\pm 0.01)$ .

Сообщается о катионной области гомогенности  $\text{BaBiO}_3$  (49.6–62.1 мол%  $\text{BiO}_{1.5}$  [52]), что не подтверждается исследованиями фазовых равновесий в системе  $\text{Ba-Bi-O}$  [41] с участием  $\text{BaBiO}_3$ . По всей вероятности, ошибочный вывод авторов работы [52] основывается на данных метода рентгеновской дифракции и на исследованиях образцов, полученных из нестехиометрических расплавов, обогащенных преимущественно висмутом. Как показано в работе [39], такие образцы как минимум двухфазны и состоят из  $\text{BaBiO}_3$  или кислорододефицитных фаз  $\text{Ba}_{2n}\text{Bi}_{n+1}^{3+}\text{Bi}_{n-1}^{5+}\text{O}_{6n-1}$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) [40] (если закалены от высоких температур) и оксидов  $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$  и  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  [41], катионный состав которых зависит от температуры закалки. Поскольку доля последних мала в областях существования фазы  $\text{BaBiO}_3$  и их основные рефлексы накладываются на рефлексы доминирующего оксида, идентификация примесных фаз становится затруднительной без применения методов элементного анализа и электронной дифракции в ПЭМ. В заявленной области гомогенности  $\text{BaBiO}_3$  (49.6–62.1 мол%  $\text{BiO}_{1.5}$ ) [52] в интервале температур 860–1040°C кристаллизуются изоструктурные фазы  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  ( $\text{Ba}:\text{Bi} = 5:4$ ) и  $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$  ( $\text{Ba}:\text{Bi} = 7:8, 6:7, 9:11, 4:5, 7:9, 3:4, 5:7, 2:3, 5:8, 3:5$ ). В этом температурном интервале с оксидами  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ – $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$  сосуществуют кислорододефицитные фазы  $\text{BaBiO}_{2.55}$ ,  $\text{BaBiO}_{2.75}$ ,  $\text{BaBiO}_{2.83}$ ,  $\text{BaBiO}_{2.88}$  [40]. Со стороны, обогащенной барием (49.6 мол%  $\text{BiO}_{1.5}$ ), примесные фазы – оксиды с соотношением  $\text{Ba}:\text{Bi} = 5:4, 19:6, 25:8$  и  $3:1$ .

Параметры моноклинной ячейки  $\text{BaBiO}_3$ , полученные в настоящей работе для широкого интервала температур, хорошо согласуются с литературными данными, для которых наблюдается значительный разброс, обусловленный, в первую очередь, условиями синтеза образцов. Детальный анализ литературных данных затруднен в связи с недостаточной характеристикой синтезированных образцов, в частности, для многих образцов отсутствуют данные элементного анализа. Последние особенно важны для образцов  $\text{BaBiO}_3$ , синтезированных из расплава и прошедших длительный контакт с тиглем.

Большинство приведенных в литературе данных об объемах элементарной ячейки  $\text{BaBiO}_3$  попадают в интервал 327.6–329.8 Å<sup>3</sup>, в который укладываются значения объемов, рассчитанные как для расплавных, так и керамических образцов  $\text{BaBiO}_3$ . Аномально высокое значение  $V = 331.09$  Å<sup>3</sup> получено для образца, находившегося более 100 ч в расплаве в процессе медленного (2 град/ч) охлаждения от 1100 до 900°C и далее до комнатной температуры в режиме отключенной печи [11].

Существенную разницу в параметрах ячейки  $\text{BaBiO}_3$  образца, полученного керамическим способом примерно в идентичных условиях, можно объяснить только погрешностями математической обработки и, возможно, наличием примесных кислорододефицитных фаз, если образцы были хорошо закалены. Окончательно не выяснено, почему для  $\text{BaBiO}_3$ , синтезированного при 850°C за 24 [8] и 120 ч [38], рассчитанные объемы элементарных ячеек существенно различаются и соответственно имеют минимальное (326.78 Å<sup>3</sup>) и максимальное (331.09 Å<sup>3</sup>) значения из имеющихся в литературе, совпадающие с величинами для расплавного образца [11].

