

УДК 543.062

## РОЛЬ ВЫСОКОВАЛЕНТНЫХ ФОРМ Fe(IV), Cu(III) И Bi(V) В ПРОЦЕССАХ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

© 2021 г. Н. В. Барковский\*

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 21.01.2021 г.

После доработки 25.03.2021 г.

Принята к публикации 28.03.2021 г.

С использованием методов рентгенофазового анализа, потенциометрии и химического анализа изучено влияние высоковалентных форм Fe(IV), Cu(III) и Bi(V) на процессы фазообразования в системах Sr–Fe–O, Ba–Cu–O, Y(Eu)–Ba–Cu–O, Ba–Bi–O и K–Ba–Bi–O. Показано, что в зависимости от условий отжига (температуры и парциального давления кислорода) синтезируются сложные оксиды, в которых содержание кислорода определяется “смешанно-валентным” состоянием железа, меди или висмута. Синтезы оксидов в рассматриваемых системах происходят однотипно – через образование при высокотемпературных отжигах обедненных кислородом фаз. В процессе медленного охлаждения или низкотемпературной обработки в кислородсодержащей атмосфере эти фазы насыщаются кислородом с окислением Fe(III) → Fe(IV), Cu(I) → Cu(II) → Cu(III) и Bi(III) → Bi(V) и образуют фазы с магнитными (Sr–Fe–O) и сверхпроводящими (Y(Eu)–Ba–Cu–O и K–Ba–Bi–O) свойствами. Методами химического анализа установлено, что окислительная способность Bi(V) по отношению к восстановителям выше, чем окислительные способности Fe(IV) и Cu(III), у которых они сопоставимы.

**Ключевые слова:** системы Sr–Fe–O, Ba–Cu–O, Y(Eu)–Ba–Cu–O, Ba–Bi–O, K–Ba–Bi–O, валентное состояние, дифракция рентгеновских лучей, дифракционные картины, потенциометрия.

**DOI:** 10.31857/S1028096021110066

### ВВЕДЕНИЕ

Оксиды металлов с переменной валентностью представляют собой многочисленный класс соединений с интересными физико-химическими свойствами, среди которых известны сегнетоэлектрики (BaTiO<sub>3</sub>, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, LiNbO<sub>3</sub>), мультиферроики (BiFeO<sub>3</sub>), высокотемпературные сверхпроводники (YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+δ</sub>, Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub>), оксиды с колоссальным магнитосопротивлением (LaMnO<sub>3</sub>), топологические изоляторы, фотокатализаторы (BaBiO<sub>3</sub>) и прочие соединения. Оксиды металлов являются не только объектами научного исследования (в фундаментальной физике конденсированного состояния вещества, в химии твердого тела), но и перспективными материалами для практического применения. Современный уровень развития техники требует создания новых материалов с функциональными свойствами, необходимых для энергетики, космонавтики, электротехники, микроэлектроники, спинтроники, поэтому поиск, синтез и изучение свойств оксидов металлов с переменной валентностью актуальны на сегодняшний день.

Оксид SrFeO<sub>3-x</sub> [1–4] привлекает внимание многих исследователей из-за высокой смешанной кислородной и электронной проводимости, что позволяет рассматривать его как потенциальный материал для создания различных электрохимических устройств (газовых сенсоров, электродов для кислородных датчиков, кислородных насосов, топливных элементов и других). Оксид SrFeO<sub>3-x</sub> анионно-дефицитный и находится на сечении фазовой диаграммы тройной системы SrO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeO<sub>2</sub> (SrO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–O<sub>2</sub> [5]), соответствующих различному парциальному давлению кислорода, т.е. разным соотношениям Fe(IV)/Fe(III) и различной средней степени окисления железа  $\bar{Fe}$ .

Исследование процессов фазообразования в системе Sr–Fe–O для центрального оксида состава Sr : Fe = 1 : 1 показывает, что кроме стехиометрического по содержанию кислорода оксида SrFeO<sub>3</sub> (пр. гр. *Pm3̄m*) получены обедненные кислородом фазы SrFeO<sub>2.875</sub> (Sr<sub>8</sub>Fe<sub>8</sub>O<sub>23</sub>) (пр. гр. *I4/mmm*, *a* = 10.929, *c* = 7.698 Å, *V* = 919.473 Å<sup>3</sup>) [3], SrFeO<sub>2.75</sub> (Sr<sub>4</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>11</sub>) (пр. гр. *Cmmm*, *a* = 10.974, *b* = 7.702, *c* = 5.473 Å, *V* = 462.588 Å<sup>3</sup>) [3] и SrFeO<sub>2.5</sub>

( $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ), являющиеся членами гомологической серии  $\text{SrFeO}_{3-1/n}$  при  $n = \infty, 8, 4, 2$  соответственно [1].

Насыщение обедненной кислородом фазы  $\text{SrFeO}_{3-x}$  до  $\text{SrFeO}_3$  с кубической структурой перовскита происходит при высоком давлении кислорода (34 МПа, 550°C [6], 30 МПа, 400°C, 24 ч, медленное охлаждение до температуры 200°C [3]) или в процессе электролиза [7]. Содержание кислорода в  $\text{SrFeO}_3$  определено методами термogrавиметрического анализа [3] и цериметрического [6] или дихроматометрического [7] титрования и соответствует формуле  $\text{SrFeO}_{2.998(5)}$  [3],  $\text{SrFeO}_{3.0}$  [6],  $\text{SrFeO}_{3.00(2)}$  [7]. Приведенные параметры кубической ячейки попадают в интервал  $a = 3.845\text{--}3.851(1) \text{ \AA}$  [7, 3].

Фаза с ромбической структурой браунмиллерита (минерал состава  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ), представляющая собой оксид железа(III)-стронция  $\text{SrFeO}_{2.50}$ , формируется в условиях низкого парциального давления кислорода – в атмосфере аргона (1000°C, 2 ч) [7] и в восстановительных условиях (смесь аргона с 5%  $\text{H}_2$ , 500°C, 12 ч) [3].

Оксид  $\text{SrFeO}_{3-x}$  ( $3-x = 2.43\text{--}2.5$ ) образуется при пониженном давлении кислорода ( $P(\text{O}_2) = 1.4\text{--}286 \text{ Па}$ ) и  $T = 700\text{--}1000^\circ\text{C}$  [8]. Могут быть получены образцы с 14% Fe(II) от общего содержания железа.

Дальнейшее восстановление в присутствии  $\text{CaH}_2$  позволяет получить слоистый  $\text{SrFe}^{2+}\text{O}_2$  (пр. гр.  $P4/mmm$ ,  $a = 3.991(1)$ ,  $c = 3.474(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 55.334 \text{ \AA}^3$ ) с необычной квадратно-плоскостной кислородной координацией ионов  $\text{Fe}^{2+}$  [9]. Оксид  $\text{SrFe}^{2+}\text{O}_2$  обратимо окисляется до  $\text{SrFeO}_{2.5}$  и затем до  $\text{SrFeO}_{2.87}$  в мягких условиях ( $T = 130^\circ\text{C}$ ,  $P(\text{O}_2) = 0.1 \text{ МПа}$ ).

Как показывает анализ литературы, явления, наблюдаемые при получении оксидов Sr–Fe–O, характерны и для систем, содержащих другие элементы с переменной валентностью, в частности медь (Ba–Cu–O [10], Y–Ba–Cu–O [11], Eu–Ba–Cu–O [12]) и висмут (Ba–Bi–O [13], K–Ba–Bi–O [14]). Оксиды системы  $\text{BaO–CuO}_x$  состава 60.0–66.7 моль. % BaO, являющиеся матрицами для сверхпроводящих оксидов Y–Ba–Cu–O и Eu–Ba–Cu–O, характеризуются значениями  $\overline{\text{Cu}} = 2.10\text{--}2.17$  [10]. В [15] синтезирована низкотемпературная ромбическая фаза  $\text{Ba}_2\text{CuO}_{3.45}$  (пр. гр.  $Immm$ ) с параметрами  $a = 4.0959$ ,  $b = 3.9047$ ,  $c = 12.9427 \text{ \AA}$ ,  $V = 206.996 \text{ \AA}^3$ , характеризующаяся средней степенью окисления меди  $\overline{\text{Cu}} = 2.90$ . Полностью окисленным можно получить центральный оксид системы Ba–Cu–O. В условиях низкотемпературного отжига в кислороде (550°C) [16] или на воздухе (580°C) [17] синтезирован ок-

сид  $\text{BaCuO}_{2.5}$  с сильно различающимися параметрами ячейки:  $a = 8.550$ ,  $b = 10.560$ ,  $c = 7.620 \text{ \AA}$ ,  $V = 687.994 \text{ \AA}^3$  и  $a = 8.564$ ,  $b = 7.415$ ,  $c = 20.827 \text{ \AA}$ ,  $V = 1336.456 \text{ \AA}^3$ . Причины не выявлены. По всей вероятности, химический состав синтезированных в [16, 17] оксидов различен.

