

РОЛЬ КИСЛОРОДА В ФОРМИРОВАНИИ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ ($m = 1-9; n = 0-3, 5, 7, 9$)

© 2021 г. Н. В. Барковский*

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

Поступило в Редакцию 18 сентября 2020 г.

После доработки 12 октября 2020 г.

Принято к печати 17 октября 2020 г.

Методами рентгенофазового и химического анализа исследовано влияние условий синтеза на фазовый состав и валентное состояние висмута в перовскитоподобных оксидах гомологического ряда $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ ($m = 1-9; n = 0-3, 5, 7, 9$). Оксиды, полученные при $p(\text{O}_2) = 1$ кПа, практически не содержат Bi(V) , характеризуются средней степенью окисления висмута $\bar{\text{Bi}} = 3.00-3.01$ и термодинамически устойчивы от области кристаллизации до 20°C . При охлаждении ниже линии солидуса происходит окисление оксидов $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ и возрастание степени окисления ($\bar{\text{Bi}} > 3.06$). Конечные продукты окисления при $\sim 700-20^\circ\text{C}$ – оксиды BaBiO_3 и $\text{Ba}_4\text{Bi}_1^{+3.00}\text{O}_{23.5}$. Перовскитоподобные оксиды $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ со средней степенью окисления висмута $\bar{\text{Bi}} > 3.06$ не обнаружены. Индивидуальные оксиды этого ряда со значительным количеством Bi(V) или только Bi(V) не могут быть получены при $p(\text{O}_2) = 21-100$ кПа.

Ключевые слова: гомологические ряды, перовскитоподобные оксиды Ba–Bi–O, валентное состояние, картины рентгеновской дифракции, химический анализ

DOI: 10.31857/S0044460X21010170

Исследования системы Ba–Bi–O имеют более чем полувековую историю. Первый оксид этой системы $\text{Ba}(\text{BiO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ синтезирован при кипячении NaBiO_3 с 15%-ным раствором BaCl_2 [1]. В полученном оксиде, по данным иодометрического титрования, весь висмут имеет степень окисления +5. Однако индивидуальность полученного соединения не подтверждена рентгенографически.

Методом порошковой рентгеновской дифракции обнаружен твердый раствор $\text{Ba}_{2x}\text{Bi}_{2(1-x)}\text{O}_{3-x}$ с перовскитоподобной структурой ($x = 0.22-0.50$, катионное соотношение Ba–Bi 0.28–1.0) [2]. В образцах, полученных на воздухе или в атмосфере сухого азота при $850-1000^\circ\text{C}$, по данным иодометрического титрования, практически нет висмута со степенью окисления +5. При последующем низкотемпературном отжиге при 550°C в кислородсодержащей атмосфере образцы изменяли красный

цвет на черный, и доля ионов Bi^{5+} доходила до 34% от общего количества висмута. Таким образом, в исследованных твердых растворах висмут находится в «смешанно-валентном» состоянии Bi(III) и Bi(V) . Для количественной характеристики валентного состояния висмута в таких образцах используют среднюю степень окисления висмута ($\bar{\text{Bi}}$). В полученных образцах [2] максимальное значение $\bar{\text{Bi}} = 3.68$.

При отжиге смеси оксидов бария и висмута в соотношении $[\text{Ba}]:[\text{Bi}] = 1:2$ в атмосфере кислорода при 1000°C с последующим медленным охлаждением получен оксид, в котором, по данным волюмометрического определения активного кислорода, средняя степень окисления висмута $\bar{\text{Bi}} = 3.46$ [3]. Рентгенографические данные оксида не приведены. Для впервые синтезированного оксида BaBiO_3 на основании данных химическо-

Параметры и объемы элементарных ячеек перовскитоподобных оксидов гомологического ряда $Va_mBi_{m+n}O_y$

Состав фазы $Va_mBi_{m+n}O_y$			Параметры (± 0.002) ячейки, Å			$V, \text{Å}^3$
m	n	[Ba]:[Bi]	a	b	c	
6	1	6:7	4.374	4.402	4.514	86.91
4	1	4:5	4.365	4.385	4.520	86.52
3	1	3:4	4.362	4.382	4.511	86.22
2	1	2:3	4.361	4.375	4.502	85.90
3	2	3:5	4.353	4.367	4.503	85.60
6	5	6:11	4.362	4.364	4.486	85.39
1	1	1:2	4.353	4.358	4.495	85.27
1	5	4:9	4.367	4.390	4.405	84.45
2	3	2:5	4.352	4.359	4.401	83.49
4	7	4:11	4.352	4.359	4.400	83.49
1	2	1:3	4.374			83.68
4	9	4:13	4.370			83.45

го анализа рассчитано значение $\bar{V}_i = 4.04$, позже уточненное (4.00) [4–6]. Методами рентгеновской дифракции и нейтронной дифракции показано [7], что перовскитовая ячейка этого оксида удвоена ($Va_2Bi^{3+}Bi^{5+}O_6$) и в ней ионы висмута Bi^{3+} и Bi^{5+} в эквимольном соотношении занимают два набора неэквивалентных позиций.

