

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ОКСИДОВ СИСТЕМЫ К–Ва–Ві–О В РАСТВОРЕ КОН

© 2020 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 15 апреля 2020 г.

После доработки 27 апреля 2020 г.

Принято к печати 6 мая 2020 г.

Методами рентгенофазового, локального рентгеноспектрального и химического анализа исследованы продукты взаимодействия $\text{KBiO}_{3-\delta}$ с ионами Ba^{2+} при соотношении Ва:Ві = 0.5–1.6 (ат.) в ~10 М. растворе КОН при температуре его кипения (~140°C). В системе $\text{KBiO}_{3-\delta}\text{--Ba}^{2+}\text{--OH}^-\text{--H}_2\text{O}$ в течение 1 ч формируются псевдокубические ($a = 4.271\text{--}4.285 \text{ \AA}$) перовскитоподобные фазы оксидов бария–висмута(III,V)–калия с незначительной примесью натрия, характеризующиеся средней степенью окисления висмута $\bar{\text{Vi}} = 4.36\text{--}4.59$. Доля бария в полученных оксидах увеличивается с возрастанием его концентрации в шихте. Полученные фазы по соотношению Ва–Ві можно отнести к несверхпроводящим оксидам гомологических рядов $\text{M}_x\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$ ($x < n$), $\text{M}_n\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$ и $(\text{M},\text{Ba})_{m+n}\text{Vi}_m\text{O}_y$ ($m = 1, 2, \dots; n = 0, 1, 2, \dots$), $\text{M} = \text{K}, \text{Na}$.

Ключевые слова: оксиды К–Ва–Ві–О, низкотемпературный синтез, раствор КОН, пироклор $\text{KBiO}_{3-\delta}$, валентное состояние, картины рентгеновской дифракции, химический анализ

DOI: 10.31857/S0044460X20090152

Первые сведения об оксидах К–Ва–Ві–О появились, когда был синтезирован твердый раствор $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{ViO}_3$ ($0 < x < 0.5$), обладающий сверхпроводящими свойствами ($0.37 < x < 0.5$), кристаллизующийся в простой кубической ячейке перовскита [1–3]. При электролизе расплава КОН, включающего ВаО или Ва(ОН)₂ и Vi_2O_3 , выращены кристаллы $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{ViO}_3$ с критической температурой перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 32 \text{ K}$ [4]. Аналогично получены кристаллы перовскитоподобного несверхпроводящего оксида $\text{Ba}_{1.7}\text{K}_{1.3}\text{Vi}_2\text{O}_7$ с тетрагональной структурой [5], одного из представителей ряда Раддлсдена–Поппера $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ (при $n = 2$).

Была предложена гипотеза [6] о возможном существовании единого гомологического ряда, описываемого формулой $\text{A}_m\text{B}_{m+n}\text{O}_y$ ($\text{A}_{m+n}\text{B}_m\text{O}_y$), где $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Y}, \text{Ln}$; $\text{B} = \text{Cu}, \text{Vi}, \text{Tl}, \text{Pb}$, $m = 1, 2, 3, \dots$, $n = 0, 1, 2, 3, \dots$, $0 \leq n \leq 2m$. Гипотеза подтверждена экспериментально [7, 8] идентификацией и синтезом новых оксидов гомологических рядов $\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y\text{--Ba}_{m+n}\text{Vi}_m\text{O}_y$ ($m = 1, 2, \dots, n = 0, 1, 2, \dots$). Позже в системе К–Ва–Ві–О получено несколько

групп (А–D, табл. 1) перовскитоподобных оксидов гомологических рядов $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$ и $(\text{K}, \text{Ba})_{m+n}\text{Vi}_m\text{O}_y$ ($m = n = 1, 2, \dots$) [9–14], для которых оксиды $\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$ и $\text{Ba}_{m+n}\text{Vi}_m\text{O}_y$ [7, 8] являются матричными. Оксиды А–D (табл. 1) характеризуются высокой долей Ві(V) (более 50%) и склонны к совместному сосуществованию.

Гомологи ряда $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$ [9] стехиометричны по катионам, их состав формально соответствует твердым растворам $\text{K}_x\text{Ba}_{1-x}\text{ViO}_3$. Известны оксиды $\text{K}_x\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$ с недостатком калия ($x < n$) в сравнении со стехиометрическим составом $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$ [10, 11]. Изоструктурные фазы гомологических рядов $\text{K}_x\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$, $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$, $(\text{K}, \text{Ba})_{m+n}\text{Vi}_m\text{O}_y$ склонны к образованию мелкодоменных смесей с псевдокубической картиной рентгеновской дифракции [9, 11–13].

Катионно-упорядоченные фазы $\text{KBa}_{m-1}\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$ ($m = 4\text{--}7$, $n = 1\text{--}6$) [15], обогащенные Ві(III), –предшественники сверхпроводящих оксидов $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$. Оксиды $\text{KBa}_{m-1}\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$ получают при 800–1000°C на воздухе или в инертной атмосфере.

Таблица 1. Состав и структура оксидов бария–висмута(III,V)–калия, по данным работ [8–13]

Параметр	Группы оксидов			
	A	B	C	D
Формула	$K_nBa_mBi_{m+n}O_y$		$(K,Ba)_{m+n}Bi_mO_y$	
$m:(m+n)$	0.36–0.71	0.72–0.95		
$(m+n):m$			1.07–1.25	1.27–1.67
Структура		Псевдокубическая		Тетрагональная
Параметры ячейки, Å	$a = 4.282–4.290$	$a = 4.311–4.334$	$a = 4.245–4.251$	$a = 4.256–4.259$ $c = 21.898–21.912$

К известным в настоящее время методам синтеза оксидов K–Ba–Bi–O относятся: (1) твердофазный синтез, (2) синтез и выращивание кристаллов в растворе–расплаве или в растворе КОН (гидротермальный синтез), (3) электрохимический метод выращивания кристаллов в растворе–расплаве КОН. В основе двухступенчатого синтеза оксидов $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ [16] лежит метод (1), используемый для синтеза перовскитоподобного твердого раствора $Ba_{2x}Bi_{2(1-x)}O_{3-x}$ ($x = 0.22–0.50$) [17]. Первую, высокотемпературную, стадию синтеза оксидов $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ проводят в интервале температур от 675 [2, 18–20] до 960–970°C [16]) на воздухе [1, 21] или в инертной атмосфере [16, 20]. Несверхпроводящие фазы $KBa_{m-1}Bi_{m+n}O_y$ ($m = 4–7$, $n = 1–6$) [15], получаемые на первой стадии, образуют сверхпроводящие фазы только после дополнительного кратковременного (0.33–0.34 ч) отжига в кислородной атмосфере на второй, низкотемпературной, стадии (при 375 [22]–550°C [20]).

В методах (2) [3, 11] и (3) [4, 9, 12, 13, 23] используется расплав гидроксида калия КОН как флюс, близкий к идеальному. Расплав КОН, обладающий окислительными свойствами благодаря образованию в кислородсодержащей атмосфере KO_2 и K_2O_2 [24], – типичный ионный электролит, служащий одновременно источником калия. При пропускании электрического тока через расплав, включающий КОН, BaO или $Ba(OH)_2$ и Bi_2O_3 , на аноде образуются оксиды Ba–K–Bi–O, а на катоде – металлический висмут [4].

В методе раствор–расплав без пропускания электрического тока выход оксидов Ba–K–Bi–O существенно увеличивается, а время синтеза сокращается в присутствии в щелочном расплаве BaO_2 – сильного окислителя, способного окислять Bi(III) в Bi(V). Изменяя температуру, продолжительность взаимодействия и состав расплава

КОН– BaO_2 – Bi_2O_3 – H_2O , можно получить с высоким выходом оксиды A–D (табл. 1) [11]. Присутствие окислителя в системе – обязательное условие формирования оксидов A–D. Это может быть введенный внешний окислитель (BaO_2 [11], KNO_3 , $LiClO_4$ [25]), либо, как в системе КОН– $Ba(OH)_2$ – Bi_2O_3 – H_2O [3, 11], окислитель образуется в самом расплаве КОН при взаимодействии с O_2 .