Высокая величина объема ячейки (330.43 Å<sup>3</sup>) характеризует образец  $\text{BaBiO}_3$ , синтезированный золь-гель методом при 650°C за 5 ч [7]. Рефлексы рентгеновской дифракции моноклинного  $\text{BaBiO}_3$  практически не расщеплены. Образец синтезирован из смеси нитратов с избытком висмута, что свидетельствует о возможной примеси оксида  $\text{Ba}_4\text{Bi}_{13}\text{O}_{23.5}$ . Как показано выше, обогащение образца висмутом смещает его по составу в двухфазную область, образованную при 650°C оксидами с соотношением  $\text{Ba}:\text{Bi} = 1:(1-4):13$ . О присутствии примесной фазы свидетельствует красный цвет образца. Применение золь-гель технологии привело к образованию мелкодоменной смеси фаз, из картины рентгеновской дифракции которой параметры ячейки  $\text{BaBiO}_3$  рассчитаны с точностью только до второго знака. Аналогичным образом вычислены параметры ячейки образца  $\text{BaBiO}_3$ , полученного термолизом нитратов при 850°C в одну стадию [8].

В образцах  $\text{BaBiO}_3$ , полученных плавлением в атмосфере кислорода в платиновом тигле [22], обнаружена аномально низкая разница расстояний  $\text{Bi}^{3+}-\text{O}$  и  $\text{Bi}^{5+}-\text{O}$ , равная  $2.201(3) - 2.187(3) = 0.014$  Å [22]. В таких образцах катионы  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{5+}$  считаются разупорядоченными почти на 100%.

Образцы  $\text{BaBiO}_3$ , аномально ведущие себя при дифракции нейтронов, не достаточно полно охарактеризованы по химическому составу и содержанию кислорода. Очевидно, что в образцах имеется кислородный дефицит, и средняя степень окисления отличается от оптимального значения ( $\bar{V}$  4.00). К разупорядочению  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{5+}$  может привести незначительное нарушение кислородной стехиометрии  $\text{BaBiO}_{3-x}$  ( $x < 0.05$ ), которую можно не зафиксировать методом дифракции нейтронов [53]. Упорядочение катионов наблюдается в кислорододефицитных фазах  $\text{Ba}_{2n}\text{Bi}_{n+1}^{3+}\text{Bi}_{n-1}^{5+}\text{O}_{6n-1}$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) и при большей кислородной дефицитности [40]. По всей вероятности, платина переходит в расплав и образует твердый раствор. Один из таких твердых растворов с замещением бария платиной [радиусы  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  и  $\text{Pt}^{4+}$  равны 1.37(5), 0.97(2) и 0.70(5) Å соответственно] может иметь состав  $(\text{Ba}_{1-z}\text{Pt}_{z-x}^{2+}\text{Pt}_x^{4+})\text{Bi}_{1-y}^{3+}\text{Bi}_y^{5+}\text{O}_{2.5+x+y}$ . Поскольку на картинах рентгеновской (рис. 1в) и нейтронной дифракции образцов  $\text{BaBiO}_3$ , полученных плавлением в Pt тигле, отсутствуют примесные линии, можно предположить, что такой твердый раствор изоструктурен  $\text{BaBiO}_3$ . Появление  $\text{Pt}^{4+}$  в загрязненном продукте может существенно изменить соотношение  $\text{Bi}^{5+}$ – $\text{Bi}^{3+}$  в образце без изменения (или с незначительным изменением) кислородного индекса.