С использованием методов визуального политермического, рентгенофазового, дифференциально-термического, термогравиметрического, локального рентгеноспектрального, химического, элементного анализа и электронной дифракции в просвечивающем электронном микроскопе в обогащенной висмутом системе $Va-Bi-O$ доказано отсутствие твердых растворов замещения $Va_{2x}Bi_{2(1-x)}O_{3-x}$ [8, 9]. В этой области существуют два гомологических ряда оксидов – $Va_mBi_{m+n}O_y$ ($m = 1-9$; $n = 0-3, 5, 7, 9$) с перовскитоподобной и $Va_2Bi_{8+n}O_y$ ($n = 0, 1, 2, 4, 6, 8$ и 10) с ромбоэдрической структурой [10]. Все обнаруженные оксиды бария–висмута характеризуются упорядоченной по барию и висмуту перовскитоподобной или ромбоэдрической структурой, что подтверждается наличием индивидуальной сверхструктуры (метод электронной дифракции) и картинами высокого разрешения в просвечивающем электронном микроскопе [8–10].

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния условий синтеза на фазовый состав и валентное состояние висмута в перовскитоподобных оксидах гомологического ряда $Va_mBi_{m+n}O_y$. Поиск оптимальных условий синтеза оксидов бария–висмута проведен исходя из обла-

стей их термической устойчивости на схемах фазовых равновесий системы $Va-Bi-O$, построенных ранее [8]. Для исследования фазообразования оксидов образцы отжигали при различных парциальных давлениях кислорода (1–101 кПа) в широких интервалах температуры и времени. Фазовый состав закаленных в жидком азоте образцов контролировали по картинам рентгеновской дифракции. Полученные образцы тестировали разработанными методами [11, 12] на наличие или отсутствие $Bi(V)$. При положительных результатах методом иодометрического титрования определяли количество $Bi(V)$ и рассчитывали среднюю степень окисления висмута \bar{V}_i .

Все оксиды $Va_mBi_{m+n}O_y$ кристаллизуются в ячейке перовскита. На рис. 1 представлены картины рентгеновской дифракции, демонстрирующие главную особенность оксидов гомологического ряда $Va_mBi_{m+n}O_y$ – их изоструктурность. Близкие параметры ячеек (см. таблицу) и наложение рефлексов затрудняют их идентификацию по картинам рентгеновской дифракции, но индивидуальные картины электронной дифракции [8, 9] позволяют справиться с этой проблемой. Элементарная ячейка оксидов $Va_mBi_{m+n}O_y$ – ромбическая (рис. 1) за исключением фаз с соотношением $[Ba]:[Bi] = 1:3$ и $4:13$ с кубической ячейкой.

Параметры a и b мало зависят от катионного состава фаз $Va_mBi_{m+n}O_y$. Объемы ячеек [8] с увеличением доли висмута в оксиде $Va_mBi_{m+n}O_y$ имеют тенденцию к уменьшению (рис. 2) по причине уменьшения параметра c , что особенно заметно на обогащенных висмутом оксидах ($[Ba]:[Bi] = 4:11-$