Метод раствор–расплав имеет важное преимущество перед твердофазным методом: сверхпроводящие образцы $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ синтезируются в одну стадию на воздухе без проведения дополнительного отжига, без гомогенизации измельчением и прессованием. К недостаткам метода относится высокая реакционная способность щелочного расплава, в связи с чем, возникают проблемы с выбором материала тигля для проведения эксперимента. Как и в твердофазном синтезе, в методе раствор–расплав трудно подобрать условия получения однофазного оксида [11].

Применение методов «мокрой» химии для синтеза оксидов K–Ba–Bi–O практически не описано. Синтез оксидов K–Ba–Bi–O такими методами возможен [26, 27], если использовать в качестве окислителя бром в щелочных растворах. В этих условиях синтез оксидов протекает при минимально возможной температуре (~140°C), что позволяет проводить его во фторопластовых сосудах. С появлением работ [7, 9, 11], в которых описываются гомологические ряды оксидов $Ba_mBi_{m+n}O_y$ – $Ba_{m+n}Bi_mO_y$, $K_xBa_mBi_{m+n}O_y$, $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$, необходимо уточнение данных по исследованию фазообразования в системах КОН– $Ba_mBi_{m+n}O_y$ – Br_2 – H_2O и КОН– $Ba(OH)_2$ – Bi_2O_3 – Br_2 – H_2O [26, 27]. В щелочных растворах Br_2 диспропорционирует и окисляет Bi(III) в Bi(V), что приводит образованию оксидов K–Ba–Bi–O различного состава с примесью $KBiO_{3-\delta}$, роль которого в синтезе оксидов K–Ba–Bi–O не

выявлена. При кристаллизации оксида $\text{KBiO}_{3-\delta}$ образуется структура пирохлора (пространственная группа $Im\bar{3}$, $a = 10.035 \text{ \AA}$), нестехиометричного по калию и кислороду, дефицит калия может достигать ~25%, а Bi(V) ~5% [28].

Изучение фазообразования в системе $\text{KBiO}_{3-\delta}$ – Ba^{2+} – OH^- – H_2O предпринято с целью поиска оптимальных условий синтеза оксидов K – Ba – Bi – O и выяснения условий взаимодействия $\text{KBiO}_{3-\delta}$ с ионами Ba^{2+} при образовании оксидов **A–D** (табл. 1). Методами рентгенофазового и химического анализа исследовано несколько образцов оксида $\text{KBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от разных производителей (ТУ 6-09-02-88-84), ни один из которых, по данным РФА, не был однофазным, о чем свидетельствовали примесные линии на рентгенограммах, в частности линии оксида-карбоната $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, доля которого составляла ~10–40 мас%. По всей вероятности, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ образуется при хранении $\text{KBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в результате взаимодействия с CO_2 воздуха. Конечные продукты полного разложения KBiO_3 могут соответствовать реакции (1).



В оксиде-карбонате отсутствует Bi(V) , и в исходном препарате средняя степень окисления висмута $\bar{\text{Bi}}$ занижена. По данным химического анализа, коммерческий $\text{KBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не соответствует производному висмута(V): значения $\bar{\text{Bi}}$ находятся в интервале 4.56–4.60.

На рис. 1, 1 представлена рентгенограмма лучшего из коммерческих образцов $\text{KBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в котором обнаружена примесь кубического оксида Bi_2O_4 [JPDS № 00-047-1056, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $a = 5.542(1) \text{ \AA}$] в количестве ≤ 5 мас%. Как отмечалось ранее [29], окислительный синтез оксидов KBiO_3 и Bi_2O_4 происходит в сопоставимых условиях (концентрация щелочи, соотношение реагентов, время синтеза). В оксиде Bi_2O_4 находится 50% Bi(V) [30], в связи с чем средняя степень окисления висмута в $\text{KBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ занижается. При 5%-ной доле примеси Bi_2O_4 значение $\bar{\text{Bi}}$ в $\text{KBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ должно составлять 4.60–4.65, что хорошо согласуется с результатами выполненного химического анализа. Для основной фазы со структурой пирохлора (пространственная группа $Im\bar{3}$) получен параметр элементарной ячейки $a = 10.023(1) \text{ \AA}$.

На рис. 1, 2 представлена картина рентгеновской дифракции однофазного $\text{KBiO}_{3-\delta}$, полученного

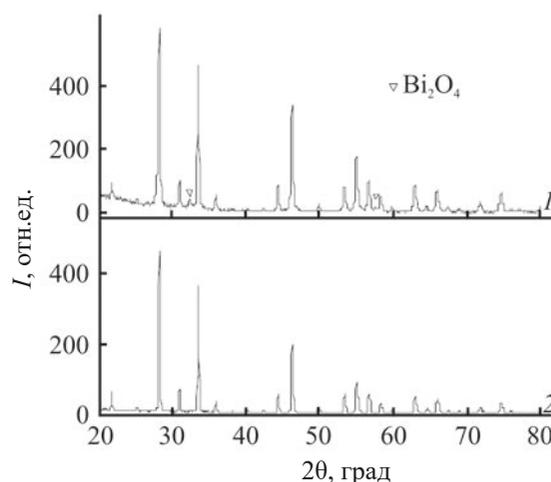


Рис. 1. Рентгенограммы коммерческих исходных образцов реактива $\text{KBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ТУ 6-09-02-88-84) (1) и $\text{KBiO}_{3-\delta}$ (2), полученного окислением $\text{Bi(NO}_3)_3$ хлором в кипящем ~10 М. растворе KOH .

окислением $\text{Bi(NO}_3)_3$ хлором в концентрированном растворе KOH . Параметр кубической ячейки $a = 10.001(1) \text{ \AA}$. Средняя степень окисления висмута в полученном образце $\bar{\text{Bi}} = 4.95$ хорошо согласуется с литературными данными [28], согласно которым оксид $\text{KBiO}_{3-\delta}$ имеет дефицит кислорода (δ). Из двух образцов KBiO_3 (рис. 1) второй использовали только для контроля и сравнения с продуктами синтеза, полученными из коммерческого реактива. Синтезированные оксиды из двух исходных образцов по фазовому составу идентичны.

Фазовый состав продуктов взаимодействия в системе $\text{KBiO}_{3-\delta}$ – Ba^{2+} – OH^- – H_2O . Источники ионов Ba^{2+} – соединения Ba(OH)_2 или $\text{Ba(NO}_3)_2$, диссоциирующие в растворе. Исследование кинетики реакции $\text{KBiO}_{3-\delta}$ с Ba^{2+} в щелочном растворе на примере двух составов с соотношениями $\text{Ba/Bi} = 0.67$ (образцы 2–4) и 1.0 (образцы 7–10, табл. 2) показало высокую скорость взаимодействия, судя по картине рентгеновской дифракции: за 5 мин $\text{KBiO}_{3-\delta}$ практически весь вступает в реакцию (образец 8). Из-за высокой скорости взаимодействия $\text{KBiO}_{3-\delta}$ с Ba^{2+} , в отличие от системы KOH – Ba(OH)_2 – Bi_2O_3 – Br_2 – H_2O [26], промежуточные продукты реакции не были идентифицированы.