Присутствие платины в образцах, полученных по технологии [22], обнаружено при исследовании спектров рентгеновского поглощения [54]. Вероятно, Pt может замещать висмут в  $\text{BaBiO}_3$  [радиусы  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{5+}$  равны 1.02(7) и 0.75(5) Å], и незначительная доля Pt может сильно ослабить волну зарядовой плотности [53]. Кроме того, вхождение в решетку  $\text{BaBiO}_3$  ионов  $\text{Pt}^{2+}$  и  $\text{Pt}^{4+}$ , имеющих значительно меньшие ионные радиусы, чем у катионов бария и висмута, должно приводить к уменьшению объема элементарной ячейки. Примечательно, что  $\text{BaBiO}_3$ , синтезированный в платиновом тигле (рис. 1в), характеризуется минимальным объемом ячейки ( $V = 328.10 \text{ \AA}^3$ ) из всех, рассчитанных в настоящей работе. Образец  $\text{BaBiO}_3$ , синтезированный твердофазным синтезом в платиновом тигле (рис. 1а) и не претерпевающий стадии плавления, характеризуется значительно большим объемом ячейки ( $V = 328.78 \text{ \AA}^3$ ). Образцы  $\text{BaBiO}_3$ , прошедшие длительную (6 ч) выдержку сильно перегретого расплава при 1125°C в Pt тигле на воздухе и в атмосфере кислорода с последующим медленным охлаждением (6 и

25 град/ч), характеризуются заниженными значениями объемов элементарных ячеек (327.98 и 327.72 Å<sup>3</sup> соответственно) [32]. Объем ячейки моноклинного  $\text{BaBiO}_3$ , полученного при медленном (2 град/ч) охлаждении расплава в алундовом тигле от 1100°C, имеет максимальное значение 331.09 Å<sup>3</sup> [11].

Существующая в течение более 30 лет проблема с возможным вхождением платины в ячейку  $\text{BaBiO}_3$  может быть решена при детальном исследовании фазообразования и построении фазовой диаграммы системы Ba–Bi–Pt–O. Тройные соединения в этой системе не идентифицированы и не получены. Возможно, что это будут катионно-упорядоченные фазы, также образующие гомологические ряды.

Таким образом, используя данные настоящей работы и более ранних исследований [39–41], можно дать физико-химическое обоснование процессам, происходящим при синтезе  $\text{BaBiO}_3$  в эмпирически подобранных условиях, описанных в литературе. При попытке вырастить кристаллы  $\text{BaBiO}_3$  из обогащенного висмутом (Ba:Bi = 1:2) расплава при 900°C в соответствии со схемой фазовых соотношений [14] в системе BaO–BiO<sub>1.5</sub> (BiO<sub>2.5</sub>), представленной в работе [41], будут получены кристаллы с соотношением катионов Ba:Bi = 2:3. Охлаждение такого расплава до комнатной температуры приводит к образованию двух фаз –  $\text{BaBiO}_3$  и  $\text{Ba}_4\text{Bi}_{13}\text{O}_{23.5}$ .

Ряд синтезов  $\text{BaBiO}_3$  [5, 7, 36] проведен из нестехиометрических составов. Исходная шихта была обогащена барием до концентрации 48.8 мол% BiO<sub>1.5</sub> [5]. В таком образце при 780°C образуется смесь  $\text{BaBiO}_3$  и фазы  $\text{Ba}_{21}\text{Bi}_8\text{O}_{41-\delta}$  [41], обогащенной барием и Bi(V). Отжиг образца  $\text{BaBiO}_{3-x}$  при 730°C с целью его «доокисления» [23, 24] не приводит к получению стехиометричного по кислороду состава, так как при этой температуре  $\text{BaBiO}_3$  теряет кислород [39].