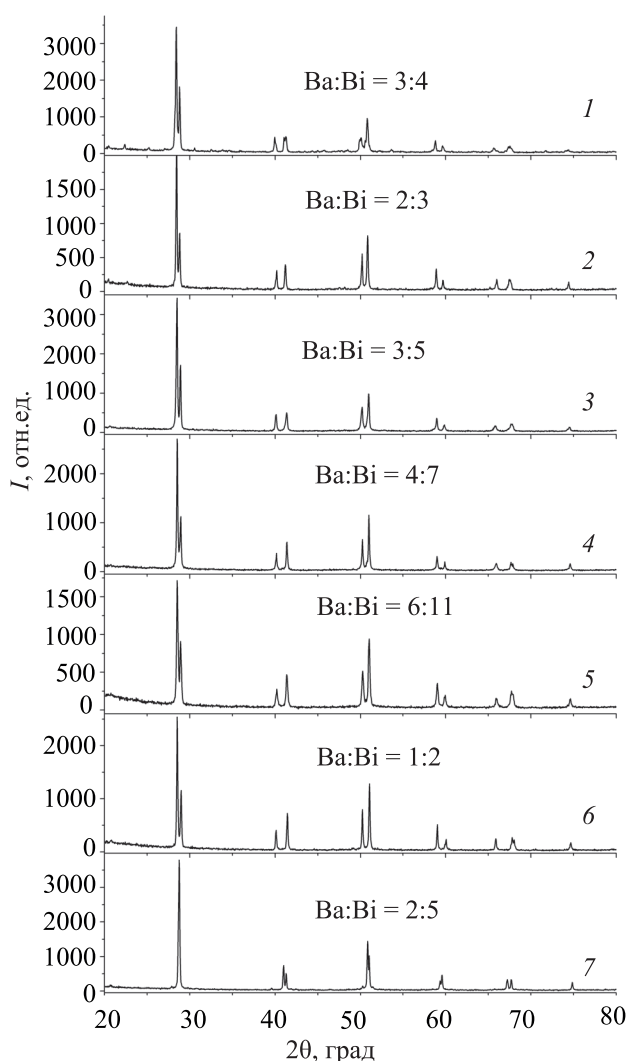


Рис. 1. Картины рентгеновской дифракции изоструктурных перовскитоподобных оксидов гомологического ряда $Ba_mBi_{m+n}O_y$: $m = 3, n = 1$ (1); $m = 2, n = 1$ (2); $m = 3, n = 2$ (3); $m = 4, n = 3$ (4); $m = 6, n = 5$ (5); $m = 1, n = 1$ (6); $m = 2, n = 3$ (7). Оксиды получены при $p(O_2) = 1$ кПа методом твердофазного синтеза последовательным отжигом стехиометрических смесей $Ba(NO_3)_2$ и Bi_2O_3 , начиная от 600°C и окончательно при 880 (1–4), 780 (5, 6) и 750°C (7).

4:9). Минимальный объем ромбической ячейки найден для фазы оксидов $Ba_mBi_{m+n}O_y$ с соотношением $[Ba]:[Bi] = 2:5$ ($V = 83.49 \text{ \AA}^3$) (рис. 1, 7). В этой фазе степень ромбического искажения уменьшена по сравнению с остальными членами ряда, для которых значения объемов находятся в интервале $V = 84.45$ ($[Ba]:[Bi] = 4:9$) – 86.91 \AA^3 ($[Ba]:[Bi] = 6:7$).

В области ликвидус–солидус при $p(O_2) = 1$ кПа формируются 16 фаз оксида $Ba_mBi_{m+n}O_y$ с соотношениями $[Ba]:[Bi] = 6:7, 4:5, 7:9, 3:4$ (рис. 1, 1), $5:7,$

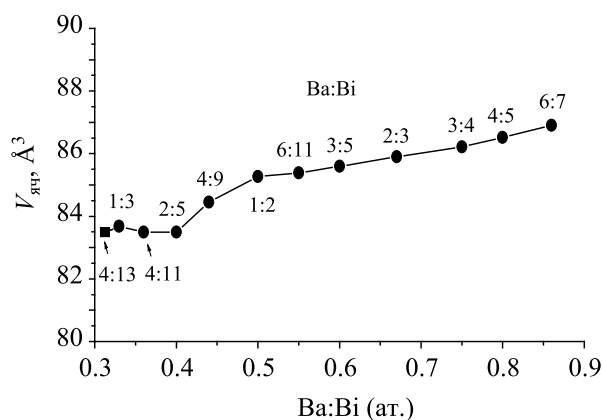


Рис. 2. Зависимость объема элементарной ячейки оксидов гомологического ряда $Ba_mBi_{m+n}O_y$ от соотношения $[Ba]:[Bi]$, по данным настоящей работы и работы [8]. Все оксиды, за исключением оксида с соотношением $[Ba]:[Bi] = 4:13$ (■), получены при $p(O_2) = 1$ кПа.

$2:3$ (2), $5:8, 3:5$ (3), $4:7$ (4), $6:11$ (5), $1:2$ (6), $4:9, 2:5$ (7), $3:8, 4:11$ и $1:3$ [8]. Согласно данным иодометрического титрования, за исключением оксидов с соотношениями $[Ba]:[Bi] = 6:7$ и $4:5$ ($\bar{Bi} = 3.01$), во всех остальных оксидах $Ba_mBi_{m+n}O_y$, синтезированных при $p(O_2) = 1$ кПа, отсутствует $Bi(V)$ ($\bar{Bi} = 3.00–3.01$). Это подтверждается химическими тест-методами [11, 12]: образцы оксидов $Ba_mBi_{m+n}O_y$ с $\bar{Bi} = 3.00$ не окисляют $Mn(II)$ в $Mn(VII)$, $Ce(III)$ в $Ce(IV)$, а из органических реагентов – метиловый красный, дифениламин, основание Арнольда. Следовательно, фазы $Ba_mBi_{m+n}O_y$ представляют собой оксиды бария–висмута(III) со стехиометрическим количеством кислорода.

Если при $p(O_2) = 1$ кПа наиболее обогащенные висмутом фазы оксидов $Ba_mBi_{m+n}O_y$ с соотношениями $[Ba]:[Bi] = 3:8, 4:11$ и $1:3$ формируются в области ликвидус–солидус, то на воздухе [$p(O_2) = 21$ кПа] эти оксиды и близкая по соотношению к $[Ba]:[Bi] = 1:3$ фаза $[Ba]:[Bi] = 4:13$ обнаружена в субсолидусной области [8]. Эта фаза имеет широкую по температуре область термической устойчивости ($20–710^\circ\text{C}$). Завершает ряд оксидов $Ba_mBi_{m+n}O_y$, формирующихся на воздухе в области ликвидус–солидус, фаза с соотношением $[Ba]:[Bi] = 2:5$.