Сравнение с системой KOH – BaO_2 – Bi_2O_3 [11] показывает, что скорость взаимодействия Ba^{2+} с $\text{KBiO}_{3-\delta}$ выше, чем BaO_2 с Bi_2O_3 в расплаве KOH . Выход оксидов бария–висмута(III,V)–калия в системе KOH – BaO_2 – Bi_2O_3 при 250°C (минимальной

Таблица 2. Фазовый состав (по данным РД и ЛРСА) образцов, синтезированных в системе $\text{KBiO}_{3-\delta}\text{-Ba}^{2+}\text{-OH}^-\text{-H}_2\text{O}$ в течение времени t

№ образца	Состав шихты (Ba:Bi)	τ , мин	Основная фаза (a , Å; V , Å ³)	Примесь		Катионный состав основной фазы (по данным ЛРСА)		$\bar{\text{Bi}}$
				состав	мас%	K:Na:Ba:Bi (Bi = 1) (ат.)	($\Sigma\text{K,Na,Ba}$):Bi (Bi = 1) (ат.)	
1 ^a	0.5	60	4.2730(7) 78.019(1)	$\text{KBiO}_{3-\delta}$	11.8			4.40
2 ^b	0.67	1	4.2846(1) 78.656(1)	$\text{KBiO}_{3-\delta}$ BaCO_3	13.3 3.0			
3 ^b	0.67	5	4.2790(1) 78.348(1)	$\text{KBiO}_{3-\delta}$	2.1			
4 ^b	0.67	30	4.2758(6) 78.172(1)	$\text{KBiO}_{3-\delta}$	3.9	0.30:0.016:0.74 0.28:0.012:0.73 0.29:0.014:0.70 0.33:0.013:0.68 0.32:0.010:0.67 0.31:0.015:0.66 0.24:0.017:0.74 0.25:0.013:0.72 0.23:0.014:0.72 0.27:0.014:0.65 0.29:0.016:0.63 0.15:0.029:0.89 0.17:0.025:0.88 0.16:0.017:0.87 0.16:0.019:0.87 0.17:0.019:0.83	1.06 1.02 1.00 1.02 1.00 0.99 1.00 0.98 0.96 0.93 0.94	4.39
5 ^a	0.70	60	4.281(1) 78.458(2)					4.39
6 ^a	0.80	60	4.2847(1) 78.661(1)					4.39
7 ^a	1.0	1		$\text{KBiO}_{3-\delta}$ BaCO_3	2.0 2.0			
8 ^a	1.0	5	4.282(1) 78.513(2)	Фаза X BaCO_3	4.1 2.1			4.42
9 ^a	1.0	15	4.2819(3) 78.5072(6)	Фаза X BaCO_3	1.1 2.3	0.24:0.021:1.13 0.24:0.015:1.01 0.24:0:0.97 (2) ^b 0.21:0.014:0.95 (2) 0.24:0.021:1.13 0.15:0.025:1.04 0.14:0.027:0.97 0.15:0.022:0.96	1.39 1.27 1.21 1.17	4.36
10 ^a	1.0	60	4.2819(3) 78.5072(6)			0.14:0.027:0.97 0.15:0.022:0.96	1.14 1.13	4.36
11 ^a	1.2	60	4.2710(3) 77.909(1)	BaCO_3 $\text{KBiO}_{3-\delta}$	Следы	0.14:0.042:1.29 0.14:0.034:1.18 0.15:0.036:1.14	1.47 1.35 1.33	4.59
12 ^a	1.6	60	4.288(2) 78.843(3)	BaCO_3	6.7	0.058:0.034:1.86 0.051:0.051:1.81 0.052:0.039:1.73 0.040:0.041:1.63 0.072:0.029:1.57	1.95 1.91 1.82 1.71 1.67	4.59

Исходный реагент: ^a $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или ^b $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. ^b Указано число точек.

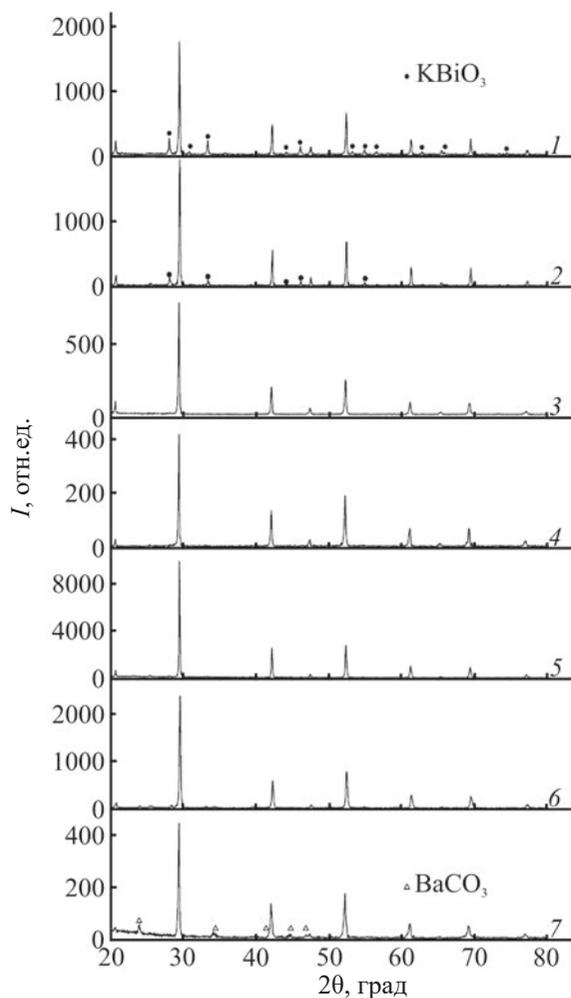


Рис. 2. Рентгенограммы образцов, полученных при взаимодействии $\text{KBiO}_{3-\delta}$ с $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (1, 3–7) или с $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (2) в кипящем ~10 М. растворе КОН с соотношением Ва:Ві = 0.5 (1), 0.67 (2), 0.7 (3), 0.8 (4), 1.0 (5), 1.2 (6) и 1.6 (7) в течение 30 (2) и 60 мин (1, 3–7).

из исследованных и превышающей температуру кипения ~10 М. раствора КОН) не достигает 100%. Только при повышении температуры расплава до 400°C BaO_2 полностью реагирует с оксидом Bi_2O_3 .

Фазовый состав продукта синтеза в системе $\text{KBiO}_{3-\delta}\text{-Ba}^{2+}\text{-OH}\text{-H}_2\text{O}$, зависит от соотношения Ва–Ві в шихте и от времени термообработки. Формирующиеся в течение 1 ч псевдокубические фазы ($a = 4.271\text{--}4.285 \text{ \AA}$) оксидов бария–висмута(III,V)–калия перовскитоподобной структуры (рис. 2) с незначительной примесью ионов натрия имеют интенсивно черный цвет и характеризуются средней степенью окисления висмута $\bar{\text{Bi}} =$

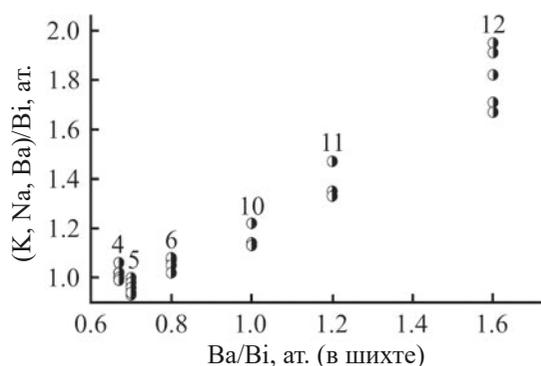


Рис. 3. Зависимость количества атомов щелочных металлов (K^+ и Na^+) и бария в продуктах взаимодействия в системе $\text{K}^+\text{-OH}\text{-KBiO}_{3-\delta}\text{-Ba}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ от концентрации Ва/Ві в шихте. Цифры соответствуют номерам образцов в табл. 2.

4.36–4.59 (табл. 2). Данные локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) показывают, что по составу полученные фазы близки к продуктам синтеза, полученным в системах $\text{KOH}\text{-Ba}(\text{OH})_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Br}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{KOH}\text{-Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y\text{-Br}_2\text{-H}_2\text{O}$ [26, 27]. В образцах 4, 9–12 (табл. 2) методом ЛРСА определен катионный состав только основных фаз, зерна которых оптически отличались от примесей.

В образцах, полученных из шихты (соотношение Ва/Ві = 0.5–0.67) рентгенографически обнаружен (рис. 2, 1, 2) не вступивший в реакцию $\text{KBiO}_{3-\delta}$, а в образцах, обогащенных барием (Ва:Ві = 1.2–1.6), – следы $\text{KBiO}_{3-\delta}$ (образец 11) и BaCO_3 (рис. 2, 7), образующегося при конкурирующем взаимодействии Ba^{2+} с CO_2 воздуха.

