

УДК 543.062

РОЛЬ КИСЛОРОДА В ПРОЦЕССАХ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ С УЧАСТИЕМ ОКСИДОВ ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА $\text{Ba}_m + n\text{Bi}_m\text{O}_y$ ($m = 1-10; n = 0-5, 7-9, 11, 13, 17$)

© 2022 г. Н. В. Барковский^а, *

^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН (ИФТТ РАН),
Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 21.01.2022 г.

После доработки 28.03.2022 г.

Принята к публикации 28.03.2022 г.

Обсуждается роль кислорода в процессах синтеза и фазообразования перовскитоподобных оксидов гомологического ряда $\text{Ba}_m + n\text{Bi}_m\text{O}_y$ ($m = 1-10; n = 0-5, 7-9, 11, 13, 17$). Методами рентгенофазового и химического анализа установлено, что оксиды $\text{Ba}_m + n\text{Bi}_m\text{O}_y$ формируются на воздухе с участием окислителя (кислорода) через начальную стадию образования обогащенных Bi (V) фаз. На этой стадии синтеза образцы состава $\text{Ba} : \text{Bi} 17 : 9-5 : 4$ двухфазны и состоят из оксидов $\text{Ba}_2\text{Bi}^{+4.78}\text{O}_{4.39}$ и BaBiO_3 . При повышении температуры в образцах происходят сначала твердофазные превращения в оксиды $\text{Ba} : \text{Bi} 9 : 4, 5 : 2, 21 : 8$, а в области ликвидус–солидус – жидкофазные превращения с восстановлением $\text{Bi} (\text{V}) \rightarrow \text{Bi} (\text{III})$ и потерей кислорода с участием кислорододефицитных фаз. При охлаждении обедненного кислородом ($\bar{\text{Bi}} = 3.00-3.06$) расплава $\text{Ba}-\text{Bi}-\text{O}$ происходит поглощение кислорода, о чем свидетельствует рост средней степени окисления висмута $\bar{\text{Bi}}$ с понижением температуры отжига в связи с окислением $\text{Bi} (\text{III}) \rightarrow \text{Bi} (\text{V})$. Охлаждение образцов $\text{Ba} : \text{Bi} 25 : 8, 11 : 4, 21 : 8, 5 : 2, 9 : 4$ и $2 : 1$ до 20°C приводит к полному насыщению их кислородом, фазы $25 : 8, 11 : 4$ и $5 : 2$ могут быть получены практически полностью окисленными ($\bar{\text{Bi}} = 4.95-5.00$).

Ключевые слова: гомологический ряд, система $\text{Ba}-\text{Bi}-\text{O}$, валентное состояние, средняя степень окисления висмута, окислительно-восстановительные процессы.

DOI: 10.31857/S102809602212007X

ВВЕДЕНИЕ

Фазовые диаграммы являются основным инструментом химиков в выборе оптимальных технологических параметров для целенаправленного синтеза индивидуальных фаз. В настоящей работе для получения однофазных образцов оксидов бария–висмута использованы результаты исследований фазовых соотношений в системе $\text{Ba}-\text{Bi}-\text{O}$ [1–3], позволяющие дать физико-химическое обоснование выбранным оптимальным условиям синтеза. В [4–9] известные богатые барием оксиды состава $\text{Ba} : \text{Bi} 7 : 2, 3 : 1, 5 : 2, 2 : 1, 3 : 2, 4 : 3$ и $5 : 4$ получены в эмпирически подобранных условиях, которые не обоснованы с физико-химической точки зрения, т.е. не исследована кинетика взаимодействия исходных реагентов, не определены составы промежуточных продуктов, образующихся на различных этапах отжига, не выявлены области термической устойчивости,

характер плавления фаз. Не исследован и механизм формирования этих фаз.

Шольдером [4] в атмосфере кислорода в интервале температур $650-1000^\circ\text{C}$ впервые синтезированы образцы катионного состава $\text{Ba} : \text{Bi} 7 : 2, 3 : 1$ и $5 : 2$. Позже в этой системе методами рентгеновской дифракции и дифракции нейтронов [6–8] обнаружен перовскитоподобный твердый раствор $\text{Ba}_{1+x}\text{Bi}_{1-x}\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5, 3.00 \geq y \geq 2.75$). Наличие твердого раствора опровергнуто в [1]: методом электронной дифракции в просвечивающем электронном микроскопе установлено существование гомологического ряда оксидов $\text{Ba}_m + n\text{Bi}_m\text{O}_y$ ($m = 1-10; n = 0-5, 7-9, 11, 13, 17$). Члены этого ряда характеризуются упорядоченной по барию и висмуту структурой, что подтверждается наличием индивидуальной сверхструктуры [1]. Структуры оксидов $\text{Ba}_m + n\text{Bi}_m\text{O}_y$ слоистые вдоль выделенного направления [001] и образованы двояными плоскостями BaO , разделенными перовскитовы-

ми блоками, содержащими одинарные слои BaO и BiO.