Таким образом, перовскитоподобные оксиды гомологического ряда $Ba_mBi_{m+n}O_y$ ($m = 1–9; n = 0–3, 5, 7, 9$) формируются преимущественно в области ликвидус–солидус [8]. Независимо от парциального давления кислорода [$p(O_2) = 1$ и 21 кПа] образцы,

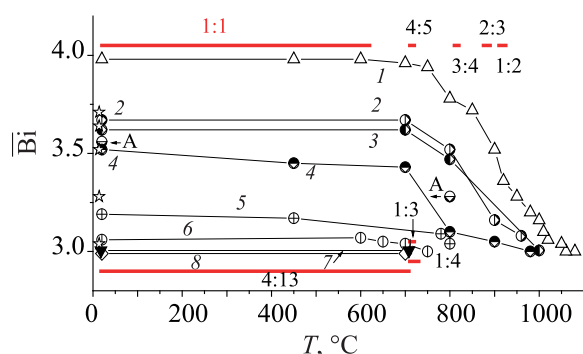


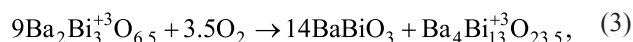
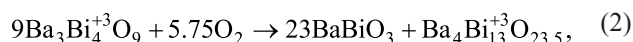
Рис. 3. Зависимость средней степени окисления висмута \bar{Bi} от температуры закалки T образцов оксидов бария-висмута с соотношениями $[Ba]:[Bi] = 1:1$ (1), 4:5 (2), 3:4 (3), 2:3 (4), 1:2 (5), 1:3 (6), 4:13 (7), 1:4 (8). Образцы, за исключением 6–8, расплавлены на воздухе, медленно охлаждены до температуры T и закалены в жидком азоте. Прямые линии – области термической устойчивости фаз оксидов $Va_mBi_{m+n}O_y$, аналогичного состава. Звездочкой отмечены значения \bar{Bi} , рассчитанные для двухфазных смесей ($[Ba]:[Bi] = 1:1$ –4:13).

закаленные от линии ликвидуса, обеднены кислородом и не содержат $Bi(V)$. Можно утверждать, что в оксидах $Va_mBi_{m+n}O_y$ находится незначительное количество $Bi(V)$ или он отсутствует.

Область термической устойчивости оксидов $Va_mBi_{m+n}O_y$ зависит от парциального давления кислорода [8]. Фазы оксидов $Va_mBi_{m+n}O_y$, полученные при $p(O_2) = 1$ кПа, термодинамически устойчивы в интервале температур от области кристаллизации до 20°C. Охлаждение расплава Va – Bi – O в пределах области кристаллизации на воздухе сопровождается незначительным поглощением кислорода при изменении значений $\bar{Bi} = 3.00$ –3.06 без разложения сформировавшихся в расплаве фаз оксидов $Va_mBi_{m+n}O_y$. Область термической устойчивости последних, как правило, составляет 10–20°C [8]. Как отмечалось выше, фазы с более широкими диапазонами термической устойчивости формируются на воздухе в субсолидусной области.

Фазы оксидов $Va_mBi_{m+n}O_y$, сформировавшиеся в расплаве, при охлаждении на воздухе ниже линии солидуса окисляются, о чем свидетельствует возрастание значений \bar{Bi} . Продукты окисления – кислорододефицитные фазы оксидов гомологического ряда $Va_{2n}Bi_{n+1}^{3+}Bi_{n-1}^{5+}O_{6n-1}$ ($n = 1, 2, \dots$): $VaBiO_{2.55}$, $VaBiO_{2.83}$, $VaBiO_{2.88}$, полностью окисленный $VaBiO_3$ [13, 14] и фаза того же ряда оксидов $Va_mBi_{m+n}O_y$, обогащенная висмутом. В субсолидусной обла-

сти при охлаждении образцов до 20°C происходят окислительно-восстановительные реакции (1)–(5).



В интервале температур 20–710°C образуются продукты окисления $VaBiO_3$ и $Va_4Bi_{13}^{+3.00}O_{23.5}$. Поскольку оксиды $Va_mBi_{m+n}O_y$ легко окисляются на воздухе, достоверную информацию о фазовом составе исследуемых образцов можно получить только закалкой в жидком азоте. Закаленные на воздухе образцы всегда окислены и включают примесные продукты окисления.