На начальных этапах синтеза (образцы 8 и 9, табл. 2) рентгенографически детектируется фаза X неустановленного состава. Ранее эта фаза была обнаружена в образце, полученном при взаимодействии на воздухе $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с Bi_2O_3 (Ва:Ві = 1.2:1) в растворе КОН, и в продуктах щелочной обработки оксида $\text{BaBiO}_{2.5+\delta}$ в количестве, достигающем ~25 мас%. По данным химического анализа, в таких образцах отсутствует $\text{Bi}(\text{V})$, и вероятно, фаза X представляет собой гидроксовисмутат(III) бария или бария–калия.

Для синтеза рентгенографически однофазных образцов $(\text{K,Na,Ba})_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$ в системе $\text{KBiO}_{3-\delta}\text{-Ba}^{2+}\text{-OH}\text{-H}_2\text{O}$ оптимальные концентрации Ва/Ві находятся в пределах 0.7–1.0 (образцы 5, 6 и 10, табл. 2). Усредненный состав однофазных образцов можно описать химическими

формулами $K_{0.26}Na_{0.015}Ba_{0.69}Bi^{+4.39}O_{3.02}$ (образец 5), $K_{0.16}Na_{0.022}Ba_{0.87}Bi^{+4.39}O_{3.16}$ (образец 6) и $K_{0.15}Na_{0.025}Ba_{0.99}Bi^{+4.36}O_{3.26}$ (образец 10), для которых $\Sigma(K,Na,Ba):Bi = 0.97, 1.05$ и 1.17 соответственно.

Доля бария в синтезированных оксидах увеличивается с возрастанием его концентрации в шихте (рис. 3). Увеличение количества бария в продуктах синтеза наглядно демонстрирует их усредненный состав. С увеличением концентрации бария на картинах рентгеновской дифракции наблюдается уширение линий псевдокубической фазы (образцы 11, 12, рис. 2, 6, 7), что свидетельствует о присутствии в образцах нескольких структурных фаз с близкими параметрами ячеек. Подобное наблюдалось на образцах системы $K-Ba-Bi-O$ [9–11], в которых изоструктурные фазы установлены по данным элементного анализа и по картинам электронной дифракции в просвечивающем электронном микроскопе. В продуктах реакции отсутствовали сверхпроводящие оксиды **A** (табл. 1) с параметром псевдокубических ячеек $a = 4.282-4.290 \text{ \AA}$ [10, 11].

Образцы 4–6 (табл. 2) по соотношению $Ba-Bi$ можно формально отнести к несверхпроводящим оксидам **B** (табл. 1). Отдельные образцы оксидов $(K, Na)_x Ba_m Bi_{m+n} O_y$ по соотношению $Ba:Bi = 0.66$ (4), 0.63 и 0.65 (5) (табл. 2) не насыщены по калию. Оксиды **C** появляются в образце 6, полученном из шихты с соотношением $Ba:Bi = 0.80$. Таким образом, оксиды **B** и **C** – основные продукты синтеза в образцах 4–6 (табл. 2) – термодинамически наиболее стабильны в условиях синтеза. Вероятно, именно эти оксиды находятся в богатых висмутом образцах 1 и 2 (табл. 2) и дают основные рефлексии на картинах рентгеновской дифракции (рис. 2, 1, 2).

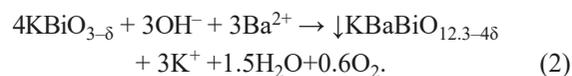
Фазы, обнаруженные в образцах 9–11 (табл. 2), представляют собой допированные натрием оксиды **C** и **D** гомологического ряда $(K, Na, Ba)_{m+n} Bi_m O_y$. В образце 12 присутствуют оксиды $K-Na-Ba-Bi-O$, обогащенные $Bi(V)$ до значения $\bar{Bi} = 4.59$, с минимальным количеством щелочных металлов; их псевдокубическая ячейка имеет максимальный объем, обусловленный, вероятно, высокой концентрацией бария в катионной подрешетке.

Наиболее обогащенный барием состав ($Ba:Bi = 1.86$), обнаруженный в образце 12, близок к окси-

дам гомологического ряда $Ba_{m+n} Bi_m O_y$, с соотношением $Ba:Bi = 17:9$ и $2:1$ [7]. Фаза ($Ba:Bi = 17:9$) в чистом виде не выделена. Оксид ($Ba:Bi = 2:1$), синтезированный керамическим способом, характеризуется существенно большим объемом ячейки ($a = 4.389 \text{ \AA}$, $V = 84.52 \text{ \AA}^3$) по сравнению с оксидом, включающим щелочные металлы и присутствующим в образце 12 (табл. 2). На этом основании обнаруженные в образце 12 оксиды ($Ba:Bi = 1.57-1.81$) не могут быть фазами $Ba_{m+n} Bi_m O_y$. Образец 12 и оксид ($Ba:Bi = 2:1$) различаются и по содержанию кислорода ($\bar{Bi} = 4.59$ и 4.78 [7] соответственно).

По всей вероятности, оксиды (образцы 9–12, табл. 2) являются производными матричных оксидов гомологического ряда $Ba_{m+n} Bi_m O_y$ ($Ba:Bi = 5:4, 4:3, 3:2, 9:5, 17:9$ и $2:1$). Если последняя фаза характеризуется высокой долей $Bi(V)$ и существует на воздухе при температуре ниже $\sim 700^\circ C$, то все остальные фазы формируются в области ликвидус–солидус фазовой диаграммы $Ba-Bi-O$ и обогащены $Bi(III)$ [7]. Усредненный состав однофазных образцов 5 и 6 (табл. 2) показывает, что по соотношению $\Sigma(K, Na, Ba):Bi$ они близки к матричному оксиду ($Ba:Bi = 1:1$) [39]. Возможно, что только в условиях низкотемпературного окислительного синтеза создаются условия для формирования фаз, включающих щелочные металлы и обогащенных $Bi(V)$. Такие условия аналогичны воздействию высокого давления кислорода ($P_{O_2} > 101 \text{ кПа}$).

Взаимодействие $KBiO_{3-\delta}$ с ионами Ba^{2+} в растворе KOH с образованием несверхпроводящего оксида гомологического ряда $K_n Ba_m Bi_{m+n} O_y$ [9] ($n = 1, m = 3$) может быть описан уравнением (2).



Эта реакция протекает в щелочной среде и, вероятно, по гетерогенному механизму. Формально, в этой окислительно-восстановительной реакции $Bi(V)$ частично восстанавливается до $Bi(III)$, о чем свидетельствует снижение средней степени окисления \bar{Bi} , а ионы OH^- окисляются до кислорода. Попытка синтеза оксидов $K-Ba-Bi-O$ в отсутствие щелочи при взаимодействии $KBiO_{3-\delta}$ с водным раствором $BaCl_2$ не привела к успеху [29].

$Bi(V)$ в продуктах синтеза в системе $KBiO_{3-\delta}-Ba^{2+}-OH^- - H_2O$. Источником $Bi(V)$, а значит и

кислорода в оксидах, синтезированных в системе $\text{KBiO}_{3-\delta}\text{-Ba}^{2+}\text{-OH-H}_2\text{O}$, служит исходный окислитель $\text{KBiO}_{3-\delta}$ [28, 29]. Присутствие Bi(V) в структуре $\text{KBiO}_{3-\delta}$ убедительно доказано методами рентгеновской дифракции [31–33] и спектроскопии рентгеновского поглощения [34].

Однофазные образцы оксидов $(\text{K,Na,Ba})_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$, согласно данным химического анализа, характеризуются средней степенью окисления висмута $\bar{\text{Bi}} = 4.36\text{--}4.39$ (табл. 2). Участие в синтезе атмосферного кислорода как окислителя при низкой температуре мало вероятно. Как показано ранее [27], кислород воздуха не способен окислить Bi(III) до Bi(V) в системе $\text{KOH-Ba(OH)}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. В полученных нами фазах единственный окислитель – Bi(V) , что подтверждается положительными тестами с солями низковалентных ионов переходных металлов Mn(II) , Cr(III) , Ce(III) в кислой среде, а с солями Cu(II) – в присутствии ионов-комплексобразователей в щелочной среде [35]. Продукты окисления – Mn(VII) , Cr(VI) , Ce(IV) и комплексы Cu(III) . Все полученные образцы окисляют органические красители (метиловый красный, торон, хромазуrol S) и ароматические амины (основание Арнольда) [36]. Тесты на пероксидный диоксиген с солями V(V) и Ti(IV) отрицательны. Полученные оксиды устойчивы к гидролизу в кипящем растворе щелочи и в воде при 20°C , как и электрохимически выращенные сверхпроводящие кристаллы $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ [37].