Термической нестабильностью  $\text{BaBiO}_3$  можно объяснить результаты работы [55], авторы которой синтезировали оксид при 700–900°C (36 ч) и исследовали ряд свойств, в том числе фотолюминесценцию полученных образцов. Рентгенографически все три образца были однофазны, но свойства их определялись температурой отжига. В работе не приведены данные химического анализа по определению средней степени окисления висмута  $\bar{V}$ , которые показали бы кислородную

дефицитность образца, отожженного при 900°C. Образующиеся при термоллизе  $\text{BaBiO}_3$  кислорододефицитные фазы  $\text{BaBiO}_{2.88}$  (800°C) и  $\text{BaBiO}_{2.75}$  (900°C) могут быть обнаружены методом электронной дифракции с применением ПЭМ, а рентгенографически они детектируются при увеличении времени термообработки до 48–96 ч [39]. Создается впечатление, что максимальную интенсивность фотолюминесценции должен проявить стехиометрический оксид  $\text{BaBiO}_3$ , поскольку увеличение температуры отжига и, как следствие, потеря образцом кислорода приводит к уменьшению интенсивности. Присутствие в образцах кислорододефицитных фаз  $\text{BaBiO}_{3-x}$  увеличивает величину фотоэлектрического напряжения на поверхности, что показывают соответствующие спектры.

В последние годы разрабатываются нетрадиционные методы синтеза сложных оксидов, в частности предпринята попытка получения  $\text{BaBiO}_3$  в солевых расплавах [56]. При 500°C (1 ч) в смеси  $\text{KOH-KNO}_3\text{-Ba(NO}_3)_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  в мольном соотношении 0.267:0.495:0.0765:0.0322 ( $\text{Ba:Bi} = 1.19$ ) синтезировано «новое слабокристаллическое соединение», названное поливисмутатом бария на том основании, что, по данным элементного анализа частиц, его состав был переменным ( $\text{Ba:Bi} = 0.63\text{--}1.66$ ). Полученный прекурсор при дальнейшей химической обработке дает  $\text{BaBiO}_3$  с примесью  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . На представленной картине рентгеновской дифракции всего два рефлекса соотношены с  $\text{BaBiO}_3$ , по которым трудно судить об истинном фазовом составе образца. Доля основного вещества, судя по интенсивностям, не превышает 77 мас%. По всей вероятности, основная фаза представляет собой мелкодоменную смесь оксидов гомологических рядов  $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$  и  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  [41], о чем косвенно свидетельствуют широкие рефлексы на картинах рентгеновской дифракции. Сам же оксид  $\text{BaBiO}_3$  в присутствии  $\text{KOH}$  легко допируется калием с образованием ромбической фазы  $\text{Ba}_{0.96}\text{K}_{0.04}\text{BiO}_3$  [57]. Исследование процессов фазообразования в системе  $\text{KOH-BaO}_2[\text{Ba(OH)}_2]\text{-Bi}_2\text{O}_3$  [58] показало, что получить однофазный материал с узкими рефлексами на картине рентгеновской дифракции практически невозможно. Многочисленные оксиды, существующие в этих системах, изоструктурны, характеризуются близкими значениями параметров элементарных ячеек и склонны к образованию мелкодоменных смесей.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид  $\text{BaBiO}_3$  синтезировали отжигом стехиометрической смеси нитрата  $\text{Ba(NO}_3)_2$  (ХЧ) и оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ОСЧ 13-3) при 600°C в течение 72 ч с измельчением и прессованием через 24 ч.

В отдельных экспериментах использовали  $\text{BaCO}_3$  (ХЧ) и пероксид  $\text{BaO}_2$  (95.5%, Acros Organics). Соединения  $\text{Ba(NO}_3)_2$  и  $\text{BaCO}_3$  доводили до постоянной массы при 200 и 600°C соответственно.  $\text{BaO}_2$  дополнительно не обрабатывали.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  отжигали 24 ч при 600°C, что гарантировало отсутствие в нем примесей воды и оксокарбонатных фаз.