На рис. 3 показан характер изменения $\bar{Bi} = f(T)$ для образцов оксидов с соотношениями $[Ba]:[Bi] = 1:1$ (1), 4:5 (2), 3:4 (3), 2:3 (4), 1:2 (5), 1:3 (6), 4:13 (7) и 1:4 (8) при их охлаждении на воздухе. Для каждой фазы такого же номинального состава показаны области их термической устойчивости. Образцы оксидов с соотношениями $[Ba]:[Bi] = 4:5$ –1:3 (2–6) при температуре ниже области их термической устойчивости являются двухфазными [8]. Образцы интенсивно поглощают кислород при 750–900°C (4:5), 500–800°C (3:4), 700–800°C (2:3), о чем свидетельствует возрастание значений \bar{Bi} . В отличие от обогащенных барием образцов оксидов с соотношениями $[Ba]:[Bi] = 1:1$ –2:3 (1–4), образец с соотношением $[Ba]:[Bi] = 1:2$ (рис. 3, 5) поглощает незначительное количество кислорода: в охлажденном до 20°C образце $\bar{Bi} = 3.19$. С увеличением доли висмута в образцах способность к поглощению кислорода значительно снижается. Оксид с соотношением $[Ba]:[Bi] = 1:3$ практически не поглощает кислорода ($\bar{Bi} = 3.06$ при 20°C), а оксиды с соотношениями $[Ba]:[Bi] = 4:13$ и 1:4 не поглощают кислород вообще (рис. 3, 7, 8). Фаза оксида ($[Ba]:[Bi] = 1:3$) при $p(O_2) = 21$ кПа – продукт твердофазных превращений – существует в узком температурном интервале температур (710–720°C). Обнаруженный в образце шихтового оксида ($[Ba]:[Bi] = 1:3$) при температуре ниже 700°C сверхстехиометричный кислород обусловлен присутствием оксида $VaBiO_3$, образовавшегося при разложении фазы оксида с соотношениями $[Ba]:[Bi] = 1:3$ в соответствии с уравнением (5).

Поглощение кислорода обогащенными висмутом образцами оксидов Ва–Ві–О обусловлено окислением кислорододефицитных фаз $\text{BaBiO}_{2.55} \rightarrow \text{BaBiO}_{2.83} \rightarrow \text{BaBiO}_{2.88} \rightarrow \text{BaBiO}_3$ – продуктов разложения оксидов $\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$. В двухфазных образцах шихтового состава оксидов с соотношениями $[\text{Ba}]:[\text{Bi}] = 4:5, 3:4, 2:3, 1:2$ и $1:3$ количество кислорододефицитных фаз $\text{Ba}_{2n}\text{Vi}_{n+1}^{3+}\text{Vi}_{n-1}^{5+}\text{O}_{6n-1}$ уменьшается с обогащением фаз висмутом. Доля поглощенного кислорода уменьшается в этом же направлении, о чем свидетельствует снижение значений $\bar{\text{Vi}}$ (рис. 3). В образцах, полученных из расплава, как правило, средняя степень окисления висмута $\bar{\text{Vi}}$ занижена по сравнению с керамическими образцами (точки с пометкой «А» на рис. 3), что объясняется более высокой плотностью первых и образованием корки расплава на поверхности, препятствующей диффузии кислорода вглубь образца.

Разложение и окисление оксидов $\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$ с участием кислорододефицитных фаз $\text{BaBiO}_{2.55}, \text{BaBiO}_{2.83}, \text{BaBiO}_{2.88}$ и образованием конечного продукта окисления BaBiO_3 описываются суммарными реакциями (1–5). Например, фаза оксида с соотношением $[\text{Ba}]:[\text{Bi}] = 2:3$ формируется из расплава путем протекания последовательных жидкофазных превращений с участием $\text{BaBiO}_{2.55}$ (1000–1015°C) и оксидов с соотношениями $[\text{Ba}]:[\text{Bi}] = 7:8$ (990–1000°C), $6:7$ (980–990°C), $9:11$ (965–980°C), $4:5$ (945–965°C), $7:9$ (925–945°C), $3:4$ (910–925°C), $5:7$ (890–910°C) [8]. Фаза оксида с соотношением $[\text{Ba}]:[\text{Bi}] = 2:3$ существует в интервале температур 875–890°C. Ниже 875°C фазовые превращения протекают без участия жидкой фазы. Оксид с соотношением $[\text{Ba}]:[\text{Bi}] = 2:3$ окисляется до BaBiO_{3-x} и обогащенных висмутом фаз оксидов $\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$ с соотношениями $[\text{Ba}]:[\text{Bi}] = 5:8$ (860–875°C), $7:5$ (835–860°C), $4:7$ (825–835°C), $6:11$ (820–835°C), $1:2$ (810–920°C), $4:9$ (795–810°C), $2:5$ (780–795°C), $3:8$ (755–780°C), $4:11$ (720–755°C), $1:3$ (710–720°C) и $4:13$ (20–710°C). Состав соседствующей с оксидом $\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$ кислорододефицитной фазы $\text{Ba}_{2n}\text{Vi}_{n+1}^{3+}\text{Vi}_{n-1}^{5+}\text{O}_{6n-1}$ в интервале температур 650–875°C требует уточнения. Поскольку оксид BaBiO_3 начинает терять кислород при ~650–700°C [14], в образцах, закаленных при 650–875°C, должны присутствовать кислорододефицитные фазы $\text{BaBiO}_{2.97}$ ($n = 15$), $\text{BaBiO}_{2.95}$ ($n = 10$), $\text{BaBiO}_{2.93}$ ($n = 7$), $\text{BaBiO}_{2.92}$ ($n = 6$), $\text{BaBiO}_{2.90}$ ($n = 5$) [13].