Обогащенные медью оксиды Ba–Cu–O [10], как и обогащенные висмутом фазы Ba–Bi–O [13], формируются без участия, соответственно, Cu(III) и Bi(V): так, тетрагональный оксид  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$  (пр. гр.  $P222$ ,  $a = 5.722$ ,  $c = 10.064 \text{ \AA}$ ,  $V = 329.508 \text{ \AA}^3$ ) [18] содержит только Cu(I), а оксиды ряда  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  ( $m = 1\text{--}9$ ;  $n = 0\text{--}3, 5, 7, 9$ ) образуются только при участии Bi(III).

В системах Y(Eu)–Ba–Cu–O известны тетрагональные несверхпроводящие, обедненные кислородом оксиды  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-\delta}$  (Y-123) [11] и  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-\delta}$  (Eu-123) [12]. По данным [19] при 700°C состав тетрагональной фазы  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , что соответствует значению  $\overline{\text{Cu}} = 1.67$ . При медленном охлаждении на воздухе или низкотемпературном отжиге в атмосфере кислорода тетрагональные оксиды Y(Eu) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-\delta}$  насыщаются кислородом и претерпевают фазовые превращения в ромбические сверхпроводящие фазы Y(Eu) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$ . В [19] показано, что тетрагонализация  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$  наступает, когда кислородный индекс  $y = 6.35$ , что соответствует  $\overline{\text{Cu}} = 1.90$ . Эти значения существенно ниже  $y = 6.5$  ( $\overline{\text{Cu}} = 2.00$ ), при котором наступает тетрагонализация оксида  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$  [20]. Полностью окисленные фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  и  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ , содержащие только Cu(III), в литературе не описаны.

В системе Ba–Bi–O установлено [13] существование гомологических рядов изоструктурных оксидов бария-висмута  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  ( $m = 1\text{--}9$ ;  $n = 0\text{--}3, 5, 7, 9$ ),  $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$  ( $m = 1\text{--}10$ ;  $n = 0\text{--}5, 7\text{--}9, 11, 13, 17$ ) с перовскитоподобной структурой и средней степенью окисления висмута  $\overline{\text{Bi}} = 3.0\text{--}5.0$ .

При термическом разложении оксида  $\text{BaBiO}_3$ , являющегося центральным в системе Ba–Bi–O, образуются обедненные кислородом фазы ряда  $\text{Ba}_{2n}\text{Bi}_{n+1}^{3+}\text{Bi}_{n-1}^{5+}\text{O}_{6n-1}$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) [21]. В отличие от вакансионно-упорядоченных оксидов  $\text{SrFeO}_{3-1/n}$  ( $n = \infty, 8, 4, 2$ ) [3] члены ряда  $\text{Ba}_{2n}\text{Bi}_{n+1}^{3+}\text{Bi}_{n-1}^{5+}\text{O}_{6n-1}$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) катионно-упорядочены, изоструктурны и имеют близкие параметры тетрагональных перовскитоподобных ячеек, что затрудняет их идентификацию по дифракционным картинам. Однако идентификация обедненных кислородом фаз стала возможной благодаря наличию картин электронной дифракции для отдельных членов ряда  $\text{Ba}_{2n}\text{Bi}_{n+1}^{3+}\text{Bi}_{n-1}^{5+}\text{O}_{6n-1}$  [21]. В структуре

оксидов  $\text{Ba}_{2n}\text{Bi}_{n+1}^{3+}\text{Bi}_{n-1}^{5+}\text{O}_{6n-1}$  упорядочены плоскостями  $\text{Bi-O}$ , содержащие  $\text{Bi(V)}$  и  $\text{Bi(III)}$  и только  $\text{Bi(III)}$ .

Оксиды гомологического ряда  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  ( $m = 1-9$ ;  $n = 0-3, 5, 7, 9$ ) [13] являются матрицами, из которых строятся катионно-упорядоченные перовскитоподобные несверхпроводящие фазы ряда  $\text{KBa}_{m-1}\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  ( $m = 4-7$ ;  $n = 1-6$ ) [22]. Эти фазы обогащены  $\text{Bi(III)}$  и характеризуются средней степенью окисления висмута  $\overline{\text{Bi}} = 3.06-3.32$ . Они образуются в атмосфере аргона или на воздухе при  $T = 800-970^\circ\text{C}$ . В условиях низкотемпературного ( $450^\circ\text{C}$ ) отжига в атмосфере кислорода или в процессе электролиза формируются фазы ряда  $\text{K}_x\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ , производного от  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  ( $m = 1-9$ ;  $n = 0-3, 5, 7, 9$ ) [13], обладающие сверхпроводящими свойствами ( $T_c = 35-4.2\text{ K}$ ) [14]. Сверхпроводящие оксиды  $\text{K}_x\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  больше обогащены кислородом по сравнению с членами рядов  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  и  $\text{KBa}_{m-1}\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ . Вхождение каллия в матрицы оксидов бария-висмута  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ , в которых  $\overline{\text{Bi}} = 3.00-3.06$  [13], сопровождается окислением  $\text{Bi(III)} \rightarrow \text{Bi(V)}$  до  $\overline{\text{Bi}} = 4.35-4.56$ . Эти значения характерны для сверхпроводящих оксидов ряда  $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  и получены на наиболее качественных кристаллах этих оксидов, выращенных методом электролиза [14].

Целью настоящей работы было выявление роли высоковалентных металлов –  $\text{Fe(IV)}$ ,  $\text{Cu(III)}$  и  $\text{Bi(V)}$  – в формировании сложных оксидов в системах  $\text{Sr-Fe-O}$ ,  $\text{Ba-Cu-O}$ ,  $\text{Y(Eu)-Ba-Cu-O}$ ,  $\text{Ba-Bi-O}$  и  $\text{K-Ba-Bi-O}$  и поиск общих закономерностей в процессах фазообразования в этих системах. Интерес представляет сравнение окислительно-восстановительных свойств редокс-систем с участием  $\text{Fe(IV)}$ ,  $\text{Cu(III)}$  и  $\text{Bi(V)}$ , которое в настоящей работе выполнено впервые. Показано, что в зависимости от температуры отжига и парциального давления кислорода синтезируются сложные оксиды, в которых содержание кислорода определяется “смешанно-валентным” состоянием железа, меди или висмута. При синтезе сложных оксидов важную роль играет атмосферный кислород, обеспечивающий в определенных интервалах температур окисление  $\text{Fe(II)}$  и  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Cu(I)}$  и  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Bi(III)}$  и формирование в оксидах оптимального соотношения, соответственно,  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$ ,  $\text{Fe(IV)/Fe(III)}$ ,  $\text{Cu(II)/Cu(I)}$ ,  $\text{Cu(III)/Cu(II)}$  и  $\text{Bi(V)/Bi(III)}$  и, как следствие, оптимального содержания кислорода.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезы образцов проводили в алундовых тиглях в высокотемпературной лабораторной печи Nabertherm HTCT 03/15 (Германия) или в горизонтальной трубчатой печи сопротивления, осна-

щенной прецизионным программным терморегулятором РИФ-101. Для отжига в атмосфере аргона ( $P(\text{O}_2) = 1\text{ кПа}$ ) и кислорода ( $P(\text{O}_2) = 101\text{ кПа}$ ) использовали проточный кварцевый реактор.

Оксид  $\text{SrFeO}_{2.87}$  получен твердофазным синтезом из  $\text{SrCO}_3$  (ч.д.а.) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ос.ч. 2-4) по методике, близкой к [1, 2, 7]. Таблетки из шихты стехиометрического состава после двухэтапного отжига при  $1000$  (47 ч с одной промежуточной гомогенизацией и прессованием) и  $1300^\circ\text{C}$  (12 ч) медленно ( $220\text{ град/ч}$ ) охлаждали до  $200^\circ\text{C}$  и закаливали на воздухе.