О натрия в оксидах системы K-Ba-Bi-O . В приведенной выше классификации оксидов бария–висмута(III,V)–калия (табл. 1) отсутствуют фазы $(\text{K,Ba})_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$, для которых $(m+n):m = 1.00\text{--}1.06$. Оксиды $(\text{K,Na,Ba})_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$, включающие натрий, присутствуют в образцах 4–6 (табл. 2). Возможно, натрий играет стабилизирующую роль формирующихся структур.

Источником натрия в синтезированных образцах служит используемый KOH . Согласно данным ЛРСА, количество натрия в среднем в 5–20 раз меньше количества калия в образцах 4–6, 9–11, и их количества соизмеримы в образце 12 (табл. 2). Наблюдается слабо выраженная тенденция к увеличению доли натрия в образцах с увеличением соотношения Ba:Bi (рис. 4). Максимальная доля натрия не превышает 1.75 at% от суммы всех катионов (образец 12, табл. 2). Суммарная концентрация щелочных металлов и бария в получен-

ных оксидах пропорциональна концентрации бария в шихте (рис. 3). По данным ЛРСА (табл. 2), в суммарной концентрации доминирует барий.

Ранее неконтролируемая примесь натрия была обнаружена в образцах, полученных в системе $\text{KOH-Ba(OH)}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Br}_2\text{-H}_2\text{O}$ [26], и в сверхпроводящих кристаллах $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ ($0.25 < x < 0.55$) [23]. Количество натрия в последних уменьшается с возрастанием температуры. Вопрос о влиянии натрия на сверхпроводящие свойства оксидов K-Ba-Bi-O окончательно не выяснен. В условиях гидротермального синтеза сверхпроводящих оксидов $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ [$T_c = 22$ ($x = 0.35$), 14 ($x = 0.5$), и 8 К ($x = 0.55$)] при 180°C из смеси $\text{Ba(NO}_3)_2$, $\text{Bi(NO}_3)_3$ и NaBiO_3 в 10–15 М. растворе KOH присутствие натрия в шихте не привело к исчезновению сверхпроводимости [38]. Оксиды $\text{BaBi}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{O}_3$ и $\text{Ba}_{0.85}\text{K}_{0.15}\text{Bi}_{0.83}\text{Na}_{0.17}\text{O}_3$, полученные в гидротермальных условиях без добавления $\text{Bi(NO}_3)_3$, не обладают сверхпроводящими свойствами. Эти составы обогащены барием и кислородом ($\text{Ba:Bi} = 1.33$ и 1.02 , $\bar{\text{Bi}} = 5.00$ и 4.80). Не обладают сверхпроводимостью кристаллы $\text{Ba}_{3.12}\text{K}_{0.66}\text{Bi}_{3.37}\text{Na}_{0.63}\text{O}_{12}$ ($\text{Ba:Bi} = 0.93$, $\bar{\text{Bi}} = 4.89$), выращенные с применением электролиза при 180°C [39]. Вместе с тем, сообщается о гидротермальном синтезе при 220°C нового сверхпроводящего оксида $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.45}\text{Ba}_3\text{Bi}_4\text{O}_{12}$ ($T_c = 27$ К, $\text{Ba:Bi} = 0.75$, $\bar{\text{Bi}} = 4.33$). Таким образом, присутствие натрия не приводит к исчезновению сверхпроводящих свойств, а их появление зависит от соотношения Ba-Bi и от величины $\bar{\text{Bi}}$.

Позиции натрия в структурах новых оксидов предстоит выяснить. Поскольку ионный радиус натрия (0.98 \AA) меньше, чем соответствующие радиусы K^+ (1.33 \AA), Ba^{2+} (1.43 \AA) и Bi^{3+} (1.16 \AA), каждый из этих катионов (за исключением Bi^{5+} с радиусом 0.74 \AA) может быть замещен натрием. Возможно, позиции натрия и калия в решетке $\text{Ba}_{3.12}\text{K}_{0.66}\text{Bi}_{3.37}\text{Na}_{0.63}\text{O}_{12}$ смешанные [39]. В структуре $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.45}\text{Ba}_3\text{Bi}_4\text{O}_{12}$ позиции натрия и висмута при октаэдрическом окружении кислородом считаются совместными. Поскольку не исключено, что полученные нами оксиды как производные матричных оксидов $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y\text{-Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$ [7] наследуют их структуру, можно предполагать, что решетка новых оксидов будет полностью катионно-упорядоченной. Такую структуру имеют сверхпроводящие оксиды $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ [41].

Таблица 3. Влияние окислительно-восстановительных свойств щелочного расплава (раствора) на фазовый состав оксидов, образующихся в системе К–Ва–Ві–О в конденсированном состоянии

Система	Условия синтеза	Основной продукт	Примесь	Примечание
KOH–BaO ₂ –H ₂ O–Bi ₂ O ₃ [11, 13]	250 и 300°C	Оксиды A и B	Bi ₂ O ₃	Оптимальное время 2–5 ч Соотношение оксидов A и B зависит от состава шихты и времени отжига
	400°C	Оксиды A и B	Оксиды D и K _{m+n} Bi _m O _y	Количество примесных фаз увеличивается во времени
KOH–Ba(OH) ₂ –H ₂ O–Bi ₂ O ₃ [11, 12]	Электролиз при 250°C	K _{m+n} Bi _m O _y и оксиды D	Оксиды A	Доля оксидов A возрастает во времени и с увеличением c _{Ba}
	Электролиз при 300°C	Оксиды A–D	Оксиды A	Соотношение оксидов зависит от концентрации бария в отсутствие конденсированного осадка Bi ₂ O ₃
	Электролиз при 300°C	Оксиды A	Оксиды C	Соотношение оксидов зависит от концентрации бария при наличии осадка Bi ₂ O ₃
	400°C	Оксиды D		Длительный отжиг (≥24 ч)
KOH–Ba _m Bi _{m+n} O _y –H ₂ O [13]	250°C	Bi ₂ O ₃	K _x Ba _m Bi _{m+n} O _y	Количество оксидов D уменьшается во времени
	Электролиз при 250°C	Оксиды A, C и D		
KOH–BaO ₂ –KI–H ₂ O–Bi ₂ O ₃ [42]	250°C	Оксиды A , легированные иодом	KBi ₆ O ₉ I Bi ₅ O ₇ I	
	Электролиз при 250°C	Оксиды A , легированные иодом		
KOH–BaO ₂ –I ₂ –H ₂ O–Bi ₂ O ₃ [42]	250°C	KBi ₆ O ₉ I	Оксиды A , легированные иодом, Bi ₅ O ₇ I	
KOH–Ba _m Bi _{m+n} O _y –Br ₂ –H ₂ O [27]	~140°C	Оксиды B и C ^a	KBiO _{3-δ} в образцах, синтезированных в атмосфере Ar	Состав оксидов определяется составом исходного Ba _m Bi _{m+n} O _y
KOH–BaO ₂ –Br ₂ –H ₂ O [26]	~140°C	Оксиды К–Ва–Ві–О, a = 4.275–4.277 Å	KBiO _{3-δ} и Bi ₂ O ₃	
KOH–Ba(OH) ₂ –Br ₂ –H ₂ O–Bi ₂ O ₃ [26]	~140°C	Оксиды C и D ^a	KBiO _{3-δ} в оксидах (Ba:Bi = 0.5–0.8), BaCO ₃ (Ba:Bi = 1.6–2.0)	
KOH–KBiO _{3-δ} –Ba(NO ₃) ₂ –H ₂ O (наши данные)	~140°C	Оксиды A–D ^a	KBiO _{3-δ} в оксидах (Ba:Bi = 0.5–0.67), BaCO ₃ (Ba:Bi = 1.0–1.6)	

^a Оксиды **A–D** соответствуют по составу гомологическим рядам: M_xBa_mBi_{m+n}O_y, M_nBa_mBi_{m+n}O_y, (M,Ba)_{m+n}Bi_mO_y (M = K, Na) – и включают натрий.