Для исследования кинетики взаимодействия исходных веществ, а также поведения  $\text{BaBiO}_3$  в процессе длительных отжигов на воздухе использовали гравиметрический анализ. Таблетку из смеси исходных компонентов или из предварительно синтезированного оксида, помещенную в доведенный до постоянной массы алундовый или Pt тигель, отжигали в изотермических условиях. Тигель с анализируемым веществом через определенные интервалы времени отжига закаливали, охлаждали в эксикаторе над  $\text{KOH}$ , взвешивали и рассчитывали изменение массы  $\Delta m/m$ , где  $m$  – исходная масса таблетки (мг). Из полученных данных строили кинетические кривые  $-\Delta m/m = f(\tau)$ . В отдельных случаях отжиги проводили в аргоне и кислороде высокой чистоты в проточном кварцевом реакторе.

Методом иодометрического титрования во всех исследуемых образцах определена средняя степень окисления висмута  $\text{Bi}$ . Относительная ошибка в определении  $\text{Bi}$  не превышала  $\pm 0.01$ . Образцы растворяли в смеси равных объемов 1 М. растворов  $\text{KI}$  и  $\text{HCl}$  в токе аргона высокой чистоты. Стандартизацию титранта (0.02 М. раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) проводили по  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  по методу титрования заместителя. Стандартом служила дважды перекристаллизованная соль  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , доведенная до постоянной массы при 150°C. Индикатор – крахмал. Все реактивы имели квалификацию ХЧ.

Для проведения аналитических тестов использовали насыщенный раствор основания Арнольда в 2 М.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0.3 мМ. раствор метилового красного в 1 М.  $\text{HCl}$ , 0.01 М. раствор  $\text{Mn(CH}_3\text{COO)}_2$  в 4 М.  $\text{HNO}_3$ . Сульфат титана(IV) получали длительным кипячением  $\text{TiO}_2$  в концентрирован-

ной  $H_2SO_4$  на песчаной бане. Все реактивы имели квалификацию ХЧ.

Картины рентгеновской дифракции снимали при комнатной температуре на установке Siemens D-500 с излучением  $CuK_{\alpha 1}$  и монохроматором. Расчет параметров ячеек с погрешностью  $\pm 0.002 \text{ \AA}$  осуществляли методом профильного анализа.