Синтезу отдельных составов обогащенного барием твердого раствора $Ba_{1+x}Bi_{1-x}O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $3.00 \geq y \geq 2.75$) посвящены работы [5–9]. Описанные в литературе образцы $Ba_{1+x}Bi_{1-x}O_y$ были получены методом твердофазного синтеза, преимущественно из $BaCO_3$ и Bi_2O_3 , включающим длительные многостадийные (до шести–семи стадий [6]) отжига с гомогенизацией и измельчением. Предлагаемые схемы синтеза не подтверждены в ходе поэтапного контроля фазового состава (рентгенофазовый анализ), содержания кислорода (химический или гравиметрический анализ) и кинетических исследований процесса синтеза оксидов $Ba_{1+x}Bi_{1-x}O_y$. Условия синтеза фазы состава Ba : Bi 2 : 1 с различным типом катионного упорядочения – $Ba_2(Ba_{2/3}Bi_{1/3}^{3+})Bi^{5+}O_{5.67}$ [5], $Ba_3BaBi_2^{5+}O_9$ [7], $[Ba_{5/3}Bi_{1/3}^{3+}]BaBi^{5+}O_{5.67}$ [8], $Ba^{2+}[Ba_{1/3}^{2+}Bi_{1/6}^{5+}][Bi_{3/6}^{5+}]O_3$ [9] – эмпирически подобраны и отличаются, по данным разных авторов, температурой, временем отжига, количеством стадий, атмосферой отжига, режимом охлаждения и другими характеристиками. Вместе с тем образцы одного и того же состава, и структуры синтезированы в существенно различающихся условиях. Сложная схема твердофазного синтеза и использование на различных этапах режима медленного охлаждения образцов [6] не позволяло адекватно соотносить фазовый состав образцов с температурой их отжига. В ряде работ отсутствует информация о способах закалки образцов, что также не позволяет корректно соотносить наблюдаемые структуры с температурой синтеза. Таким образом, процедура многостадийного синтеза образцов $Ba_{1+x}Bi_{1-x}O_y$ в цитируемых работах не имеет физико-химического обоснования.

Анализ литературных данных показывает, что все синтезированные оксиды $Ba_{1+x}Bi_{1-x}O_y$ характеризуются средней степенью окисления висмута $\overline{Bi} = 4.00–5.00$. В исследованной области составов не обнаружены фазы, содержащие только Bi(III) или имеющие $\overline{Bi} = 3.00–4.00$. Не известны методы выращивания кристаллов богатых барием оксидов системы Ba–Bi–O. Не выяснена принципиальная возможность формирования фаз оксидов бария–висмута, содержащих только Bi(III), в присутствии большого количества электроположительного катиона щелочноземельного металла Ba^{2+} .

Основными технологическими параметрами синтеза оксидов Ba–Bi–O, строгое соблюдение которых обеспечивает получение однофазного продукта, являются 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, содержание кислорода, необходимое для конкретной фазы, который вносится с реагентами или из атмосферы синтеза.

Целью настоящей работы было определение оптимальных условий синтеза перовскитоподобных оксидов гомологического ряда $Ba_m + nBi_nO_y$ ($m = 1–10$; $n = 0–5, 7–9, 11, 13, 17$) с упорядоченной по катионам структурой и выявление роли кислорода в процессах фазообразования с их участием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксиды $Ba_m + nBi_nO_y$ получали керамическим способом в алундовых тиглях в горизонтальной трубчатой печи сопротивления, оснащенной прецизионным программным терморегулятором РИФ-101, используя в качестве исходных веществ BaO_2 (Acros Organics, 95 мас. % основного вещества) или $Ba(NO_3)_2$ (ХЧ) и Bi_2O_3 (ОСЧ 13-3). Для соблюдения катионной стехиометрии оксида, синтезируемого из BaO_2 , содержание бария определяли гравиметрическим методом (массовая форма $BaSO_4$).

Отжижки образцов начинали с температуры $600^\circ C$ с повышением ее на каждой последующей стадии отжига на $50–100^\circ C$. Гомогенизацию закаленных образцов путем измельчения и прессования проводили после каждого отжига в течение 24 ч. Окончательно образцы отжигали при температуре, соответствующей области термической устойчивости синтезируемой фазы (табл. 1). При температуре ниже $600^\circ C$ скорость взаимодействия исходных реагентов мала, а на воздухе в этих условиях высока вероятность образования карбонатных фаз. Эта технология позволила получить однофазные образцы обогащенных барием и Bi(V) фаз $Ba_m + nBi_nO_y$, а в области ликвидуса – отдельных фаз, практически не содержащих Bi(V).

Синтез субсолидусных фаз $Ba_m + nBi_nO_y$ катионного состава Ba : Bi 11 : 4–L-2 : 1 (L – низкотемпературная фаза) со значительными по протяженности областями термической устойчивости проводили при $1000^\circ C$ с последующим медленным охлаждением образцов до температур, при которых получаемые фазы термодинамически устойчивы (табл. 1). При таком подходе образование карбонатов было минимизировано.