Для синтеза оксидов  $\text{Eu-Ba-Cu-O}$  использовали  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (ТУ 48-4-194-72),  $\text{BaO}_2$  (Acros Organics) и  $\text{CuO}$  (ос.ч. 9-2). Оксиды  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuO}$  для получения массовых форм отжигали на воздухе при  $1000$  и  $800^\circ\text{C}$  в течение 24 и 3 ч соответственно.

Оксиды  $\text{Ba-Bi-O}$  получены отжигом стехиометрических смесей  $\text{Ba(NO}_3)_2$  (х.ч.) и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ос.ч. 13-3). Оксид  $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{O}_{6.55}$  – член гомологического ряда оксидов  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  [13] ( $m = 2$  и  $n = 1$ ) – синтезирован в атмосфере аргона при последовательном отжиге шихты начиная с  $600^\circ\text{C}$ . Гомогенизацию закаленных образцов измельчением и прессованием проводили после каждого отжига с шагом в  $100^\circ\text{C}$  в течение 24 ч.

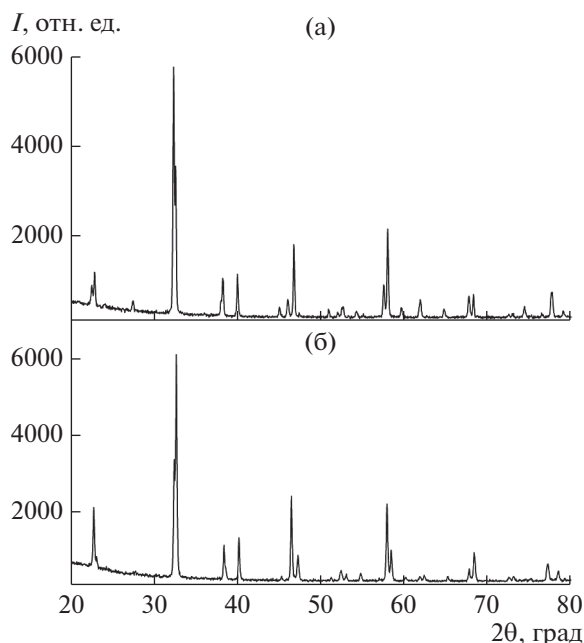
Для синтеза оксидов  $\text{K-Ba-Bi-O}$  использовали двухступенчатый отжиг смеси предварительно синтезированного  $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{O}_{6.55}$  и  $\text{KNO}_3$  (х.ч.). Определение средней степени окисления висмута  $\overline{\text{Bi}}$ , меди  $\overline{\text{Cu}}$  и железа  $\overline{\text{Fe}}$  в синтезированных оксидах проводили методом йодометрического титрования [12, 13, 23].

В качестве эталона по  $\text{Bi(V)}$  использовали оксид  $\text{NaBiO}_3$  (ч.д.а), для которого йодометрическое и обратное перманганатометрическое титрование дали согласующиеся значения  $\overline{\text{Bi}} = 5.00(2)$ . Примерно  $0.1\text{ M}$  раствора диперйодатокупрата(III) калия  $\text{K}_7\text{Cu(IO}_6)_2$  (ДПК(III)) синтезировали окислением соли  $\text{Cu(II)}$  персульфатом калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (ч.д.а.) по методике [24]. Его использовали как эталон  $\text{Cu(III)}$ . Органические реагенты готовили в соответствии с [25]. Реагенты для химических тестов приготовлены аналогично [26].

Картины рентгеновской дифракции снимали при комнатной температуре на установке Siemens D-500 (излучение  $\text{CuK}\alpha_1$ ). Расчет параметров ячеек с погрешностью  $\pm 0.002\text{ \AA}$  осуществляли методом профильного анализа.

Потенциометрические измерения проводили на иономере И-135М.1. Индикаторным электродом служил платиновый электрод марки ЭПВ-1, электродом сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ-1М3.1.

Температуру перехода в сверхпроводящее состояние ( $T_c$ ) образцов  $\text{K-Ba-Bi-O}$  и  $\text{Eu-Ba-Cu-O}$



**Рис. 1.** Дифрактограммы, демонстрирующие превращение тетрагональной фазы  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.25}$  в сверхпроводящую ( $T_c = 88$  К) ромбическую фазу  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$  в процессе отжига в атмосфере кислорода при  $450^\circ\text{C}$  в течение 5 ч.

оценивали по началу диамагнитного отклика на кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости, измеренной бесконтактным методом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав синтезированного образца  $\text{SrFeO}_{2.87}$  исследован в [23]. Основная фаза (92 мас. %) соответствует оксиду  $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$  ( $\text{SrFeO}_{2.88}$ ) с тетрагональной структурой (пр. гр.  $I4/mmm$  [3],  $a = 10.932$ ,  $c = 7.700$  Å). По данным йодометрического титрования средняя степень окисления железа  $\overline{\text{Fe}} = 3.74$ . В соответствии с этим значением ионный состав образца  $\text{SrFeO}_{2.87}$  можно представить как  $\text{Sr}^{2+}\text{Fe}_{0.26}^{3+}\text{Fe}_{0.74}^{4+}\text{O}_{2.87}^{2-}$ . Полученное значение кислородного индекса в исследуемом образце согласуется с его фазовым составом.

Тетрагональную фазу  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.25}$  (Eu-123) с параметрами  $a = 3.881$ ,  $c = 11.814$  Å,  $V = 177.94$  Å<sup>3</sup> и  $\overline{\text{Cu}} = 1.78$  (рис. 1а) синтезировали на воздухе при  $940^\circ\text{C}$  в течение 6 ч с двумя промежуточными гомогенизациями (через 1 и 3 ч отжига) [12]. Сверхпроводящая ( $T_c = 88$  К) ромбическая фаза  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$  с параметрами  $a = 3.904$ ,  $b = 3.844$ ,  $c = 11.705$  Å,  $V = 175.65$  Å<sup>3</sup> ( $\overline{\text{Cu}} = 2.24$ ) (рис. 1б) получена отжигом тетрагональной фазы  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.25}$  в атмосфере кислорода при температуре  $450^\circ\text{C}$

(5 ч). Во избежание окисления закалку тетрагональной и ромбической фаз от температуры отжига осуществляли в жидком азоте.

В работе использованы два образца оксидов Ва–Ви–О. Оксид  $\text{BaBiO}_3$  получен при  $600^\circ\text{C}$  в течение 72 ч с измельчением и прессованием через 24 ч. Дифрактограмма полученного  $\text{BaBiO}_3$  соответствовала моноклинной структуре [27]. Температура окончательного отжига керамического оксида  $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{O}_{6.55}$  в атмосфере аргона составила  $850^\circ\text{C}$ . Согласно дифрактограмме (рис. 2а) оксид  $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{O}_{6.55}$  кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a = 4.376$ ,  $c = 4.493$  Å,  $V = 86.04$  Å<sup>3</sup>. Средняя степень окисления висмута  $\overline{\text{Bi}} = 3.03$ .

Для синтеза оксидов К–Ва–Ви–О на первом этапе смесь  $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{O}_{6.55}$  с  $\text{KNO}_3$  в соотношении 1 : 1 (мол. %) отжигали в атмосфере аргона при  $800^\circ\text{C}$  (1 ч) с целью получения тетрагональных оксидов гомологического ряда  $\text{KBa}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$  [22]. Дифрактограмма полученного образца приведена на рис. 2б и соответствует тетрагональной структуре с параметрами  $a = 4.332$ ,  $c = 4.511$  Å,  $V = 84.65$  Å<sup>3</sup>. По данным йодометрического титрования  $\overline{\text{Bi}} = 3.32$ .

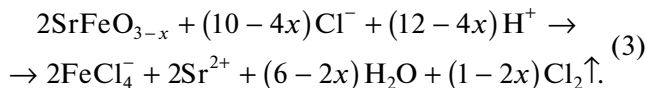
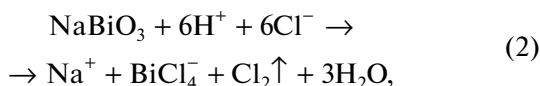
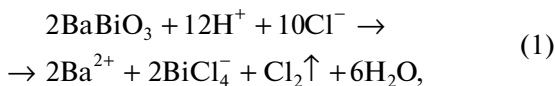
На втором этапе отжига полученный прекурсор выдерживали в атмосфере кислорода при  $450^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. В результате формировались сверхпроводящие оксиды ( $T_c = 20$  К) ряда  $\text{K}_x\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$  с  $m/(m+n) = 0.40\text{--}0.67$ ,  $x < n$  [14], характеризующиеся усредненной кубической ячейкой ( $a = 4.306$  Å,  $V = 79.84$  Å<sup>3</sup>) (рис. 2в) и средней степенью окисления  $\overline{\text{Bi}} = 4.16$ . Рефлексы, расположенные слева от основных, свидетельствуют о присутствии примесной фазы с параметром  $a = 4.330$  Å. Такой параметр характерен для обогащенных барием оксидов  $\text{K}_x\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$  с  $m/(m+n) = 0.72\text{--}0.95$ .