Автор выражает глубокую признательность Л.А. Клинковой (Институт физики твердого тела РАН), принявшей участие в постановке ряда экспериментов и в обсуждении полученных результатов, В.И. Николаичу (Институт физики твердого тела РАН) за выполнение электронно-микроскопических исследований и О.Ф. Шахлевиц (Институт физики твердого тела РАН) за выполнение расчетов параметров ячеек.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cox D.E., Sleight A.W. // Solid State Commun. 1976. Vol. 19. N 10. P. 969. doi 10.1016/0038-1098(76)90632-3
- Cox D.E., Sleight A.W. // Acta Crystallogr. (B). 1979. Vol. 35. N 1. P. 1. doi 10.1107/S0567740879002417
- Lobo R.P.S.M., Gervais F. // Phys. Rev. (B). 1995. Vol. 52. N 18. P. 13294. doi 10.1103/PhysRevB.52.13294
- Yan B., Jansen M., Felser C. // Nature Phys. 2013. Vol. 9. P. 709. doi 10.1038/NPHYS2762
- Фесенко Е.Г., Шуваева Е.Т., Гольцов Ю.И. // Кристаллография. 1972. Т. 17. № 1. С. 419.
- Dissanayake D., Kharas K.C.C., Lunsford J.H., Rosynek M.P. // J. Catalysis. 1993. Vol. 139. N 2. P. 652. doi 10.1006/jcat.1993.1057
- Tang J., Zou Z., Ye J. // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. N 34. P. 12779. doi 10.1021/jp0733441
- Lakshminarasimhan N., Park Y., Choi W. // Chem. Phys. Lett. 2008. Vol. 452. N 4–6. P. 264. doi 10.1016/j.cplett.2007.12.050
- Богатко В.В., Веневцев Ю.Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983. Т. 47. № 4. С. 637.
- Солдатов А.Г., Ширяев С.В., Барило С.Н., Ваишук В.В. // ЖАХ. 2000. Т. 55. № 8. С. 879; Soldatov A.G., Shiryayev S.V., Barilo S.N., Vashchuk V.V. // J. Anal. Chem. 2000. Vol. 55. N 8. P. 791. doi 10.1007/BF02757917
- Grumann M., Balakrishnan G., Tomy C.V., Mc Paul D.K. // Physica (C). 1994. Vol. 226. N 3–4. P. 288. doi 10.1016/0921-4534(94)90207-0
- Licheron M., Gervais F., Coutures J., Choisnet J. // Solid State Commun. 1990. Vol. 75. N 9. P. 759. doi 10.1016/0038-1098(90)90241-3
- Lobo R.P.S.M., Gervais F. // Solid State Commun. 1996. Vol. 98. N 1. P. 61. doi 10.1016/0038-1098(95)00666-4
- Arpe R., Müller-Buschbaum Hk. // Z. anorg. allg. Chem. 1977. Bd 434. N 1. S. 73. Doi 10.1002/zaac.19774340107
- Kambe S., Shime I., Ohshima S., Okuyama K., Sakamoto K. // Solid State Ionics. 1998. Vol. 108. N 1–4. P. 307. doi 10.1016/S0167-2738(98)00055-1
- Uemura Y.J., Sternlieb B.J., Cox D.E., Brewer J.H., Kadono R., Kempton J.R., Kiefl R.F., Kreitzman S.R., Luke G.M., Mulhern P., Riseman T., Williams D.L., Kossler W.J., Yu X.H., Stronach C.E., Subramanian M.A., Gopalakrishnan J., Sleight A.W. // Nature. 1988. Vol. 335. P. 151. doi 10.1038/335151a0
- Imai Y., Kato M., Koike Y., Sleight A.W. // Physica C. 2003. Vol. 388-389. P. 449. doi 10.1016/S0921-4534(02)02572-8
- Shizuya M., Fujimura S., Imai H., Ji X., Uwe H. // Physica (C). 2001. Vol. 357–360. Pt 1. P. 169. doi 10.1016/S0921-4534(01)00218-0
- Ghosh A. // Solid State Commun. 1999. Vol. 112. N 1. P. 45. doi 10.1016/S0038-1098(99)00284-7
- Tseng D., Ruckenstein E. // J. Mater. Res. 1990. Vol. 5. N 4. P. 742. doi 10.1557/JMR.1990.0742
- Takahashi T., Esaka T., Iwahara H. // J. Solid State Chem. 1976. Vol. 16. P. 317. doi 10.1016/0022-4596(76)90047-5
- Chaillout C., Remeika J.P., Santoro A., Marezio M. // Solid State Commun. 1985. Vol. 56. N 10. P. 829. doi 10.1016/0038-1098(85)90414-4
- Saito Y., Maruyama T., Yamanaka A. // Thermochim. Acta. 1987. Vol. 115. P. 199. doi 10.1016/0040-6031(87)88366-1
- Maruyama T., Yamanaka A., Saito Y. // Solid State Ionics. 1989. Vol. 36. N 1–2. P. 121. doi 10.1016/0167-2738(89)90070-2
- Бравина С.Л., Габович А.М., Морозовский Н.В., Моисеев Д.П., Уварова С.К. // Неорг. матер. 1990. Т. 29. № 1. С. 285
- Beyrlein R.A., Jacobson A.J., Yacullo L.N. // Mat. Res. Bull. 1985. Vol. 20. N 8. P. 877. doi 10.1016/0025-5408(85)90070-4
- Kusuhara H., Yamanaka A., Sakuma H., Hashizume H. // Japan J. Appl. Phys. 1989. Vol. 28. N 4. P.678. doi 10.1143/JJAP.28.678
- Kennedy B.J., Howard C.J., Knight K.S., Zhang Z., Zhou Q. // Acta Crystallogr. (B). 2006. Vol. B62. P. 537. doi 10.1107/S0108768106018842
- Kumar N., Golledge S.L., Cann D.P. // J. Adv. Dielectrics. 2016. Vol. 6. N 4. 1650032. doi 10.1142/