Среднюю степень окисления висмута \overline{Bi} в синтезированных оксидах определяли методом йодометрического титрования.

Картины рентгеновской дифракции снимали при комнатной температуре на установке Siemens D-500 ($\text{CuK}\alpha_1$ -излучение). Расчет параметров ячеек с погрешностью $\pm 0.005 \text{ \AA}$ осуществляли методом профильного анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ построенных ранее схем фазовых равновесий в системе Ва–Ві–О [1–3] позволяет определить области термической устойчивости оксидов гомологического ряда $\text{Ba}_{m+n}\text{Vi}_m\text{O}_y$, а значит выявить оптимальные условия синтеза и выращивания кристаллов оксидов бария–висмута на воздухе (табл. 2).

При 600°C получаемые продукты представляют собой смеси фаз, составы которых соответствуют фазовому равновесию, исследованному при $P(\text{O}_2) = 21\text{--}100 \text{ кПа}$ [1]. При повышении температуры каждую из высокотемпературных фаз ряда $\text{Ba}_{m+n}\text{Vi}_m\text{O}_y$ катионного состава Ва : Ві 17 : 9–5 : 4 синтезируют путем последовательного формирования оксидов, обогащенных Ві (V) – L-2 : 1 ($\text{Ba}_2\text{Vi}^{+4.78}\text{O}_{4.39}$) и 1 : 1 (BaViO_3). В образцах происходят сначала твердофазные превращения в фазы 9 : 4, 5 : 2, 21 : 8, а в области ликвидус–солидус – жидкофазные превращения с потерей кислорода с участием фаз, обедненных кислородом в связи с восстановлением $\text{Vi(V)} \rightarrow \text{Vi(III)}$. Таким образом, формирование оксидов $\text{Ba}_{m+n}\text{Vi}_m\text{O}_y$ происходит одноступенно с образованием на начальной стадии двух фаз, обогащенных Ві (V) (в оксидах $\text{Ba}_2\text{Vi}^{+4.78}\text{O}_{4.39}$ и BaViO_3 , соответственно, 89 и 50% Ві (V) от общего висмута).

На рис. 1 для трех образцов состава Ва : Ві 9 : 4, 2 : 1 и 3 : 2 показан характер изменения средней степени окисления висмута от температуры отжига $\bar{\text{Vi}} = f(T_{\text{отж}})$. При охлаждении расплава они поглощают кислород, о чем свидетельствует рост значений $\bar{\text{Vi}}$ с понижением температуры отжига в связи с окислением $\text{Vi(III)} \rightarrow \text{Vi(V)}$. Образцы в процессе поглощения “проходят” ряд двухфазных областей, в которых происходят жидкофазные (область ликвидус–солидус) и твердофазные (субсолидусная область) превращения с участием O_2 и оксидов $\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$ ($m = 1\text{--}9$; $n = 0\text{--}3, 5, 7, 9$) [1], BaViO_3 и кислорододефицитных фаз ряда $\text{Ba}_{2n}\text{Vi}_{n+1}^{3+}\text{Vi}_{n-1}^{5+}\text{O}_{6n-1}$ ($n = 1, 2, \dots$) [2].

Высокотемпературные фазы Н-9 : 4 и Н-2 : 1 формируются в расплаве в результате протекания реакций, обратных перитектическим, из оксидов с содержанием Ва : Ві 15 : 4, 19 : 6, 17 : 6, 18 : 7 (фаза Н-9 : 4), 9 : 4 и 17 : 8 (фаза Н-2 : 1). Оксиды Н-9 : 4 и Н-2 : 1 существуют в узком температурном интервале, соответственно, $1140\text{--}1160$ и $1100\text{--}1120^\circ\text{C}$ (табл. 1). При дальнейшем охла-

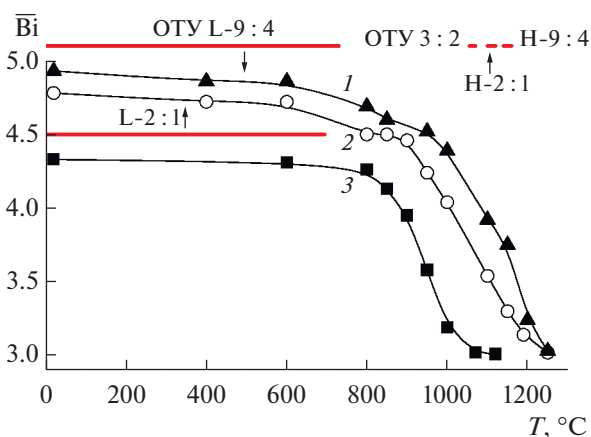


Рис. 1. Зависимость средней степени окисления висмута $\bar{\text{Vi}}$ от температуры закаливания T образцов оксидов бария–висмута состава Ва : Ві 9 : 4 (1), 2 : 1 (2), 3 : 2 (3). Образцы расплавлены на воздухе, медленно охлаждены до температуры T и закалены в жидком азоте. Прямые линии – области термической устойчивости (ОТУ) фаз $\text{Ba}_{m+n}\text{Vi}_m\text{O}_y$ аналогичного состава.