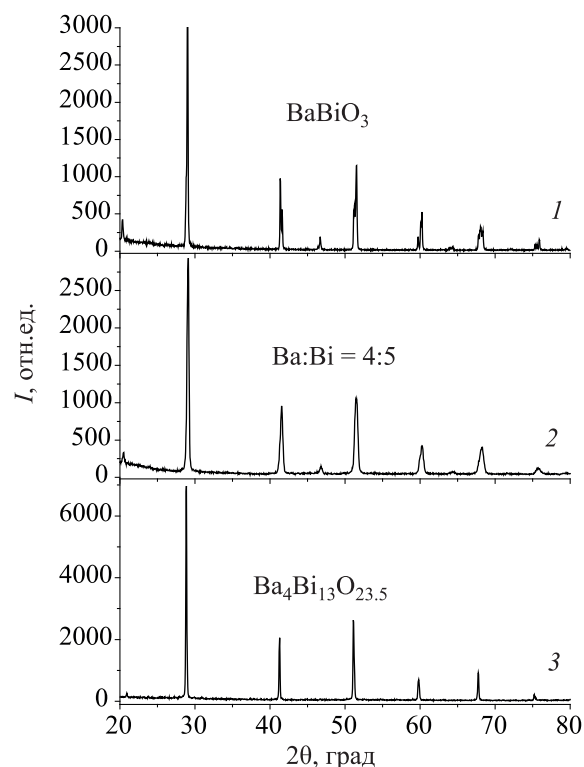


Рис. 4. Рентгеновская дифракция граничных оксидов – моноклинного BaBiO_3 (1) и кубического $\text{Ba}_4\text{Bi}_{13}^{+3.00}\text{O}_{23.5}$ (3), образующих протяженную по составу (50–76.5 мол% $\text{ViO}_{1.5}$) и по температуре (20–710°C) двухфазную область при $p(\text{O}_2) = 21$ кПа [8], а также двухфазного образца шихтового состава (2) с соотношением $[\text{Ba}]:[\text{Bi}] = 4:5$, полученного на воздухе медленным охлаждением расплава от 1030 до 20°C.

Рентгенографически идентифицировать граничные фазы в двухфазных областях достаточно сложно [15], поскольку рефлексы BaBiO_3 (или кислорододефицитной фазы) и оксида $\text{Ba}_4\text{Bi}_{13}^{+3.00}\text{O}_{23.5}$ накладываются, но благодаря разным картинам электронной дифракции могут быть обнаружены [8, 9]. Картины рентгеновской дифракции, представленные на рис. 4, – яркое тому подтверждение. Медленное (2 град/ч) охлаждение расплавленного шихтового образца оксида $\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$ ($[\text{Ba}]:[\text{Bi}] = 4:5$) до 20°C приводит к образованию двухфазной мелкодоменной смеси. По данным рентгеновской дифракции, этот образец оксида является псевдокубическим (рис. 4, 2).

Результаты настоящей работы позволяют объяснить имеющиеся в литературе немногочисленные данные о валентном состоянии висмута в оксидах $\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$, синтезированных в атмосфере кислорода. Рассчитанные из экспериментальных

данных [2] значения \bar{V}_i , равные 3.42, 3.62 и 3.68 соответственно для образцов оксидов с соотношениями $[\text{Ba}]:[\text{Bi}] = 2:3, 3:4$ и $4:5$, отожженных при 550°C , не являются характеристикой индивидуальных фаз. В условиях синтеза при $p(\text{O}_2) = 101$ кПа и $T = 550^\circ\text{C}$ эти значения \bar{V}_i характерны для двухфазной смеси, состоящей из BaBiO_3 и оксида с соотношением $[\text{Ba}]:[\text{Bi}] = 4:11$ ($\bar{V}_i = 3.00$) [8]. Расчет средней степени окисления висмута для трех шихтовых образцов с соотношениями $[\text{Ba}]:[\text{Bi}] = 2:3, 3:4$ и $4:5$ дает значения $\bar{V}_i = 3.47, 3.61$ и 3.69 соответственно, хорошо согласующиеся (кроме первого) с экспериментально полученными [2]. Доли кислорода и Bi(V) только в одном из образцов $\text{Ba}_{2x}\text{Bi}_{2(1-x)}\text{O}_{3-x}$ ($x = 0.262$, $[\text{Ba}]:[\text{Bi}] = 4:11$) аномально завышены ($\bar{V}_i = 3.16$). Такая средняя степень окисления висмута характеризует двухфазные смеси, обогащенные барием, близкие по катионному составу к оксидам с соотношениями $[\text{Ba}]:[\text{Bi}] = 4:9$ и $1:2$.