О влиянии окислительно-восстановительных свойств расплава (раствора) на фазовый состав продуктов синтеза в системе К–Ва–Ві–О. Полученные ранее [9, 11–13, 26, 27, 42] и в настоящей работе результаты исследований фазообразования в системах, включающих растворы (расплавы) щелочей, различные соединения бария и висмута и дополнительно введенные окислители или восстановители, представлены в табл. 3. Оксиды получены низкотемпературными методами, в которых взаимодействие исходных компонентов происходит при 140–400°C.

Представленные в табл. 3 данные позволяют сделать выводы о влиянии окислительно-восстановительных свойств расплава (раствора) на фазовый состав оксидов, образующихся в системе К–Ва–Ві–О, и показывают, что проводить корреляцию между количеством Ві(V) в продукте синтеза в зависимости от окислительно-восстановительных свойств компонентов системы не корректно, поскольку продукты синтеза многофазны и представляют собой смеси различных оксидов, включающих Ві(V). В каждой системе вводимый компонент, проявляющий окислительные или восстановительные свойства (а иногда и те и другие), изменяет состав раствора(расплава), в котором создаются условия для формирования фаз, характеризующихся своим валентным состоянием висмута (средней степенью окисления \bar{V}) и долей кислорода. Таким образом, влияние окислительно-восстановительных свойств среды на валентное состояние висмута в синтезируемых фазах опосредовано. Независимо от метода синтеза (табл. 3) получающийся оксид практически всегда содержит примесные фазы.

Полученные в настоящей работе образцы оксидов по катионному составу сопоставлены с ранее синтезированными с применением брома в качестве окислителя [26, 27] (рис. 4); условия синтеза оксидов К–Ва–Ві–О в системах с применением брома и $\text{KBiO}_{3-\delta}$ достаточно близки. Образцы, полученные в системе $\text{K}^+-\text{OH}^--\text{Ba}^{2+}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Br}_2-\text{H}_2\text{O}$, характеризуются соотношениями Ва:Ві = 0.88–1.04 с числом атомов калия в формуле, равным 0.14–0.22, и Ва:Ві = 1.24–1.69 – в отсутствие калия (рис. 4). По составу полученные оксиды бария–висмута(III,V)–калия–натрия относятся к несверхпроводящим оксидам С $[(\text{K}, \text{Na}, \text{Ba})_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y]$, у которых $\Sigma(\text{K}, \text{Na}, \text{Ba}):\text{Bi} =$

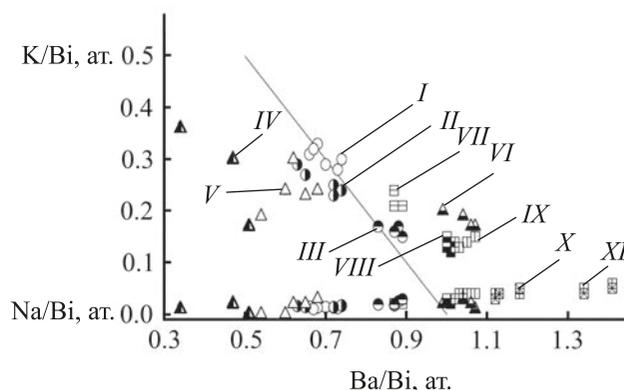


Рис. 4. Катионный состав оксидов (по данным ЛРСА), обнаруженных в образцах, синтезированных в системах $\text{K}^+-\text{OH}^--\text{KBiO}_{3-\delta}-\text{Ba}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{K}^+-\text{OH}^--\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y-\text{Br}_2-\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{K}^+-\text{OH}^--\text{Ba}^{2+}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Br}_2-\text{H}_2\text{O}$ (3). Условия синтеза представлены в табл. 2 и в работах [26, 27]. Линия соответствует составу сверхпроводящих оксидов А $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$. Система 1, Ва:Ві = 0.67 (I), 0.70 (II), 0.80 (III); система 2, Ва:Ві = 0.5 (IV), 0.67 (V), 1.0 (VI); система 3, Ва:Ві = 0.9 (VII), 1.0 (VIII), 1.2 (IX), К:Ві = 1.4 (X), Na:Ві = 1.4 (XI).

1.12–1.22. По данным ЛРСА, в образцах, полученных из шихты (Ва:Ві = 0.9–1.2) и из предварительно синтезированных оксидов бария–висмута [27], количество калия на порядок больше натрия (рис. 4).

Доля натрия в полученных образцах возрастает с увеличением соотношения Ва–Ві, и уже при Ва:Ві = 1.4–1.6 становится соизмеримой с количеством калия, что наблюдается и для полученных нами образцов оксидов.

Ни в одном из полученных образцов количество калия не соответствует стехиометрии формулы $\text{K}_x\text{Ba}_{1-x}\text{BiO}_3$, т. е. по предложенной выше классификации (табл. 1), полученные оксиды в первом приближении могут быть отнесены к не насыщенным по калию фазам $\text{K}_x\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$, допированным натрием. Вхождение ионов K^+ в молекулу оксида из раствора КОН затруднено из-за гидратной оболочки, которая отсутствует у ионов в расплаве КОН (радиусы безводного и гидратированного иона калия различаются в 4 раза) [26].

По соотношению Ва–Ві только образцы усредненного катионного состава $\text{K}_{0.24}\text{Na}_{0.01}\text{Ba}_{0.62}\text{Bi}^{+4.30}\text{O}_{2.90}$ и $\text{K}_{0.28}\text{Na}_{0.01}\text{Ba}_{0.44}\text{Bi}^{+4.22}\text{O}_{2.70}$, полученные обработкой бромом предварительно синтезированных оксидов (Ва:Ві = 2:3 и 1:2, табл. 3), близки к сверхпро-

водящим фазам в системе К–Ва–Ві–О. Однако окислением Br_2 нельзя получить фазы с оптимальной средней степенью окисления для сверхпроводящих фаз $\text{K}_n\text{Va}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$ ($\bar{\text{Vi}} = 4.35\text{--}4.56$ [9]). В полученных образцах количества Vi(V) и кислорода занижены, поскольку средняя степень окисления $\bar{\text{Vi}}$ составляет только 4.30 и 4.22 соответственно.

В системе $\text{KBiO}_{3-\delta}\text{--Ba}^{2+}\text{--OH}^-\text{--H}_2\text{O}$ получены оксиды, $\bar{\text{Vi}} = 4.36\text{--}4.59$, идеальны для сверхпроводимости. Однако, по данным измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости, эти образцы так же, как и синтезированные с применением брома, не обладают сверхпроводящими свойствами. Полученные нами образцы обогащены кислородом за счет входящих в их состав фаз $\text{Va}_{m+n}\text{Vi}_m\text{O}_y$, обогащенных барием. Обогащение фаз $\text{Va}_{m+n}\text{Vi}_m\text{O}_y$ барием одновременно ведет и к увеличению концентрации Vi(V) и к повышению средней степени окисления висмута [7].

Для возникновения сверхпроводимости в оксидах К–Ва–Ві–О необходимо выполнение следующих условий: (1) средняя степень окисления $\bar{\text{Vi}} = 4.35\text{--}4.56$ [9]); (2) концентрация бария должна соответствовать соотношению $\text{Va}:\text{Vi} = 0.36\text{--}0.71$ (табл. 1); (3) концентрация калия должна соответствовать соотношению $\text{K}:\text{Vi} = 0.29\text{--}0.64$, что соответствует формуле $\text{K}_x\text{Va}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$. При выполнении условий (1)–(3) псевдокубический параметр перовскитовой ячейки составит $a = 4.282\text{--}4.290$ Å. Выявлению критической роли кислорода в возникновении сверхпроводимости посвящена работа [14]. Условия (1) и (2) достаточно критичны в отличие от условия (3): образцы, включающие фазы $\text{K}_x\text{Va}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$ с недостатком калия ($x < n$), оказываются сверхпроводящими [9, 12, 13].