Таблица 1. Области термической устойчивости (ΔT) оксидов ряда $\text{Ba}_{m+n}\text{Vi}_m\text{O}_y$ на воздухе [1]

Состав оксида		$\Delta T, ^\circ\text{C}$
Ва : Ві	Ba/Vi	
15 : 4	3.75	1180–1265
L-19 : 6	3.17	1000–1200
H-19 : 6	3.17	~1200–1235
25 : 8	3.13	20–1000
3 : 1	3.00	845–965
17 : 6	2.83	1180–1210
11 : 4	2.75	20–845
21 : 8	2.63	2–810
18 : 7	2.57	1160–1180
5 : 2	2.50	20–770
L-9 : 4	2.25	20–730
H-9 : 4	2.25	1140–1160
17 : 8	2.13	1120–1140
L-2 : 1	2.00	20–695
H-2 : 1	2.00	1100–1120
17 : 9	1.89	1085–1100
9 : 5	1.80	1070–1085
3 : 2	1.50	1055–1070
4 : 3	1.33	1040–1055
5 : 4	1.25	1015–1040

Примечание. L – низкотемпературная фаза, H – высокотемпературная фаза.

Таблица 2. Оптимальные температуры синтеза и выращивания кристаллов оксидов бария–висмута на воздухе, соответствующие их областям термической устойчивости (табл. 1)

Синтез керамических образцов		Выращивание кристаллов		
Состав фазы, Ва : Вi	T, °C	Состав		T, °C
		фаза, Ва : Вi	шихта BiO _{1.5} , моль %	
15 : 4	1210	15 : 4	25–30	1250
19 : 6	1050–1150	19 : 6	27–30	1220
25 : 8	700–950	17 : 6	28–32	1190
3 : 1	900	18 : 7	30–32	1170
17 : 6	1200	Н-9 : 4	32–36	1150
11 : 4	700–800	17 : 8	32–40	1130
21 : 8	700	Н-2 : 1	35–42	1110
5 : 2	650	17 : 9	35–50	1095
L-9 : 4	650	9 : 5	37–52	1075
L-2 : 1	650	3 : 2	42–53	1060
		4 : 3	45–54	1045
		5 : 4	48–56	1025

ждении фазы, окисляясь, формируют двухфазные области. Эти области образованы, с одной стороны, обогащенными барием составами с отношением Ва : Вi 19 : 6, 25 : 8, 3 : 1, 11 : 4, 21 : 8, 5 : 2 и обедненными им оксидами 17 : 8, 2 : 1 (для Н-9 : 4), 17 : 9, 9 : 5, 3 : 2, 4 : 3, 5 : 4, кислорододефицитными фазами Ва_{2n}Вi_{n+1}³⁺Вi_{n-1}⁵⁺ [2] и ВаВiО₃, с другой стороны. Охлаждение ниже температуры 730 и 695°С, соответственно, приводит к образованию (по данным рентгенографии) однофазных образцов низкотемпературных фаз L-9 : 4 и L-2 : 1, максимально насыщенных кислородом до значений $\bar{V}i = 4.88–4.93$ и 4.78 . Аналогично формируются оксиды при Ва : Вi 19 : 6, 25 : 8, 3 : 1, 11 : 4, 21 : 8 и 5 : 2. Интенсивное поглощение кислорода происходит в интервале 900–1200°С в случае состава 9 : 4, 900–1000°С, если состав оксида 2 : 1, 800–1000°С в случае 3 : 2 и практически заканчивается при 600°С (рис. 1).

Оксид состава Ва : Вi 3 : 2, существующий в узком интервале температур (1055–1070°С) [1], не образует низкотемпературной, обогащенной кислородом фазы. Поглощение кислорода этим оксидом действует губительно: охлажденный до 20°С образец катионного состава 3 : 2 состоит из фазы L-2 : 1 и ВаВiО₃ и характеризуется средней степенью окисления $\bar{V}i = 4.33$. Процесс окисления можно описать уравнением:



Расчетное значение $\bar{V}i$ для брутто-состава Ва₃Вi₂О_{7.39} составляет 4.39, что достаточно близко к полученному экспериментально.

При низком парциальном давлении кислорода (в атмосфере аргона при P(O₂) = 1 кПа) четыре фазы ряда Ва_{m+n}Вi_mО_y состава Н-9 : 4, Н-2 : 1, 3 : 2 и 4 : 3 не претерпевают фазовых превращений в процессе медленного охлаждения до 20°С [1]. Окисление Вi(III) не происходит, и в образцах сохраняется неизменным содержание кислорода.