### *Потенциометрические измерения в процессе растворения сложных оксидов, содержащих Bi(V), Fe(IV), Cu(III) и Cu(I)*

Измерения ЭДС в системе Pt–хлоридсеребряный электрод в процессе растворения оксидов позволяет обнаружить в них окислитель или восстановитель [26]. При растворении в 1 М HCl трех висмутсодержащих оксидов –  $\text{BaBiO}_3$ , сверхпроводящего ( $T_c = 20$  К)  $\text{K}_x\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$  и  $\text{NaBiO}_3$ , используемого в качестве эталона Bi(V) при исследовании валентного состояния висмута, – наблюдается однотипное поведение, а именно увеличение ЭДС на  $\approx 220$  мВ (рис. 3, кривые 1–3). Растворение оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  не сопровождается изменением потенциала (рис. 3, кривая 4).

Растворение оксида  $\text{SrFeO}_{2.87}$  в 1 М HCl происходит при большем повышении ЭДС на  $\sim 500$  мВ (рис. 3, вставка). Совершенно очевидно, что по-

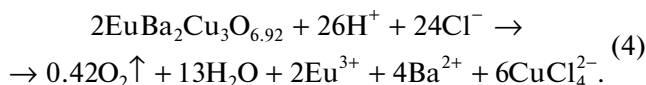
вышение ЭДС связано с образованием при растворении оксидов окислителя, которым в первую очередь является хлор, возможно, и кислород:



Хлор в продуктах растворения обнаружен с помощью двух реакций: с *N,N*-диметил-*n*-фенилендиаминном по появлению розового окрашивания и с *o*-толидином (желтое пятно на фильтровальной бумаге). Снижение потенциала на заключительном этапе растворения (рис. 3) во всех случаях обусловлено удалением хлора из раствора потоком аргона.

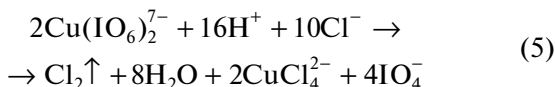
В отличие от оксидов висмута при растворении  $\text{SrFeO}_{2.87}$  в измеряемом смешанном потенциале присутствуют как минимум две составляющие, обусловленные наличием в растворе двух окислителей – хлора ( $E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1.3583 \text{ В}$ ) и железа(III) ( $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.771 \text{ В}$ ) [28].

Такой же характер изменения потенциала во времени наблюдается при растворении в аналогичных условиях сверхпроводящего ромбического оксида  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$  и эталонного ДПК(III) (рис. 4, кривые 3 и 5):

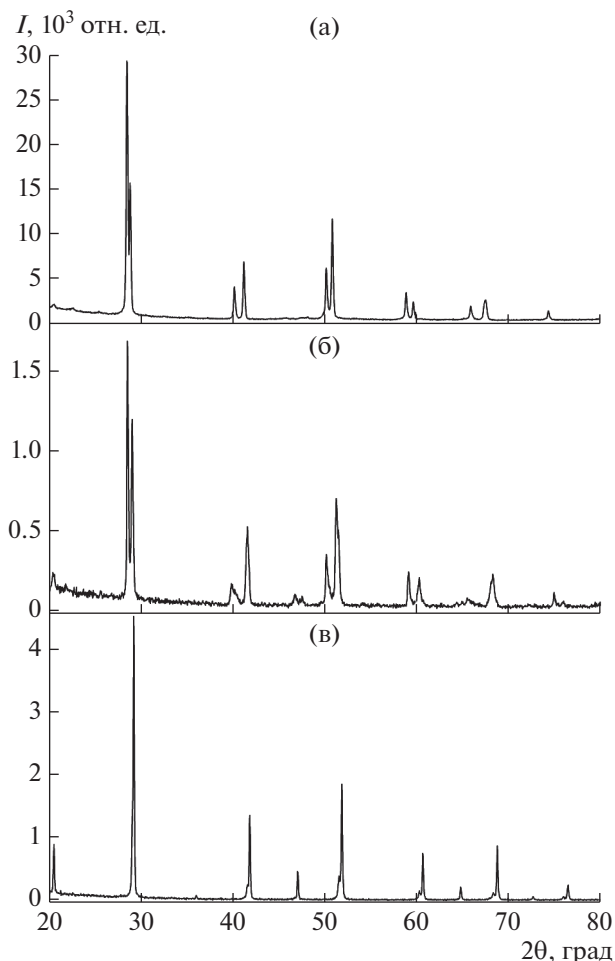


Образование кислорода ранее наблюдали [29] при растворении в 10%-ной  $\text{HCl}$  образцов ромбических фаз состава  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.70-6.94}$  ( $\bar{\text{Cu}} = 2.13-2.29$ ) и  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.76-6.88}$  ( $\bar{\text{Cu}} = 2.17-2.25$ ).

Повышение ЭДС при растворении ромбической фазы  $\text{Eu-123}$  составляет  $\sim 300 \text{ мВ}$ , для ДПК(III) еще выше ( $\sim 450 \text{ мВ}$ ). При высокой концентрации  $\text{Cu(III)}$  в растворе окисляются хлорид-ионы:



При растворении эталонного по  $\text{Cu(II)}$  оксида  $\text{CuO}$  (рис. 4, кривая 1) ЭДС, измеренная в 1 М  $\text{HCl}$ , не меняется во времени, значит, в раствор не переходят ни окислители, ни восстановители, как



**Рис. 2.** Дифрактограммы, демонстрирующие фазовые превращения материнского оксида  $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{O}_{6.55}$  (а), члена гомологического ряда  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  ( $m = 2, n = 1$ ), полученного в атмосфере аргона при  $T = 850^\circ\text{C}$ , в прекурсор  $\text{KBa}_{m-1}\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  (б) при отжиге смеси исходного  $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{O}_{6.55}$ :  $\text{KNO}_3$  (1 : 1) в той же атмосфере при  $800^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. При последующем низкотемпературном отжиге ( $450^\circ\text{C}$ , 1 ч) в атмосфере кислорода формируется сверхпроводящий оксид  $\text{K}_x\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  ( $T_c = 20 \text{ К}$ ) (в) с кубической ячейкой. Рефлексы, расположенные слева от основных, принадлежат примесной кубической фазе  $\text{K}_x\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  с  $m/(m+n) = 0.72-0.95$ .

и в случае растворения  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (рис. 3, кривая 4). Этот эксперимент опровергает выводы [30], где наблюдали образование  $\text{Cu(I)}$  при растворении  $\text{CuO}$  в  $\text{HCl}$ . В работе отсутствует информация о характеристиках используемого образца оксида и его предыстории.

Растворение  $\text{Cu}_2\text{O}$  происходит с резким снижением потенциала на  $\sim 600 \text{ мВ}$ , что объясняется образованием в растворе сильного восстановителя –  $\text{Cu(I)}$  ( $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0.159 \text{ В}$ ) в виде хлоридных комплексов:

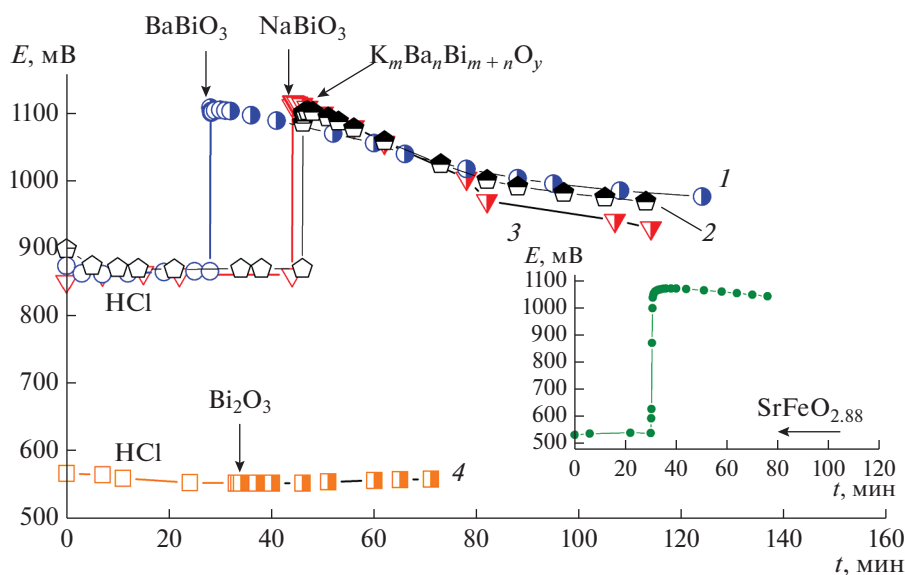


Рис. 3. Изменение потенциала Pt электрода от времени в процессе растворения BaBiO<sub>3</sub> (1), сверхпроводящего ( $T_c = 20$  К)  $K_xBa_mBi_{m+n}O_y$  (2), эталонных NaBiO<sub>3</sub> (3), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4) и SrFeO<sub>2.88</sub> (вставка) в 1 М HCl в атмосфере аргона. Момент введения оксидов показан стрелкой.