- S2010135X16500326
30. *Von Sholder R., Ganter K.-W.* // *Z. anorg. allg. Chem.* 1963. Bd 19. H. 5–6. S. 375. doi 10.1002/zaac.19633190518
  31. *Adhikary G., Singh N., Radhamany B.* // *Mater. Res. Express.* 2015. Vol. 2. N 12. P. 126001. doi 10.1088/2053-1591/2/12/126001
  32. *Chaillout C., Santora A., Remeika J.P., Cooper A.S., Espinosa G.P.* // *Solid State Commun.* 1988. Vol. 65. N 11. P. 1363. doi 10.1016/0038-1098(88)90094-4
  33. *Шевчук А.В., Скориков В.М., Каргин Ю.Ф., Константинов В.В.* // *ЖНХ.* 1985. Т. 30. № 6. С. 1519.
  34. *Thornton G., Jacobson A.J.* // *Acta Crystallogr. (B).* 1978. Vol. 34. P. 351. doi 10.1107/S056774087800312X
  35. *Chaillout C., Remeika J.P., Santoro A., Marezio M.* // *Solid State Commun.* 1985. Vol. 56. N 10. P. 833. doi 10.1016/0038-1098(85)90415-6
  36. *Savosta M.M., Doroshev V.D., Borodin V.A., Pashhkevich Yu.G., Kamenev V.I., Tarasenko T.N., English J., Kohout J., Soldatov A.G., Barilo S.N., Shiryayev S.V.* // *Phys. Rev. (B).* 2001. Vol. 63. 184106. doi 10.1103/PhysRevB.63.184106
  37. *Abbattista F., Vallino M., Delmasro A., Mazza D., Ronchetti S.* // *J. Solid State Chem.* 1995. Vol. 117. N 1. P. 55. doi 10.1006/jssc.1995.1246
  38. *Zhou Q., Kennedy B.* // *Solid State Commun.* 2004. Vol. 132. P. 389. doi 10.1016/j.ssc.2004.08.002
  39. *Klinkova L.A., Nikolaichik V.I., Barkovskii N.V., Fedotov V.K.* // *J. Solid State Chem.* 1999. Vol. 146. P. 439. doi 10.1006/jssc.1999.8390
  40. *Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К.* // *ЖНХ.* 1997. Т. 42. № 6. С. 905; *Klinkova L.A., Nikolaichik V.I., Barkovskii N.V., Fedotov V.K.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1997. Vol. 42. N 6. P. 810.
  41. *Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К.* // *ЖНХ.* 1999. Т. 44. № 12. С. 2081; *Klinkova L.A., Nikolaichik V.I., Barkovskii N.V., Fedotov V.K.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1999. Vol. 44. N 12. P. 1974.
  42. *Клинкова Л.А., Филатова М.В., Барковский Н.В., Батова Д.Е.* // *ЖНХ.* 1991. Т. 36. № 3. С. 547; *Klinkova L.A., Filatova M.V., Barkovskii N.V., Batova D.E.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1991. Vol. 36. N 3. P. 305.
  43. *Белкова Т.Б., Нейман А.Я., Костиков Ю.П.* // *ЖНХ.* 1996. Т. 41. № 11. С. 1822.
  44. *Клинкова Л.А., Филатова М.В., Барковский Н.В., Батова Д.Е., Кушнир В.И.* // *ЖНХ.* 1991. Т.36. №. 3. С. 553; *Klinkova L.A., Filatova M.V., Barkovskii N.V., Batova D.E., Kushnir V.I.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1991. Vol. 36. N 3. P. 309.
  45. *Барковский Н.В.* // *ЖАХ.* 2015. Т. 70. № 11. С. 1171; *Barkovskii N.V.* // *J. Anal. Chem.* 2015. Vol. 70. N 11. P. 1346. doi 10.1134/S1061934815090048
  46. *Третьяков Ю.Д.* *Твердофазные реакции.* М.: Химия, 1978. 360 с.