Если сравнить процессы окисления оксидов Ва_mВi_{m+n}О_y [10] и Ва_{m+n}Вi_mО_y, то общим является формирование кислорододефицитных фаз и их последовательное окисление ВаВiО_{2.55} → ВаВiО_{2.83} → ВаВiО_{2.88} → ВаВiО₃ в случае оксидов, существующих в области кристаллизации, как обогащенных барием, так и обогащенных висмутом.

Отличие заключается в том, что оксиды Ва_mВi_{m+n}⁺³О_y не способны к окислению без их разложения [10]. Члены ряда Ва_{m+n}Вi_mО_y состава L-19 : 6, 25 : 8, 3 : 1, 11 : 4, 21 : 8, 5 : 2, L-9 : 4 и L-2 : 1 имеют на воздухе значительные по протяженности области термической устойчивости (табл. 1), в пределах которых они не разлагаются. При медленном охлаждении до комнатной температуры эти фазы, за исключением 19 : 6 и 3 : 1, донасыщаются кислородом до максимальных, характерных для них,

значений средней степени окисления висмута $\overline{\text{Bi}}$, сохраняя при этом свою структуру. Конечными продуктами окисления на воздухе ряда оксидов $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$ состава 17 : 9, 9 : 5, 3 : 2 (реакция 1), 4 : 3, 5 : 4 являются фазы L-2 : 1 и 1 : 1.

В субсолидусной области промежуточных составов между фазами 3 : 1 и 1 : 1, 25 : 8 и 1 : 1 при $P(\text{O}_2) = 101$ кПа формируются образцы, сингония усредненной ячейки которых согласно рентгенофазовому анализу кубическая [1]. Аналогичная картина наблюдается при отжиге в кислороде образцов, содержащих оксиды $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}^{+3}\text{O}_y$ [11]. На картинах электронной дифракции таких образцов не обнаружены сверхструктурные отражения, характерные для граничных фаз, что обусловлено малыми размерами (≈ 10 нм) их доменов. Их разориентация препятствует созданию дифракционных условий для возникновения сверхструктурных отражений, характерных для упорядоченных сверхъячеек граничных фаз. Формально картины рентгеновской и электронной дифракции таких образцов можно интерпретировать в рамках твердого раствора. Мелкодоменность образцов приводит к взаимному погасанию сверхструктурных рефлексов — картины рентгеновской и электронной дифракции выглядят как псевдокубические.

Примечательно, что обязательным условием образования мелкодоменных смесей оксидов как богатых барием ($\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$), так и обедненных им ($\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$), является присутствие кислорода в процессе синтеза и участие фазы (или фаз) с высокой концентрацией Bi (V) ($\overline{\text{Bi}} \geq 4.0$). В кислороде процесс образования таких смесей ускоряется. На воздухе, как правило, требуется достаточно медленное охлаждение, порядка нескольких град./ч. В одной из ранних работ [9] такие мелкодоменные смеси были получены отжигом истинных фаз $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ в кислороде при 550°C .

Образцы из богатой барием области системы Ba—Bi—O состава Ba : Bi (3—1.5) : 1, синтезированные в атмосфере кислорода и характеризующиеся значениями $\overline{\text{Bi}} = 4.98$ —4.38 [4], представляют собой смеси BaBiO_3 и фазы 3 : 1. В процессе охлаждения в кислороде ниже 400°C фаза 3 : 1 изменяется на 25 : 8 ($\overline{\text{Bi}} = 4.98$) [1]. Значения средней степени окисления в двухфазных образцах являются средневзвешенными для присутствующих в них фаз.

При $P(\text{O}_2) = 101$ кПа фазы истинного катионного состава Ba : Bi 3 : 1 и 3 : 2 существуют в области высоких температур, соответственно, при ≈ 900 — 1200 и ≈ 1095 — 1130°C [1]. По всей вероятности, наложение основных рефлексов фаз BaBiO_3 и 25 : 8 препятствовало их правильной идентификации в [4]. Образцы именно такого фазового состава были получены в [6, 7] в процессе дополнительного кислородного отжига и медленного