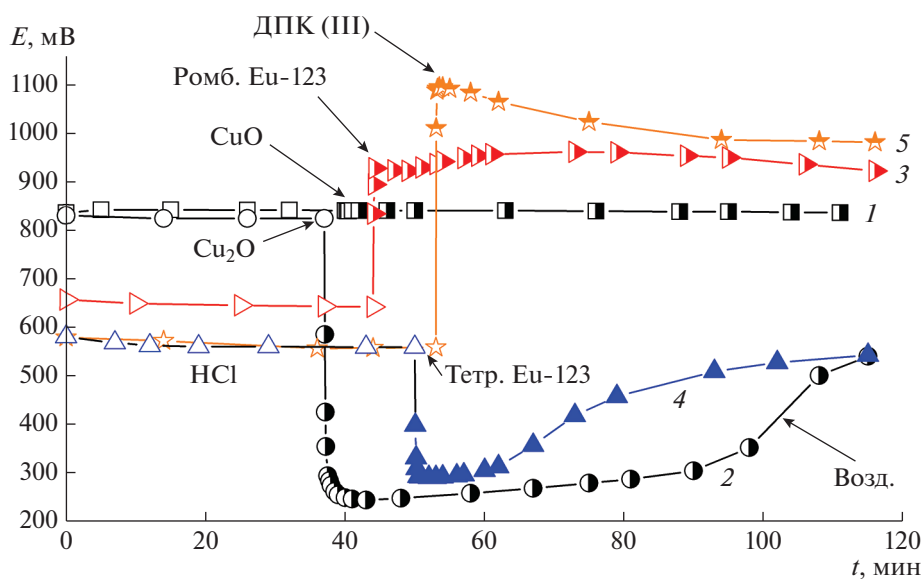
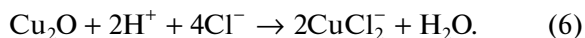


Рис. 4. Изменение потенциала Pt электрода от времени в процессе растворения CuO (1), Cu<sub>2</sub>O (2), ромбического (3), тетрагонального Eu-123 (4) и эталонного ДПК(III) (5) в 1 М HCl в атмосфере аргона. Момент введения ДПК(III) и оксидов показан стрелкой.



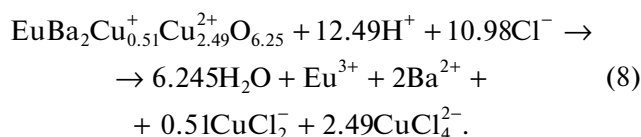
Подъем потенциала на заключительном этапе растворения обусловлен окислением Cu(I) в Cu(II) примесью кислорода в аргоне:



что подтверждается повышением потенциала, когда аргон прекращали барботировать через раствор (рис. 4, кривая 2).

С учетом средней степени окисления меди, рассчитанной по результатам йодометрического титрования, ионный состав несверхпроводящей тетрагональной фазы Eu-123 может быть представ-

лен как  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_{0.51}\text{Cu}_{2.49}^{2+}\text{O}_{6.25}$ . Растворение этой фазы идет со снижением потенциала на  $\sim 300$  мВ (рис. 4, кривая 4), что обусловлено образованием в растворе хлоридных комплексов  $\text{Cu(I)}$ :



Наличие  $\text{Cu(I)}$  доказано положительным тестом с батокупроином.

Таким образом, продукты растворения тетрагональной и ромбической фаз  $\text{Eu-123}$  в 1 М  $\text{HCl}$  отличаются своими окислительно-восстановительными свойствами: тетрагональная фаза в растворе образует восстановитель, а ромбическая фаза – окислитель (рис. 4).

*Роль кислорода в процессах фазообразования в системах  $\text{Ba-Bi-O}$ ,  $\text{K-Ba-Bi-O}$ ,  $\text{Y(Eu)-Ba-Cu-O}$  и  $\text{Sr-Fe-O}$*

В процессе синтеза оксидов  $\text{SrFeO}_{3-x}$  атмосферный кислород обеспечивает окисление  $\text{Fe(III)}$ , благодаря чему формируются различные по содержанию кислорода, соотношению  $\text{Fe(IV)/Fe(III)}$  и по структуре фазы.

В ряде работ [1, 7, 31] независимо от используемого метода (золь-гель, твердофазный синтез) температура окончательного отжига составляет  $1300^\circ\text{C}$ . Закаленный от  $1300^\circ\text{C}$  образец имеет состав  $\text{SrFeO}_{2.68}$  [7] со средней степенью окисления  $\bar{\text{Fe}} = 3.36$  и, по всей вероятности, представляет собой смесь фаз  $\text{SrFeO}_{3-x}$ , которые при медленном охлаждении на воздухе окисляются до тетрагональной фазы  $\text{SrFeO}_{2.87}$  [3]. Содержание  $\text{Fe(IV)}$  увеличивается от 36 до 74%.

Как показано во введении, в оксиде с катионным соотношением  $\text{Sr} : \text{Fe} = 1 : 1$  реализуется широкий спектр валентных состояний железа – II, III и IV. Структура и свойства образующихся оксидов зависят от соотношения “разновалентных” форм железа, задающих определенное содержание кислорода в оксиде. С более высокой валентностью, чем  $\text{Fe(IV)}$ , известен оксид  $\text{SrFe}^{\text{VI}}\text{O}_4$ , который теряет кислород в интервале  $80-600^\circ\text{C}$  с восстановлением  $\text{Fe(VI)}$  до низких степеней окисления [32]. Проследить характер изменения валентного состояния железа в оксидах системы  $\text{Sr-Fe-O}$  других катионных составов не представляется возможным из-за отсутствия необходимых экспериментальных данных.

В системах  $\text{Y(Eu)-Ba-Cu-O}$  тетрагональные несверхпроводящие, обедненные кислородом оксиды  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-\delta}$  ( $\text{Y-123}$ ) [11] и  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-\delta}$  ( $\text{Eu-123}$ ) [12] формируются при отжиге на воздухе

в области  $T \approx 900-1000^\circ\text{C}$ . Средняя степень окисления меди  $\bar{\text{Cu}}$  в тетрагональных фазах составляет, соответственно, 1.86 и 1.73–1.83, что предполагает наличие в их структуре 14 и 17–27%  $\text{Cu(I)}$  от общего количества меди.

При медленном охлаждении на воздухе или низкотемпературном отжиге в атмосфере кислорода ( $400-500^\circ\text{C}$ ) тетрагональные оксиды  $\text{Y(Eu)Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-\delta}$  претерпевают фазовые превращения в ромбические сверхпроводящие фазы  $\text{Y(Eu)Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$ , содержащие часть меди в формальной степени окисления + 3 и характеризующиеся значениями  $\bar{\text{Cu}}$ , равными 2.26 для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$  [13] и 2.24–2.29 для  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$  [14].

В матричной системе  $\text{Ba-Cu-O}$  [10], так же как и в системе  $\text{Ba-Bi-O}$  [13], с обогащением оксидов щелочноземельным металлом увеличивается доля меди в высшей степени окисления и, соответственно, доля  $\text{Bi(V)}$  в оксидах  $\text{Ba-Bi-O}$ . Обогащенные барием члены гомологического ряда  $\text{Ba}_m + n\text{Bi}_m\text{O}_y$  ( $m = 1-10$ ;  $n = 0-5, 7-9, 11, 13, 17$ ) [13] состава ( $\text{Ba} : \text{Bi}$ ) 25 : 8, 3 : 1, 11 : 4 и 5 : 2 содержат близкое к 100% количество  $\text{Bi(V)}$ .