  47. *Itoh M., Sawada T., Liang R., Kawaji H., Nakamura T.* // *J. Solid State Chem.* 1990. Vol. 87. N 1. P. 245. doi 10.1016/0022-4596(90)90090-K
  48. *Nagata Y., Mishiro A., Uchida T., Ohtsuka M., Samata H.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1999. Vol. 60. P. 1933. doi 10.1016/S0022-3697(99)00217-6
  49. *Тифлова Л.А., Монаенкова А.С., Попова А.А., Барковский Н.В.* // *ЖФХ.* 2000. Т. 74. № 7. С. 1331; *Tiflova L.A., Monaenkova A.S., Popova A.A., Barkovskii N.V.* // *Russ. J. Phys. Chem. (A).* 2000. Vol. 74. N 7. P. 1199.
  50. *Монаенкова А.С., Попова А.А., Зайцева Н.В., Мудрецова С.Н., Майорова А.Ф., Сколиц Ю.Я.* // *ЖФХ.* 1994. Т. 68. № 12. С. 2132.
  51. *Hashimoto T., Kobayashi T., Tanaka H., Hirasawa R., Hirai H., Tagawa H.* // *Solid State Ionics.* 1998. Vol. 108. P. 371. doi 10.1016/S0167-2738(98)00065-4
  52. *Шевчук А.В.* Дис. ... канд. хим. наук. М., 1987. 164 с.
  53. *Sleight A.* // *Physica (C).* 2015. Vol. 514. P. 152. doi 10.1016/j.physc.2015.02.012
  54. *Boyce J.B., Bridges F.G., Claeson T., Geballe T.H., Remeika J.M.* // *Phys. Rev. (B).* 1990. Vol. 41. N 10. P. 6306. doi 10.1103/PhysRevB.41.6306
  55. *Men B., Zhang J., Diao C., Li X., Liu X., Zheng H.* // *J. Mater. Sci.* 2018. Vol. 29. N 15. P. 12729.
  56. *Гороховский А.В., Архипова Н.В., Гоффман В.Г., Третьяченко Е.В.* // *Баш. хим. ж.* 2009. Т. 16. № 3. С. 98.
  57. *Schneemeyer L.F., Thomas J.K., Siegrist T., Batlogg B., Rupp L.W., Opila R.L., Cava R.J., Murphy D.W.* // *Nature.* 1988. Vol. 335. P. 421. doi 10.1038/335421a0.
  58. *Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К.* // *ЖНХ.* 2001. Т. 46. № 10. С. 1601; *Klinkova L.A., Barkovskii N.V., Fedotov V.K., Nikolaichik V.I.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2001. Vol. 46.

# Physico-Chemical Bases of BaBiO<sub>3</sub> Perovskite Synthesis

N. V. Barkovskii\*

*Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Akademika Osipyana 2, Chernogolovka, 142432 Russia*

*\*e-mail: barkov@issp.ac.ru*

Received August 9, 2018; revised September 28, 2018; accepted October 8, 2018

The physico-chemical bases of optimal conditions for synthesis of BaBiO<sub>3</sub> oxide, not containing impurities of BaCO<sub>3</sub> and BaBiO<sub>3-x</sub> oxygen-deficient phases, are given. The technique of obtaining BaBiO<sub>3</sub> samples, minimum polluted by a crucible material, from a melt, is developed. The technique comes down to the reduction of time of the melt contact with a crucible. An abnormal behavior of BaBiO<sub>3</sub> in the course of long-time annealing in the air at 450°C is revealed, caused by the interaction with CO<sub>2</sub>.

**Keywords:** BaBiO<sub>3</sub> oxide, oxygen-deficient phases, valence state, X-ray diffraction patterns, chemical analysis