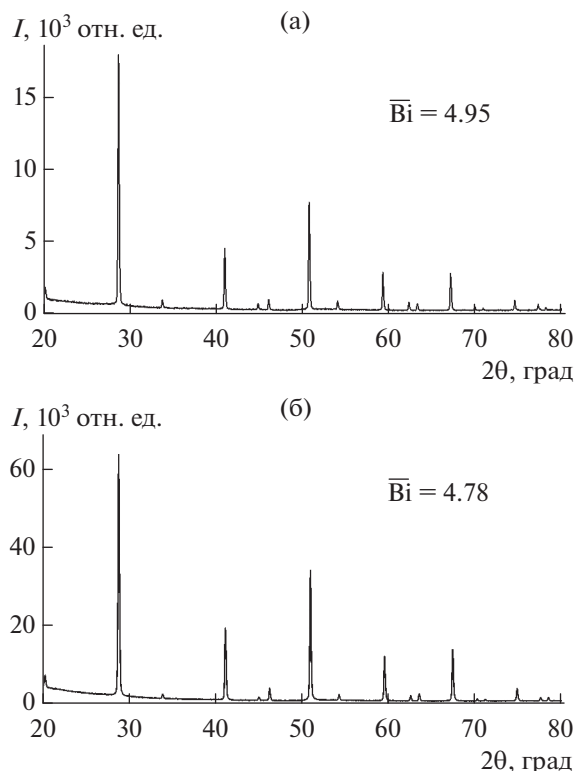


Рис. 2. Дифрактограммы образцов оксидов бария—висмута ряда $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$ состава Ba : Bi 5 : 2 (а) и L-2 : 1 (б), демонстрирующие их изоструктурность.

охлаждения до комнатной температуры. Приведенные в [6, 7] значения средней степени окисления висмута характеризуют не индивидуальные фазы Ba : Bi 2 : 1, 3 : 2, 4 : 3 и 5 : 4, а смеси фаз, катионный состав которых определяется температурой отжига. Синтезированные на воздухе при 900 и 950°C образцы состоят из оксида 3 : 1 и кислорододефицитных фаз $\text{BaBiO}_{2.88}$ или $\text{BaBiO}_{2.83}$ соответственно.

Для оксидов $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$ характерна изоструктурность, заключающаяся в идентичности картин рентгеновской дифракции и близости параметров элементарных ячеек, что приводит к наложению рефлексов и невозможности идентификации присутствующих в образце фаз. Однако на картинах электронной дифракции [1] обнаружены характерные для членов ряда $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$ сверхструктурные отражения, что и позволило провести идентификацию фаз $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$. На рис. 2 показаны дифрактограммы двух оксидов — членов гомологического ряда $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$ состава Ba : Bi 5 : 2 ($n = 3$ и $m = 2$) и 2 : 1 ($n = 1$ и $m = 1$). Несмотря на существенное отличие катионного состава и содержания кислорода (значения $\overline{\text{Bi}}$, соответственно, 4.95 и 4.78), картины рентгеновской дифракции идентичны, и параметры эле-

ментарных ячеек (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) имеют близкие значения (соответственно, $a = 8.807(5)$ и $8.776(5)$ Å).

Оксиды 25:8–5:2 могут быть получены практически при полном окислении $\text{Bi(III)} \rightarrow \text{Bi(V)}$. Фазы 25:8 и 3:1, для которых $\bar{\text{Bi}} \approx 5.00$, стехиометрические по кислороду. Таким образом, в субсолидусной области в присутствии кислорода формируются оксиды с максимальным содержанием Bi(V) , количество которого растет, так же, как и в случае обедненных кислородом фаз $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$ из области ликвидус–солидус, пропорционально содержанию бария в оксиде.

По данным химических тестов [12] все оксиды $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$ не содержат пероксидный дикислород. Единственным окислителем в оксидах является Bi(V) . Исключение составляют оксиды состава $\text{Ba} : \text{Bi} : 3$ и $5 : 4$, не обладающие окислительными свойствами: они стехиометрические по содержанию кислорода и содержат только Bi(III) .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Явление гомологии, изначально обнаруженное во всех классах органических веществ, присуще и неорганическим веществам, в частности оксидам. Первые гомологические ряды (серии) перовскитоподобных оксидов известны с 1958 г. [14] и вошли в историю как фазы Раддлсдена–Поппера, описываемые общей формулой $A_{n+1}(B'V)_n\text{O}_{3n+1}$, где $A = \text{Ca, Sr}$, редкоземельные элементы, $n = 1, 2, 3, \dots$, $B - d$ -элемент. Первыми фазами Раддлсдена–Поппера были оксиды ряда $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$: Sr_2TiO_4 ($n = 1$), $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($n = 2$), $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($n = 3$) [13]. В структурах этих фаз чередуются диэлектрические слои со структурой NaCl и проводящие перовскитовые слои, что обеспечивает двумерный характер электрофизических свойств таких оксидов.

Дальнейшее развитие явления гомологии в неорганической химии связано с синтезом высокотемпературных сверхпроводящих оксидов, в частности оксидов рядов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$, $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$, $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2+2n+\delta}$, где $n = 1, 2, 3, \dots$ [14–17]. Максимальные критические температуры сверхпроводящих переходов T_c , соответственно, 110, 127 и 135 К характерны для членов с $n = 3$.

Настоящая работа является доказательством гипотезы, предложенной в [18], о существовании единого гомологического ряда перовскитоподобных оксидов $A_mB_{m+n}\text{O}_y$ ($A_{m+n}B_m\text{O}_y$), где $m = 1, 2, 3, \dots$, $n = 0, 1, 2, 3$, $A = \text{Ba}$, $B = \text{Bi}$. Эта гипотеза подтверждена синтезом ряда новых оксидов гомологических рядов $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$ и $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$, для которых определена структура и валентное состояние висмута [1, 3, 11]. Исследование фазовых

равновесий в системе Ba-Bi-O комплексным методом послужило физико-химической основой направленного синтеза оксидов бария–висмута с широким набором валентных состояний висмута.