В системе  $\text{Ba-Bi-O}$  центральный оксид  $\text{BaBiO}_{2.5}$  с наибольшим дефицитом кислорода, не содержащий  $\text{Bi(V)}$ , синтезируется в инертной атмосфере и при высокой температуре [13, 21, 33]. Как показано в [33], образец состава  $\text{Ba} : \text{Bi} = 1 : 1$  при охлаждении от  $1100^\circ\text{C}$  в присутствии кислорода в области ликвидус–солидус претерпевает фазовые превращения в оксиды гомологического ряда  $\text{Ba}_m + n\text{Bi}_m\text{O}_y$  состава ( $\text{Ba} : \text{Bi}$ ) 17 : 9, 9 : 5, 3 : 2, 4 : 3 и 5 : 4 с последующими твердофазными превращениями с участием оксидов  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  ( $m = 1-9$ ;  $n = 0-3, 5, 7, 9$ ) [13, 33] и обедненных кислородом фаз  $\text{Ba}_{2n}\text{Bi}_{n+1}^{3+}\text{Bi}_{n-1}^{5+}\text{O}_{6n-1}$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) [21], характеризующихся различным содержанием кислорода и  $\text{Bi(V)}$ . Процесс окисления заканчивается образованием перовскита  $\text{BaBiO}_3$ , в котором средняя степень окисления висмута  $\bar{\text{Bi}} = 4.0$  [27]. Аналогичного состояния железа в центральном оксиде системы  $\text{Sr-Fe-O}$  экспериментально достичь труднее: как указывалось выше, оксид  $\text{SrFeO}_3$  ( $\bar{\text{Fe}} = 4.0$ ) можно синтезировать только в особых условиях [3, 6, 7]. Если обедненные кислородом фазы  $\text{Ba}_{2n}\text{Bi}_{n+1}^{3+}\text{Bi}_{n-1}^{5+}\text{O}_{6n-1}$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) [21] легко окислить до  $\text{BaBiO}_3$ , то  $\text{SrFeO}_{2.87}$  невозможно окислить до  $\text{SrFeO}_3$  в условиях длительного (240 ч) низкотемпературного ( $360^\circ\text{C}$ ) отжига в потоке кислорода [31]. Оксид  $\text{SrFeO}_{2.87}$  является одной из наиболее термодинамически устойчивых фаз  $\text{SrFeO}_{3-x}$ .

**Таблица 1.** Окислительно-восстановительные свойства Bi(V), Fe(IV) и Cu(III)

№	Реагент	Аналитический признак		
		Bi(V)	Fe(IV)	Cu(III)
1	1 M HCl	$\uparrow Cl_2$	$\uparrow Cl_2$	$\uparrow O_2$
2	Mn(II) в среде HNO <sub>3</sub>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> красно-фиолетовый	Mn(II)	Mn(II)
3	Ce(III) в среде HNO <sub>3</sub>	Ce(IV) желтый	Ce(III)	Ce(III)
4	IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> в щелочной среде	IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	ДПК(III) желто-коричневый
5	ДПК(II)	ДПК(III) желто-коричневый	ДПК(II)	ДПК(III) желто-коричневый
6	Метиловый красный	Бесцветные продукты окисления		
7	Основание Арнольда	Синие продукты окисления		

Примечательно, что промежуточные по содержанию кислорода ( $2.5 < (3 - x) < 3.0$ ) фазы SrFeO<sub>3-x</sub> и BaBiO<sub>3-x</sub> по составу близки между собой. В первом случае состав SrFeO<sub>2.69</sub> [34], SrFeO<sub>2.73-2.77</sub> [1-3, 31], SrFeO<sub>2.80-2.81</sub> [31, 34], SrFeO<sub>2.86-2.87</sub> [1-3, 34], SrFeO<sub>2.93</sub> [31], SrFeO<sub>2.97</sub> [1, 2, 34]. По всей вероятности, каждая из фаз имеет область гомогенности по кислороду, в пределах которой ее структура остается неизменной. Во втором случае состав первых четырех членов ряда Ba<sub>2n</sub>Bi<sup>3+</sup>Bi<sup>5+</sup>O<sub>6n-1</sub> ( $n = 1, 2, \dots$ ) [21], BaBiO<sub>2.50</sub> ( $n = 1$ ), BaBiO<sub>2.75</sub> ( $n = 2$ ), BaBiO<sub>2.83</sub> ( $n = 3$ ) и BaBiO<sub>2.88</sub> ( $n = 4$ ) идеально совпадает с составом оксидов SrFeO<sub>2.50</sub>, SrFeO<sub>2.75</sub>, SrFeO<sub>2.83</sub> и SrFeO<sub>2.88</sub>. Оксид BaBiO<sub>2.97</sub> [21], идентичный по химическому составу SrFeO<sub>2.97</sub>, соответствует члену с  $n = 15$ . Если обедненные кислородом фазы SrFeO<sub>3-x</sub>, характеризующиеся разными картинами дифракции, легко синтезируются в однофазном состоянии, то индивидуальные тетрагональные перовскитоподобные обедненные кислородом фазы ряда Ba<sub>2n</sub>Bi<sup>3+</sup>Bi<sup>5+</sup>O<sub>6n-1</sub> с близкими параметрами элементарных ячеек, за исключением оксида BaBiO<sub>2.50</sub>, не выделены [21].

Свойства и структура оксидов Ba-Bi-O и K-Ba-Bi-O зависят от валентного состояния висмута и содержания кислорода. Зависимость структуры фаз от состояния висмута наглядно демонстрирует рис. 2, на котором представлены типичные дифрактограммы оксидов Ba<sub>m</sub>Bi<sub>m+n</sub>O<sub>y</sub>, KBa<sub>m-1</sub>Bi<sub>m+n</sub>O<sub>y</sub> и K<sub>x</sub>Ba<sub>m</sub>Bi<sub>m+n</sub>O<sub>y</sub>. На каждой стадии синтеза происходит поглощение кислорода, о чем свидетельствует увеличение значений  $\bar{V}$ : 3.03 в исходном (Ba<sub>m</sub>Bi<sub>m+n</sub>O<sub>y</sub>), 3.32 в KBa<sub>m-1</sub>Bi<sub>m+n</sub>O<sub>y</sub> и 4.16 в конечном (K<sub>x</sub>Ba<sub>m</sub>Bi<sub>m+n</sub>O<sub>y</sub>) оксиде. Примечательно, что с увеличением доли Bi(V) в оксиде

объем элементарной ячейки  $\bar{V}$  закономерно уменьшается: 86.04 Å<sup>3</sup> в исходном матричном оксиде, 84.65 Å<sup>3</sup> в промежуточном и 79.84 Å<sup>3</sup> в сверхпроводящей фазе.

*Окислительная способность Bi(V), Fe(IV) и Cu(III)*

Свойства сложных оксидов Ba-Bi-O и K-Ba-Bi-O, содержащих Bi(V), детально ранее описаны в [25, 26]. Поведение в окислительно-восстановительных реакциях Fe(IV), присутствующего в оксиде SrFeO<sub>2.87</sub>, исследовано в [23]. Все рассматриваемые высоковалентные формы Bi(V), Fe(IV) и Cu(III) способны окислять метиловый красный и основание Арнольда, о чем свидетельствует обесцвечивание первого и образование синих продуктов окисления во втором (табл. 1). Из неорганических ионов они окисляют Cl<sup>-</sup> (Cu(III) только при высокой концентрации). Сравнение окислительно-восстановительных свойств рассматриваемых систем показывает, что наиболее сильным окислителем является Bi(V), способный окислять Mn(II) с образованием перманганат-ионов и Ce(III) → Ce(IV). Эти свойства характеризуют Bi(V) как более сильный окислитель, чем Fe(IV) и Cu(III). Только Cu(III) способен образовывать ДПК(III) с щелочным раствором перйодата, который в присутствии Cu(II) окисляется оксидами, содержащими Bi(V), до ДПК(III) [26].