Данные настоящей работы подтверждают, что в области ликвидуса образцы оксидов системы Ba-Bi-O обеднены кислородом, что хорошо согласуется с полученными ранее результатами [2]. Для четырех образцов $\text{Ba}_{2x}\text{Bi}_{2(1-x)}\text{O}_{3-x}$ [$x = 0.262, [\text{Ba}]:[\text{Bi}] = 4:11; 0.363 (4:7), 0.389 (\sim 5:8), 0.406 (2:3)$] степени окисления $\bar{V}_i = 3.01-3.02$. В образцах оксидов, синтезированных на воздухе или в атмосфере сухого азота при $850-1000^\circ\text{C}$ [2], находятся упорядоченные по катионам оксиды $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ [8]. Низкотемпературный (550°C) окислительный отжиг таких образцов приводит к спинодальному распаду оксидов $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ с образованием мелкодоменной смеси псевдокубических фаз (по данным рентгеновской дифракции [8, 16]).

Как показано выше, фаза с соотношением $[\text{Ba}]:[\text{Bi}] = 1:2$ существует в субсолидусной области только при $p(\text{O}_2) = 1$ кПа (рис. 1, б) и не содержит Bi(V) ($\bar{V}_i = 3.00$) в отличие от двухфазной смеси с соотношениями $[\text{Ba}]:[\text{Bi}] = 1:1$ и $4:11$ такого же валового состава, полученной при $p(\text{O}_2) = 101$ кПа, для которой значение $\bar{V}_i = 3.46$ [23% Bi(V)] [3]. Оксид $\text{Ba}(\text{Bi}^{5+}\text{O}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [1] не может присутствовать на схемах фазовых соотношений при $p(\text{O}_2) = 1-101$ кПа, поскольку независимо от парциального давления кислорода в обогащенной висмутом области системы Ba-Bi-O формируются фазы, практически не содержащие Bi(V) . По всей вероятности, эта фаза может быть обнаружена при

$p(\text{O}_2) \gg 101$ кПа. Как показано ниже, высокое давление кислорода не гарантирует значительного повышения доли Bi(V) .

Предпринята попытка получения сверхпроводящего «электрондопированного» оксида $(\text{Ba}_{0.6}\text{Bi}_{0.4})\text{BiO}_{2.92}$ при высоком давлении кислорода [17] с катионными соотношениями $[\text{Ba}]:[\text{Bi}] = 0.59:1.41, 0.43, 3:7$. Доля кислорода (y), по данным иодометрического титрования, составила 2.92, $\bar{V}_i = 3.30$ [15% Bi(V)], несмотря на достаточно высокое давление кислорода при окончательном отжиге [6×10^7 Па (600 атм), 400°C]. Полученный оксид не проявляет сверхпроводящих свойств, кристаллизуется в кубической структуре перовскита (параметр не приведен). По всей вероятности, как и в работе [2], получена мелкодоменная смесь псевдокубических оксидов $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$, по данным рентгеновской дифракции.

Таким образом, в индивидуальных перовскитоподобных оксидах $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ отсутствует висмут со средней степенью окисления $\bar{V}_i > 3.06$. Доля кислорода в оксидах $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$, обусловленная величиной $\bar{V}_i = 3.00-3.06$, может считаться критической. В отличие от оксидов $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ [8] низкотемпературных фаз, обогащенных кислородом и Bi(V) , не обнаружено. Большинство оксидов $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ стехиометричны по кислороду и представляют собой оксиды бария-висмута(III). Описанные в литературе образцы номинальных составов, соответствующих оксидам $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$, со средней степенью окисления $\bar{V}_i > 3.06$ представляют собой двухфазные смеси, состоящие из BaBiO_3 и кислорододефицитных фаз гомологического ряда $\text{Ba}_{2n}\text{Bi}_{n+1}^{3+}\text{Bi}_{n-1}^{5+}\text{O}_{6n-1}$ ($n = 1, 2, \dots$): $\text{BaBiO}_{2.55}$, $\text{BaBiO}_{2.83}$, $\text{BaBiO}_{2.88}$ [13, 14] – и соседней фазы того же ряда оксидов $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$, обогащенной висмутом. При $p(\text{O}_2) = 21-100$ кПа индивидуальные оксиды $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$, содержащие в значительном количестве Bi(V) или только Bi(V) , не могут быть получены. Вероятно, оксиды $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ имеют незначительную область гомогенности по кислороду, обусловленную смешанно-валентным состоянием висмута в пределах средней степени окисления $\bar{V}_i = 3.00-3.06$. Кислород незначительно растворяется в расплаве Ba-Bi-O , полученном в кислородсодержащей атмосфере, поскольку при кристаллизации закалкой можно получить оксиды с низкой долей Bi(V) ($\bar{V}_i = 3.02-3.06$). Фазы оксидов $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ со средней степенью окисления