Предлагаемый метод низкотемпературного синтеза оксидов в системе $\text{KBiO}_{3-\delta}\text{--Ba}^{2+}\text{--OH}^-\text{--H}_2\text{O}$ прост в технологическом исполнении и не требует работы с агрессивными веществами. Взаимодействие $\text{KBiO}_{3-\delta}$ с ионами Ba^{2+} протекает в кипящем растворе без создания гидротермальных условий.

Несмотря на оптимальные условия низкотемпературного синтеза, протекающего при механическом перемешивании раствора, вместо образования однородного продукта, по данным ЛРСА, возникают неоднородные по катионному составу образцы (табл. 2), что обусловлено способностью полученных оксидов к образованию в услови-

ях синтеза различных фаз гомологических рядов $\text{M}_x\text{Va}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$, $\text{M}_n\text{Va}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$ и $(\text{M,Va})_{m+n}\text{Vi}_m\text{O}_y$, где $\text{M} = \text{K}$ и Na . Неоднородность оксидов не зависит от метода синтеза и морфологией образца (керамика [10], кристаллы [9, 12, 13], мелкодисперсный порошок [11]).

Механизм взаимодействия $\text{KBiO}_{3-\delta}$ с ионами Ba^{2+} в щелочном растворе при кажущейся гетерогенной природе ($\text{KBiO}_{3-\delta}$ твердый, ионы Ba^{2+} и OH^- в водном растворе) достаточно сложен и требует специального исследования. Главный вопрос, как структура пирохлора $\text{KBiO}_{3-\delta}$ переходит в перовскит? Сам по себе этот оксид под высоким давлением кислорода превращается в сверхпроводящий перовскит с параметрами $a = 4.2264(3)$ Å и $T_c = 8.2$ К [43]. Очевидно, что при синтезе оксидов К–Ва–Ві–О формирующиеся фазы не строятся на основе пирохлора, так как обнаружены составы с низкой концентрацией калия. Не исключено, что в присутствии ионов Ba^{2+} происходит диссоциация $\text{KBiO}_{3-\delta}$ на ионы калия и висмутат-анионы за счет связывания последних в образующийся оксид К–Ва–Ві–О, имеющий более отрицательное значение стандартного изобарно-изотермического потенциала ΔG° , чем $\text{KBiO}_{3-\delta}$.

Полученные нами оксиды К–Ва–Ві–О могут найти применение как катализаторы, обладающие сильными окислительными свойствами, и, возможно, как фотокатализаторы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества – $\text{KBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ч, ТУ 6-09-02-88-84), $\text{Va(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Va(NO}_3)_2$ и KOH (ХЧ). Последний использован в виде насыщенного при комнатной температуре водного ~10 М. раствора.

Оксиды К–Ва–Ві–О. В 20 мл ~10 М. раствора KOH , нагретого во фторопластовом стакане, при перемешивании добавляли ~1.5 г смеси $\text{KBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с $\text{Va(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Va(NO}_3)_2$ заданного состава. Полученную смесь кипятили 1–60 мин. После охлаждения образовавшийся черный осадок отмывали водой от щелочи, затем этанолом и отфильтровывали на стеклянном фильтре. В отдельных экспериментах использовали Vi_2O_3 и $\text{Vi(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ОСЧ 13-3). Для химических тестов растворы солей и органических реагентов готовили аналогично [35, 36].

$\text{KBiO}_{3-\delta}$ получен по известным методикам с использованием в качестве окислителя брома (ХЧ) [28]

и хлора [29]. Максимально окисленный продукт реакции удалось получить только при окислении $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ хлором, который получен при действии KMnO_4 на конц. HCl (ХЧ). Охлажденный до 0°C раствор KOH насыщали хлором и получали гипохлорит, в который вводили раствор $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{K}:\text{Bi} = 30:1$). Реакционную смесь кипятили 1.5 ч. Карминово-красный осадок многократно отмывали дистиллированной водой. Полученное соединение существенно отличалось по цвету от коммерческих препаратов $\text{KBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, имеющих различные оттенки желто-коричневого и темно-коричневого цвета.

В синтезированных образцах оксидов методом иодометрического титрования [44] определяли $\text{Bi}(\text{V})$. Для определения общего количества висмута образцы растворяли при нагревании в 1 М. HNO_3 в присутствии аскорбиновой кислоты (ХЧ) и титровали полученный раствор натриевой солью этилендиаминотетрауксусной кислоты (ХЧ). Индикатор – метилтимоловый синий. Стандартизацию титранта проводили по раствору, приготовленному растворением точной навески металлического висмута (ОСЧ) в HNO_3 .

Средняя степень окисления висмута $\bar{\text{Bi}}$ рассчитана по данным иодометрического и комплексонометрического титрования. Относительная ошибка в определении $\bar{\text{Bi}}$ не превышала ± 0.03 . Общее количество висмута в образцах $\text{KBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KBiO}_3 \cdot \delta$ использовано при расчете исходных навесок с заданной стехиометрией Ba/Bi . Катионный состав образцов оксидов определяли методом ЛРСА на установке ЖХА-5. С этой целью порошки прессовали в таблетки и их поверхность тщательно полировали. Относительные ошибки в определении элементов: для бария и висмута соответственно 1 и 3%, для калия 1–2 % при его доле в образце 4% и менее 1% при его доле 6–10 %, для натрия – 15–30% при его доле в образце 0.1–0.5 %. Картины рентгеновской дифракции получены при комнатной температуре на установке Siemens D-500 с излучением $\text{CuK}_{\alpha 1}$ и монохроматором. Расчет параметров ячеек с погрешностью $\pm 0.002 \text{ \AA}$ проведен методом профильного анализа.

БЛГОДАРНОСТЬ

Автор выражает глубокую признательность О.Ф. Шахлевич (Институт физики твердого тела РАН) за участие в выполнении рентгенофазового анализа.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках госзадания Института физики твердого тела РАН (№ 0032-2018-0005).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mattheis L.F., Gyorgy E.M., Johnson D.W. // Phys. Rev. (B). 1988. Vol. 37. P. 3745. doi 10.1103/PhysRevB.37.3745
2. Cava R.J., Batlogg B., Krajewski J.J., Farrow R., Rupp L.W. Jr., White A.E., Short K., Peck W.F., Komertani T. // Nature. 1988. Vol. 332. P. 814. doi 10.1038/332814a0
3. 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
4. Norton M.L. // Mater. Res. Bull. 1989. Vol. 24. N 11. P. 1391. doi 10.1016/0025-5408(89)90145-1
5. Cava R.J., Siegrist T., Peck W.F., Krajewski J.J., Batlogg B., Rosamilia J. // Phys. Rev. (B). 1991. Vol. 44. P. 9746. doi 10.1103/PhysRevB.44.9746
6. Клинкова Л.А. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1993. Т. 6. № 4. С. 855.
7. 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.
8. Nikolaichik V.I., Amelinckx S., Klinkova L.A., Barkovskii N.V., Lebedev O.I., Van Tendeloo G. // J. Solid State Chem. 2002. Vol. 163. N 1. P. 44. doi 10.1006/jssc.2001.9362
9. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. // ЖНХ. 2001. Т. 46. № 5. С. 715; Klinkova L.A., Nikolaichik V.I., Barkovskii N.V., Fedotov V.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2001. Vol. 46. N 5. P. 628.
10. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. // ЖНХ. 2001. Т. 46. № 10. С. 1589; Klinkova L.A., Nikolaichik V.I., Barkovskii N.V., Fedotov V.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2001. Vol. 46. N 10. P. 1437.
11. 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. N 10. P. 1448.
12. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. // ЖНХ. 2002. Т. 47. № 6. С. 853; Klinkova L.A., Nikolaichik V.I., Barkovskii N.V., Fedo-