В литературе не прекращается дискуссия о природе окислительных свойств сложных висмутатов, ферратов, купратов. Альтернативой Bi(V), Fe(IV) и Cu(III) могут быть необычные валентные формы кислорода, отличные от O<sup>2-</sup>, такие как O<sub>4</sub><sup>-</sup>, O<sub>3</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, O<sup>-</sup>, O<sup>0</sup> [35, 36]. Выполненные в ряде работ [23, 25, 26] исследования показывают, что окислителем в исследуемых оксидах SrFeO<sub>3-x</sub>,



$\text{BaBiO}_3$ ,  $\text{K}_x\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  не могут быть дипероксид-ионы. Эти ионы способны к образованию из других необычных валентных форм кислорода в результате реакций диспропорционирования [35]. Тесты на дипероксид-ионы с известными реагентами ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$  и  $\text{Ti(IV)}$  в кислых средах) отрицательны. Потенциометрические измерения показывают: растворение оксидов  $\text{SrFeO}_{2.87}$ ,  $\text{BaBiO}_3$ ,  $\text{K}_x\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ ,  $\text{NaBiO}_3$  и ромбической фазы  $\text{Eu-123}$  в 1 М  $\text{HCl}$  происходит с повышением потенциала Pt-электрода (рис. 1 и 2), что характерно для окислителей. Пероксид-ионы наряду с окислительными свойствами обладают и восстановительными [35]. В процессе растворения пероксида  $\text{BaO}_2$  в кислой среде наблюдается резкое снижение ЭДС [26], характерное для восстановителей. Исследуемые оксиды, за исключением тетрагональной фазы  $\text{Eu-123}$ , восстановительные свойства не проявляют. Как показано выше, тетрагональная фаза  $\text{Eu-123}$  является восстановителем из-за наличия в его структуре  $\text{Cu(I)}$ .

В купратах ситуация более сложная [37–40], чем в ферратах и висмутатах. Однако можно привести данные работ, в которых доказывается наличие  $\text{Cu(III)}$  в сверхпроводящем оксиде  $\text{Y-123}$ . Так, в результате теста с перманганатом показано [41], что в этом оксиде отсутствуют дипероксид-ионы. Кроме того,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$  с щелочным раствором перйодата образует ДПК(III) [42]. Пероксид восстанавливает ДПК(III) и при наличии дипероксид-ионов в оксиде реакция его с  $\text{KIO}_4$  была бы невозможной.

*Окислительно-восстановительные свойства редокс-систем  $\text{Bi(V)}/\text{Bi(III)}$ ,  $\text{Fe(IV)}/\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Cu(III)}/\text{Cu(II)}$  и  $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$*

Высоковалентные состояния  $\text{Fe(IV)}$ ,  $\text{Cu(III)}$ ,  $\text{Bi(V)}$  как в простых, так и в сложных оксидах достаточно стабильны при низких температурах. При нагревании оксидов, содержащих  $\text{Fe(IV)}$ ,  $\text{Cu(III)}$ ,  $\text{Bi(V)}$ , происходит восстановление, соответственно, до  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Bi(III)}$ .  $\text{Fe(IV)}$  обнаруживается в оксиде  $\text{SrFeO}_{3-x}$  до высоких температур (при  $1300^\circ\text{C}$  в образце состава  $\text{SrFeO}_{2.68}$  [7] содержится 36%  $\text{Fe(IV)}$ ). Авторы [2, 43] предполагали, что в атмосфере азота при  $1000^\circ\text{C}$  состав оксида  $\text{SrFeO}_{2.50}$ . В действительности для восстановления  $\text{Fe(IV)} \rightarrow \text{Fe(III)}$  в оксиде  $\text{SrFeO}_{3-x}$  с образованием  $\text{SrFeO}_{2.50}$  достаточно кратковременного (2 ч) отжига в атмосфере аргона ( $1000^\circ\text{C}$ ) [7] или более длительного (12 ч) при  $500^\circ\text{C}$  в смеси аргона с 5%  $\text{H}_2$  [3].

С повышением температуры до  $\sim 1350\text{--}1440^\circ\text{C}$  [4] в оксидах  $\text{Sr-Fe-O}$  начинается восстановление  $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$ . Полное восстановление  $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$  в оксиде  $\text{SrFeO}_{3-x}$  происходит

только в присутствии  $\text{CaH}_2$  [9]. Таким образом, в отличие от  $\text{Cu(II)}$  в оксидах  $\text{Y(Eu)-Ba-Cu-O}$  восстановление  $\text{Fe(III)}$  до низшего  $\text{Fe(II)}$  в системе  $\text{Sr-Fe-O}$  происходит сложнее, поэтому оксид железа(II)-стронция  $\text{SrFeO}_2$  можно получить только с применением дополнительных восстановителей ( $\text{CaH}_2$ ).

В медьсодержащих системах  $\text{Ba-Cu-O}$  и  $\text{Y(Eu)-Ba-Cu-O}$  восстановление  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$  происходит достаточно легко. Расплавы системы  $\text{Ba-Cu-O}$  в значительной степени обогащены  $\text{Cu(I)}$  (до  $\bar{\text{Cu}} = 1.35$  при температуре  $1000^\circ\text{C}$ ) [10]. Тетрагональные фазы  $\text{Y(Eu)Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-\delta}$ , независимо от атмосферы синтеза (воздух, чистый кислород или аргон), обеднены кислородом и содержат  $\text{Cu(I)}$ : в атмосфере кислорода при  $800^\circ\text{C}$  средняя степень окисления в оксиде  $\text{Y-123}$   $\bar{\text{Cu}} = 1.96$ , а при  $950^\circ\text{C}$  в  $\text{Eu-123}$  составляет  $1.90\text{--}1.91$  [11, 12]. Если простой оксид меди(II)  $\text{CuO}$  восстанавливается до  $\text{Cu}_2\text{O}$  при  $T = 1026\text{--}1100^\circ\text{C}$ , то в сложных оксидах меди, содержащих  $\text{Ba}$ ,  $\text{Y}$  или  $\text{Eu}$ , эта температура снижается на  $\sim 150\text{--}200^\circ\text{C}$ .

Данные об условиях синтеза и термической устойчивости простого оксида  $\text{Cu}_2\text{O}$  в литературе крайне противоречивы. По всей вероятности, оптимальные условия синтеза этого оксида не найдены.  $\text{Cu(III)}$  в ромбических сверхпроводящих фазах  $\text{Y(Eu)Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$  легко восстанавливается до  $\text{Cu(II)}$  при  $T \approx 700\text{--}800^\circ\text{C}$ , а затем до  $\text{Cu(I)}$  с образованием несверхпроводящих тетрагональных фаз  $\text{Y(Eu)Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-\delta}$ .

Главным фактором, определяющим валентное состояние меди и висмута в сложных оксидах, является температура, а не парциальное давление кислорода. По аналогии с оксидами  $\text{Ba-Cu-O}$  и  $\text{Y(Eu)-Ba-Cu-O}$  в системе  $\text{Ba-Bi-O}$  в области ликвидус–солидус независимо от  $P(\text{O}_2)$  формируются фазы, практически не содержащие  $\text{Bi(V)}$  [13]. Медленное охлаждение фаз, включающих  $\text{Cu(I)}$  и  $\text{Bi(III)}$ , в кислородсодержащей атмосфере приводит к окислению их в субсолидусной области. Это благоприятно для отдельных оксидов, таких как  $\text{Ba}_2\text{CuO}_{3.45}$ ,  $\text{BaCuO}_{2.5}$ ,  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5.5}$ , и губительно для фазы  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ . Обогащенные барием оксиды  $\text{Ba-Bi-O}$  (ряд фаз  $\text{Ba}_m\text{Bi}_n\text{O}_y$ ,  $\text{BaBiO}_3$ ) не разлагаются в аналогичных условиях в отличие от оксидов  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ , существующих на воздухе только в области ликвидус–солидус.

Простые высшие оксиды висмута(V) ( $\text{Bi}_2\text{O}_5$ ) и висмута(III,V) ( $\text{Bi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_4\text{O}_7$ ) при нагревании легко теряют кислород с восстановлением  $\text{Bi(V)} \rightarrow \text{Bi(III)}$  [44–46]:  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  термически устойчив до  $150^\circ\text{C}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  – до  $\sim 350^\circ\text{C}$ , а  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  – до  $380^\circ\text{C}$ . Таким образом, температура разложения простого оксида снижается с увеличением в нем доли  $\text{Bi(V)}$ .