В [1, 3, 11] продемонстрирована удивительная способность висмута как металла с переменной валентностью образовывать гомологические ряды оксидов бария–висмута, включающие большое количество изоструктурных фаз с перовскитоподобной структурой. Основная причина многообразия существующих в системе Ba-Bi-O гомологических рядов оксидов заключена в способности висмута в присутствии щелочноземельного металла стабилизировать структуру перовскита при разном соотношении в ней “разновалентных” ионов висмута в широком интервале значений $\bar{\text{Bi}}$.

В системе Ba-Bi-O не обнаружено твердого раствора замещения $\text{Ba}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_y$ ($\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_y$), в структуре которых позиции бария и висмута (или калия и бария) смешанные. Правило Вегарда в широких интервалах составов не выполняется.

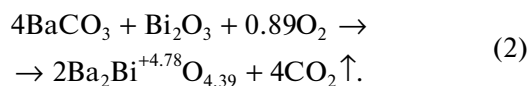
Первоначально предполагали [18], что состав оксидов $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$ должен удовлетворять условию $n \leq 2m$. Для синтезированных оксидов ряда $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$, обогащенных барием, состава $\text{Ba} : \text{Bi} : 15 : 4$, $13 : 4$, $19 : 6$, $25 : 8$ $n > 2m$, для фазы $3 : 1$ $n = 2m$. Остальные оксиды удовлетворяют условию $n < 2m$.

Состав оксидов ряда $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$ определяется числом перовскитовых блоков, находящихся между двойными слоями BaO [1]. Многообразие описанных в этом ряду фаз определяется валентными возможностями висмута: в отличие от перовскитоподобных оксидов ряда $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$, представляющих собой оксиды бария–висмута(III), обогащенные барием фазы характеризуются широким набором значений $\bar{\text{Bi}} = 3.0–5.0$. Впервые обнаружено, что в богатой барием области системы Ba-Bi-O при $P(\text{O}_2) = 21$ кПа существуют оксиды $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$, обедненные Bi(V) до значений $\bar{\text{Bi}} = 3.01–3.04$.

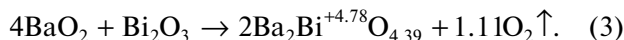
Формирование оксидов в системе Ba-Bi-O происходит, как правило, с участием окислителя через стадии образования фаз, обогащенных Bi(V) . Окислителем, способным окислить $\text{Bi(III)} \rightarrow \text{Bi(V)}$, является кислород – как атмосферный, так и образующийся при термическом разложении пероксида и нитрата бария. Таким образом, в основе синтеза и разложения оксидов $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$ лежат окислительно-восстановительные процессы с участием кислорода и висмута в двух валентных состояниях – Bi(III) и Bi(V) .

Оксиды ряда $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$, обогащенные Bi(V) , не формируются без атмосферного кислорода

при использовании исходных реагентов, не образующих окислителей при термическом разложении. Синтез таких оксидов происходит с участием кислорода, например:



При замене BaCO_3 пероксидом BaO_2 кислорода достаточно для окисления Bi(III) , а избыток выделяется в виде газа:



Газ CO_2 , образующийся при термолизе BaCO_3 , не обладает окислительными свойствами, следовательно, при отжиге смесей BaCO_3 с Bi_2O_3 на воздухе окислителем Bi(III) является только атмосферный кислород (реакция (2)).

Кислород играет определяющую роль в процессах фазообразования в системе Ba-Bi-O . Области термической устойчивости четырех фаз (Н-9 : 4, Н-2 : 1, 3 : 2 и 4 : 3) значительно расширяются в инертной атмосфере (от области кристаллизации до 20°C) по сравнению с воздухом, где они составляют соответственно не более $15-20^\circ\text{C}$ (табл. 1).

Синтезированные оксиды $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$ с высокой концентрацией Bi(V) перспективны как катализаторы окислительного синтеза органических веществ, фотокализаторы. Не исключено наличие у оксидов люминесцентных свойств и свойств топологических изоляторов, какими обладает центральный оксид системы $\text{Ba-Bi-O} - \text{BaBiO}_3$ [19–21].

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность Шахлевич О.Ф. за проведение рентгенофазового анализа образцов. Работа выполнена в рамках госзадания Института физики твердого тела РАН (№ 0032-2018-0005).