- тов V.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. Vol. 47. N 6. P. 757.
13. Клинкова Л.А., Николаичик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. // ЖНХ. 2004. Т. 49. № 4. С. 549; Klinkova L.A., Nikolaichik V.I., Barkovskii N.V., Fedotov V.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. Vol. 49. N 4. P. 493.
 14. Клинкова Л.А., Николаичик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. // ЖНХ. 2005. Т. 50. № 5. С. 729; Klinkova L.A., Nikolaichik V.I., Barkovskii N.V., Fedotov V.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2005. Vol. 50. N 5. P. 659.
 15. Клинкова Л.А., Николаичик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. // ЖНХ. 2000. Т. 45. № 10. С. 1605; Klinkova L.A., Nikolaichik V.I., Barkovskii N.V., Fedotov V.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. Vol. 45. N 10. P. 1467.
 16. Hinks D.G., Mitchell A.W., Zheng Y., Richards D.R., Dabrowski B. // Appl. Phys. Lett. 1989. Vol. 54. N 16. P. 1585. doi 10.1063/1.101388
 17. Aurivillius B. // Ark. Kemi. Mineral. Geol. (A). 1943. Bd 16. N 17. S. 1.
 18. Fleming R.M., Marsh P., Cava R.J., Krajewski J.J. // Phys. Rev. (B). 1988. Vol. 38. N 10. P. 7026. doi 10.1103/PhysRevB.38.7026
 19. Weller M.T., Grasmeyer J.R., Lanchester P.C., de Groot J., Rapson G.P., Hannon A.C. // Physica (C). 1988. Vol. 156. N 2. P. 265. doi 10.1016/0921-4534(88)90820-9
 20. Hinks D.G., Dabrowski B., Jorgensen J.D., Mitchell A.W., Richards D.R., Pei S., Shi D. // Nature. 1988. Vol. 333. P. 836. doi 10.1038/333836a0
 21. 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
 22. Kwei G.H., Goldstone J.A., Lawson A.C., Thompson J.D., Williams A. // Phys. Rev. (B). 1989. Vol. 39. N 10. P. 7378. doi 10.1103/PhysRevB.39.7378
 23. Shiryayev S.V., Zhigunov D.I., Barilo S.N., Pushkarev A.V., Researcher S., Researcher J., Zakharov A.A., Igolkina L. // Proc. ICMAS'93 / Ed. A. Niku-Lari. Paris, 1993. P. 137.
 24. Von Lux H., Kuhn R., Niedermaier T. // Z. anorg. allg. Chem. 1959. Bd 298. H. 5–6. S. 285. doi 10.1002/zaac.19592980508
 25. Zhao L.Z., Yin B., Zhang J.B., Li J.W., Xu C.Y. // Physica (C). 1997. Vol. 282–287. P. 1311. doi 10.1016/S0921-4534(97)00721-1
 26. Барковский Н.В., Клинкова Л.А., Зверьков С.А. // ЖНХ. 1995. Т. 40. № 11. С. 1788; Barkovskii N.V., Klinkova L.A., Zver'kov S.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 1995. Vol. 44. N 11. P. 1721.
 27. Барковский Н.В., Федотов В.К. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1995. Т. 8. № 3. С. 510.
 28. Trehoux J., Abraham F., Thomas D. // Mat. Res. Bull. 1982. Vol. 17. N 10. P. 1235. doi 10.1016/0025-5408(82)90158-1
 29. Von Sholder R., H.Stobbe // Z. anorg. allg. Chem. 1941. Bd 247. H. 4. S. 392. doi 10.1002/zaac.19412470404
 30. Kumada N., Kinomura N., Woodward P.M., Sleight A.W. // J. Solid State Chem. 1995. Vol. 116. N 2. P.281. doi 10.1006/jssc.1995.1214
 31. Jansen M. // Z. Naturforsch. 1977. Bd 32b. H. 11. S. 1340.
 32. Kodialam S., Korthius V.C., Hoffmann R.-D., Sleight A.W. // Mat. Res. Bull. 1992. Vol. 27. P. 1379. doi 10.1016/0025-5408(92)90002-H
 33. Nguyen T.N., Giaquinta D.M., Davis W.M., Loye H.C.Z. // Chem. Mater. 1993. Vol. 5. N 9. P. 1273. doi 10.1021/cm00033a015
 34. Salem-Sugui S., Alp E.E., Mini S.M., Ramanathan M., Campuzano J.C., Jennings G., Faiz M., Pei S., Dabrowski B., Zheng Y., Richards D.R., Hinks D.G. // Phys. Rev. (B). 1991. Vol. 43. N 7. P. 5511. doi 10.1103/PhysRevB.43.5511
 35. Барковский Н.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 8. С. 16. doi 10.26896/1028-6861-2019-85-8-16-28
 36. Барковский Н.В. // ЖАХ. 2015. Т. 70. № 11. С. 1171; Barkovskii N.V. // Russ. J. Analyt. Chem. 2015. Vol. 70. N 11. P. 1346. doi 10.1134/S1061934815090048
 37. Барковский Н.В. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 8. С. 1244; Barkovskii N.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 8. P. 1787. doi 10.1134/S1070363216080028
 38. Zhang G., Li G., Huang F., Liao F., Li K., Wang Y., Lin J. // J. Alloys Compd. 2011. Vol. 509. N 41. P. 9804. doi 10.1016/j.jallcom.2011.08.031
 39. Chaillout C., Durr J., Escribe-Filippini C., Fournier T., Marcus J., Marezio M. // J. Solid State Chem. 1991. Vol. 93. N 1. P. 63. doi 10.1016/0022-4596(91)90274-L
 40. Rubel M.H.K., Miura A., Takei T., Kumada N., Ali M.M., Nagao M., Watauchi S., Tanaka I., Oka K., Azuma M., Magome E., Moriyoshi C., Kuroiwa Y., Islam A.K.M.A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. Vol. 53. N 14. P. 3599. doi 10.1002/anie.201400607
 41. Клинкова Л.А., Учиды М., Матсуи Y., Николаичик В.И., Барковский Н.В. // Phys. Rev. (B). 2003. Vol. 67. 140501. doi 10.1103/PhysRevB.67.140501
 42. Клинкова Л.А., Николаичик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. // ЖНХ. 2004. Т. 49. № 7. С.1192; Klinkova L.A., Nikolaichik V.I., Barkovskii N.V., Fedotov V.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. Vol. 49. N 7. P. 1094.
 43. Khasanova N.R., Yamamoto A., Tajima S., Wu X.-J., Tanabe K. // Physica (C). 1998. Vol. 305. N 3–4. P.275. doi 10.1016/S0921-4534(98)00340-2
 44. Барковский Н.В. // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 2. С. 167. doi 10.1134/S0044460X1902001X; Barkovskii N.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 2. P. 173. doi 10.1134/S1070363219020014

Low-Temperature Synthesis of K–Ba–Bi–O Oxides in KOH Solution

N. V. Barkovskii*

Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

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

Received April 15, 2020; revised April 27, 2020; accepted May 6, 2020

The reaction of $\text{KBiO}_{3-\delta}$ with Ba^{2+} ions at a Ba:Bi ratio of 0.5–1.6 (at.) in a 10 M. KOH solution under reflux ($\sim 140^\circ\text{C}$) furnished oxides, which composition and structure were studied by X-ray phase, local X-ray spectral and chemical analysis. In the $\text{KBiO}_{3-\delta}\text{--Ba}^{2+}\text{--OH}^-\text{--H}_2\text{O}$ system for 1 h, pseudocubic ($a = 4.271\text{--}4.285 \text{ \AA}$) perovskite-like phases of barium–bismuth(III,V)–potassium oxides with an insignificant impurity of sodium were formed. They are characterized by an average oxidation state of bismuth $\bar{\text{Bi}} = 4.36\text{--}4.59$. Barium content in the resulting oxides increases with an increase in its concentration in the charge. According to the Ba–Bi ratio, the resulting phases can be classified as non-superconducting oxides of homologous series $\text{M}_x\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ ($x < n$), $\text{M}_x\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$, and $(\text{M}, \text{Ba})_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$ ($m = 1, 2, \dots$; $n = 0, 1, 2, \dots$), $\text{M} = \text{K}, \text{Na}$.

Keywords: oxides K–Ba–Bi–O, low-temperature synthesis, KOH solution, pyrochlore $\text{KBiO}_{3-\delta}$, valence state, X-ray diffraction patterns, chemical analysis