$\bar{V}i = 3.00\text{--}3.01$ формируются в атмосфере аргона, $p(O_2) = 1$ кПа, и существуют в интервале температур от области кристаллизации до комнатной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Однофазные образцы оксидов $Va_m Vb_{m+n} O_y$ синтезированы в атмосфере аргона, $p(O_2) = 1$ кПа, при последовательных отжигах шихты, состоящей из $Va(NO_3)_2$ (ХЧ) и оксида Vb_2O_3 (ОСЧ. 13-3), начиная от 600°C . Образец оксида с соотношением $[Va]:[Vb] = 4:13$ получен при $p(O_2) = 21$ кПа. Закаленные образцы оксидов гомогенизировали измельчением и прессованием после каждого отжига с шагом 100 град по 24 ч. Температура окончательного отжига при твердофазном синтезе была ниже температуры плавления образца, определенной визуально, на $\approx 100\text{--}150^\circ\text{C}$. В ряде экспериментов образцы расплавляли при $p(O_2) = 1$ и 21 кПа и медленно ($2\text{--}20$ град/ч) охлаждали до заданной температуры. Полная характеристика синтезированных оксидов $Va_m Vb_{m+n} O_y$, включая картины электронной дифракции в просвечивающем электронном микроскопе, представлены в работах [8, 9].

В синтезированных образцах методом иодометрического титрования [15] определяли среднюю степень окисления висмута $\bar{V}i$.

Картины рентгеновской дифракции снимали при комнатной температуре на установке Siemens D-500 с излучением $CuK_{\alpha 1}$ и монохроматором. Параметры ячеек с погрешностью ± 0.002 Å рассчитывали методом профильного анализа.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает глубокую признательность О.Ф. Шахлевич (Институт физики твердого тела РАН), принявшей 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. Von Sholder R., H. Stobbe // Z. anorg. allg. Chem. 1941. Bd 247. H. 4. S. 392. doi 10.1002/zaac.19412470404
2. Aurivillius B. // Ark. Kemi. Mineral. Geol. (A). 1943. Bd 16. N 17. P. 1.
3. Von Sholder R., Ganter K.-W. // Z. anorg. allg. Chem. 1963. Bd 19. H. 5–6. S. 375. doi 10.1002/zaac.19633190518
4. Nakamura T., Kose S., Sata T. // J. Phys. Soc. Jap. 1971. Vol. 31. P. 1284. doi 10.1143/JPSJ.31.1284
5. Takahashi T., Esaka T., Iwahara H. // J. Solid State Chem. 1976. Vol. 16. P. 317. doi 10.1016/0022-4596(76)90047-5
6. Скориков В.М., Шевчук А.В., Неляпина Н.И. // ЖНХ. 1988. Т. 33. № 10. С. 2467.
7. Cox D.E., Sleight A.W. // Acta Crystallogr. (B). 1979. Vol. 35. N 1. P. 1. doi 10.1107/S0567740879002417
8. Клинова 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.
9. 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
10. Клинова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. // ЖНХ. 2006. Т. 51. № 7. С. 1201; Klinkova L.A., Nikolaichik V.I., Barkovskii N.V., Fedotov V.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. Vol. 51. N 7. P. 1122. doi 10.1134/S0036023606070175
11. Барковский Н.В. // Зав. лаб. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 8. С. 16. doi 10.26896/1028-6861-2019-85-8-16-28
12. 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
13. Клинова 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.
14. 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
15. 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
16. Клинова Л.А., Барковский Н.В., Филатова М.В., Шевченко С.А. // Сверхпроводимость. Физика, химия, техника. 1992. Т. 5. № 9. С. 1691.
17. 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

Role of Oxygen in the Formation of Perovskite-Like Oxides of Homologous Series $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ ($m = 1-9$; $n = 0-3, 5, 7, 9$)

N. V. Barkovskii*

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

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

Received September 18, 2020; revised October 12, 2020; accepted October 17, 2020

The effect of synthesis conditions on the phase composition and valence state of bismuth in perovskite-like oxides of $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ ($m = 1-9$; $n = 0-3, 5, 7, 9$) homologous series was studied by X-ray diffraction and chemical analyses. The oxides synthesized at $p(\text{O}_2) = 1$ kPa almost do not contain Bi(V), are characterized by an average oxidation number of bismuth $\bar{\text{Bi}} = 3.00-3.01$, and, consequently, are stoichiometric in oxygen content. These phases are thermodynamically stable from the crystallization region to 20°C . Under cooling below the solidus line, $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ oxides are oxidized, as shown by an increase of $\bar{\text{Bi}} > 3.06$. The final oxidation products at $\approx 700-20^\circ\text{C}$ are BaBiO_3 and $\text{Ba}_4\text{Bi}_1^{+3.00}\text{O}_{23.5}$ oxides. Perovskite-like $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ oxides with an average oxidation number $\bar{\text{Bi}} > 3.06$ were not been found. At $p(\text{O}_2) = 21-100$ kPa, one cannot obtain individual oxides of this series which contain a significant amount of Bi(V) or Bi(V) only.

Keywords: homologous series, Ba–Bi–O perovskite-like oxides, valence state, X-ray diffraction patterns, chemical analysis