Конфликт интересов: автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клинкова Л.А., Николаичик 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. V. 44. № 12. P. 1974).
2. Клинкова Л.А., Николаичик 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. V. 42. № 6. P. 810).
3. Klinkova L.A., Nikolaichik V.I., Barkovskii N.V., Fedotov V.K. // J. Solid State Chem. 1999. V. 146. № 2. P. 439. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8390>
4. Von Sholder R., Ganter K.-W. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1963. B. 19. H. 5–6. S. 375. <https://doi.org/10.1002/zaac.19633190518>
5. Licheron M., Gervais F., Coutures J., Choynet J. // Solid State Commun. 1990. V. 75. № 9. P. 759. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(90\)90241-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(90)90241-3)
6. Itoh M., Sawada T., Liang R., Kawaji H., Nakamura T. // J. Solid State Chem. 1990. V. 87. № 1. P. 245. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90090-K](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90090-K)
7. Reis K.P., Jacobson A.J., Kulik J. // Chem. Mater. 1993. V. 5. № 8. P. 1070. <https://doi.org/10.1021/cm00032a007>
8. Reis K.P., Jacobson A.J., Nicol J.M. // J. Solid State Chem. 1993. V. 107. Iss. 2. P. 428. <https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1367>
9. Subramanian M.A. // J. Solid State Chem. 1994. V. 111. № 1. P. 134. <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1208>
10. Барковский Н.В. // Журн. общей химии. 2021. Т. 91. № 1. С. 157. (Barkovskii N.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 1. P. 125. <https://doi.org/10.1134/S1070363221010138> <https://doi.org/10.31857/S0044460X21010170>
11. Клинкова Л.А., Барковский Н.В., Филатова М.В., Шевченко С.А. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1992. Т. 5. № 9. С. 1691.
12. Барковский Н.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 8. С. 16. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-8-16-28>
13. Ruddlesden S.N., Popper P. // Acta Cryst. 1958. V. 11. Part 1. P. 54. <https://doi.org/10.1107/S0365110X58000128>
14. Shimakawa Y., Kubo Y., Manako T., Nakabayashi Y., Igarashi H. // Physica C. 1988. V. 156. Iss. 1. P. 97. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(88\)90111-6](https://doi.org/10.1016/0921-4534(88)90111-6)
15. Pickett W.E. // Rev. Mod. Phys. 1989. V. 61. P. 433. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.61.433>
16. Yamauchi H., Karppinen M., Tanaka S. // Physica C. 1996. V. 263. Iss. 1–4. P. 146. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(96\)00075-5](https://doi.org/10.1016/0921-4534(96)00075-5)
17. Zaleski T.A., Kope T.K. // Acta Phys. Polon. A. 2004. V. 106. P. 561. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.106.561>
18. Клинкова Л.А. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1993. Т. 6. № 4. С. 855.
19. Yan B., Jansen M., Felser C. // Nature Phys. 2013. V. 9. P. 709. <https://doi.org/10.1038/NPHYS2762>
20. Tang J., Zou Z., Ye J. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 34. P. 12779. <https://doi.org/10.1021/jp0733441>
21. Men B., Zhang J., Diao C., Li X., Liu X., Zheng H. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2018. V. 29. № 15. P. 12729. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9390-8>

The Role of Oxygen in Phase Formation Involving Oxides of the $Ba_{m+n}Bi_mO_y$ ($m = 1-10$; $n = 0-5, 7-9, 11, 13, 17$) Homologous Series

N. V. Barkovskii^{1, *}

¹*Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

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

The role of oxygen in the synthesis and phase formation of perovskite-like oxides of the homologous series $Ba_{m+n}Bi_mO_y$ ($m = 1-10$; $n = 0-5, 7-9, 11, 13, 17$) is discussed. X-ray diffraction and chemical analysis show that $Ba_{m+n}Bi_mO_y$ oxides are formed in air in the presence of an oxidizing agent (oxygen) through the initial stage of formation of Bi (V) enriched phases. At this synthesis stage, the Ba : Bi 17 : 9–5 : 4 samples are two-phase and consist of $Ba_2Bi^{+4.78}O_{4.39}$ and $BaBiO_3$ oxides. With an increase in the temperature, the samples first undergo solid-phase transformations into Ba : Bi 9 : 4, 5 : 2, 21 : 8 oxides, and in the liquidus–solidus region, liquid-phase transformations occur with the reduction of Bi(V) \rightarrow Bi(III) and the oxygen loss in the presence of oxygen-deficient phases. When cooling the oxygen-deficient Ba–Bi–O melt ($\overline{Bi} = 3.00-3.06$), oxygen is absorbed, as evidenced by an increase in the average degree of bismuth oxidation with a decrease in the annealing temperature due to the oxidation of Bi(III) \rightarrow Bi(V). Cooling samples of Ba : Bi 25 : 8, 11 : 4, 21 : 8, 5 : 2, 9 : 4, and 2 : 1 to 20°C results in their complete saturation with oxygen; phases 25 : 8, 11 : 4, and 5 : 2 can be obtained almost completely oxidized ($\overline{Bi} = 4.97-5.00$).

Keywords: homologous series, Ba–Bi–O system, valence state, average oxidation number, redox processes.