Оксиды гомологического ряда  $Va_m + nBi_mO_y$  состава (Ba : Bi) 15 : 4, 19 : 6, 25 : 8 и 3 : 1, обогащенные Bi(V), стабильны на воздухе до высоких температур (~850–1250°C) [13]. Обогащенные барием в меньшей степени фазы  $Va_m + nBi_mO_y$  состава (Ba : Bi) 11 : 4, 21 : 8, 5 : 2, 9 : 4 и 2 : 1 не разлагаются только в субсолидусной области (ниже ~850°C). Таким образом, обогащение оксидов  $Va_m + nBi_mO_y$  барием, как правило, способствует расширению области термической устойчивости практически до области ликвидус–солидус, а это значит, что восстановление Bi(V)→Bi(III) происходит при более высокой температуре (фазы катионного состава (Ba : Bi) 15 : 4 и 19 : 6 термически устойчивы, соответственно, до 1265 и 1235°C). Сложные оксиды системы K–Ba–Bi–O термически менее устойчивы (до ~800°C), чем оксиды  $Va_m + nBi_mO_y$ , что, по всей вероятности, связано с высокой летучестью оксидов калия. Термическое разложение оксидов систем Ba–Bi–O и K–Ba–Bi–O происходит чаще всего с изменением катионного состава, потерей кислорода и сопровождается восстановлением Bi(V) до Bi(III) [13]. Расплавы оксидов Ba–Bi–O в интервале составов 30–100 мол. %  $BiO_{1.5}$  и K–Ba–Bi–O практически не содержат Bi(V) [13, 22].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализ процессов фазообразования в системах Sr–Fe–O, Ba–Cu–O, Y(Eu)–Ba–Cu–O, Ba–Bi–O и K–Ba–Bi–O показывает, что синтезы сложных оксидов происходят однотипно через образование обедненных кислородом фаз в условиях высоких температур. Эти фазы в процессе медленного охлаждения или низкотемпературного отжига в кислородсодержащей атмосфере насыщаются кислородом с окислением Fe(III) → Fe(IV), Cu(I) → Cu(II) → Cu(III) и Bi(III) → Bi(V) и образуют оксиды с магнитными (Sr–Fe–O) и сверхпроводящими (Y(Eu)–Ba–Cu–O и K–Ba–Bi–O) свойствами. Большинство оксидов рассматриваемых систем нестехиометричны по кислороду. Не исключено, что обнаруженные закономерности будут наблюдаться и в других оксидных системах с металлами переменной валентности (титан, ванадий, марганец, никель).

### БЛАГОДАРНОСТИ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takano M., Okita T., Nakayama N., Bando Y., Takeda Y., Yamamoto O., Goodenough J.B. // J. Solid State Chem. 1988. V. 73. P. 140. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90063-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90063-1)

2. Takeda Y., Kanno K., Takada T., Yamamoto O., Takano M., Nakayama N., Bando Y. // J. Solid State Chem. 1986. V. 63. № 2. P. 237. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(86\)90174-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90174-X)
3. Hodges J.P., Short S., Jorgensen J.D., Xiong X., Dabrowski B., Mini S.M., Kimball C.W. // J. Solid State Chem. 2000. V. 151. P. 190. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8640>
4. Langhof N., Seifert D., Göebbels M., Töpfer J. // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. № 9. P. 2409. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.05.039>
5. Brisi C., Rolando P. // Ann. Chim. (Rome). 1969. V. 59. № 5. P. 385.
6. MacChesney J.B., Sherwood R.C., Potter J.F. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 6. P. 1907. <https://doi.org/10.1063/1.1697052>
7. Wattiaux A., Fournes L., Demourgues A., Bernaben N., Grenier J. C., Pouchard M. // Solid State Commun. 1991. V. 77. № 7. P. 489. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(91\)90726-C](https://doi.org/10.1016/0038-1098(91)90726-C)
8. Ващук В.В., Кохановский Л.В., Юшкевич И.И. // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. № 1. С. 90.
9. Tsujimoto Y., Tassel C., Hayashi N., Watanabe T., Kageyama H., Yoshimura K., Takano M., Ceretti M., Ritter C., Paulus W. // Nature. 2007. V. 450. P. 1062. <https://doi.org/10.1038/nature06382>
10. Климова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Ван К.В., Федотов В.К. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 4. С. 553.
11. Климова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 9. С. 1278.
12. Климова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. // Физика металлов и металловедение. 2018. Т. 119. № 3. С. 232. <https://doi.org/10.7868/S0015323018030038>
13. Климова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 12. С. 2081.
14. Климова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 5. С. 715.
15. Zhang W., Osamura K. // Jpn. J. Appl. Phys. 1990. V. 29. № 7A. P. L1092. <https://doi.org/10.1143/JJAP.29.L1092>
16. Wu M., Su Q., Hu G., Ren Y., Wang H. // J. Solid State Chem. 1994. V. 110. № 2. P. 389. <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1184>
17. Rao Y., Sunandana C. // J. Solid State Chem. 1995. V. 114. № 2. P. 585. <https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1088>
18. Dubé D., Champagne B. // Mater. Lett. 1990. V. 9. № 10. P. 353. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(90\)90065-T](https://doi.org/10.1016/0167-577X(90)90065-T)
19. Чесноков Г.А., Стебунов А.А., Новичков В.А., Сабиров М.Х., Стукан Р.А., Книжник А.Г., Макаров Е.Ф. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 3. № 4. С. 725.
20. Cava R.J., Batlogg B., Chen C.H., Rietman E.A., Zahurak S.M., Werder D. // Nature. 1987. V. 329. P. 423. <https://doi.org/10.1038/329423a0>
21. Климова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 6. С. 905.

22. Клиноква Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 10. С. 1605.
23. Барковский Н.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 6. С. 5. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-6-5-13>
24. Jenšovský L. // Coll. Czech. Chem. Commun. 1957. V. 22. № 5. P. 1564. <https://doi.org/10.1135/ccsc19571564>
25. Барковский Н.В. // Журн. аналитической химии. 2015. Т. 70. № 11. С. 1171. <https://doi.org/10.7868/S0044450215090030>
26. 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>
27. Cox D.E., Sleight A.W. // Solid State Commun. 1976. V. 19. № 10. P. 969. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(76\)90632-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(76)90632-3)
28. Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. М.: Химия, 1989. 248 с.
29. Dou S.X., Liu H.K., Bourdillon A.J., Savvides N., Zhou J.P., Sorrell C.C. // Solid State Commun. 1988. V. 68. № 2. P. 221. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(88\)91104-0](https://doi.org/10.1016/0038-1098(88)91104-0)
30. Горичев И.Г., Зайцев Б.Е., Шаплыгин И.С., Яшкичев В.И., Егорова О.А. // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 1. С. 74.
31. Седых В.Д., Рыбченко О.Г., Некрасов А.Н., Конева И.Е., Кулаков В.И. // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 6. С. 1099. <https://doi.org/10.21883/FTT.2019.06.47694.372>
32. Кокаровцева И.Г., Беляев И.Н., Семенякова Л.В. // Успехи химии. 1972. Т. 41. С. 1978.
33. 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>
34. Adler P., Lebon A., Damjanović V., Ulrich C., Bernhard C., Boris A.V., Maljuk A., Lin C.T., Keimer B. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. № 9. P. 094451. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.094451>
35. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. Oxford: School of Chemistry University of Leeds, 1997. 1342 p.
36. Hegde M.S., Barboux P., Chang C.C., Tarascon J.M., Venkatesan T., Wu X.D., Inam A. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 7. P. 4752. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.4752>
37. Liang N.T., Lii K.H., Chou Y.C., Tai M.F., Chen T.T. // Solid State Commun. 1987. V. 64. № 5. P. 761. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(87\)90695-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(87)90695-8)
38. Bianconi A., Comgiu Castellano A., De Santis M., Delogu P., Gargano A., Giorgi R. // Solid State Commun. 1987. V. 63. № 12. P. 1135. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(87\)91063-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(87)91063-5)
39. Shafer M.W., De Groot R.A., Plechaty M.M., Scilla G.J. // Physica C. 1988. V. 153–155. № 2. P. 836. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(88\)80113-8](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(88)80113-8)
40. Hiratani M., Miyauchi K., Kudo T. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1990. V. 27. № 1–2. P. 347.
41. Harris D.C., Vanderah T.A. // Inorg. Chem. 1989. V. 28. № 6. P. 1198. <https://doi.org/10.1021/ic00305a037>
42. Dousek F.P. // Physica C. 1990. V. 171. № 1–2. P. 156. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(90\)90469-U](https://doi.org/10.1016/0921-4534(90)90469-U)
43. Mizusaki J., Okayasu M., Yamauchi S., Fueki K. // J. Solid State Chem. 1992. V. 99. № 1. P. 166. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(92\)90301-B](https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90301-B)
44. Gattov G., Klipel W. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1980. B. 470. H. 1. S. 25. <https://doi.org/10.1002/zaac.19804700104>
45. Begemann B., Jansen M. // J. Less Common Met. 1989. V. 156. № 1–2. P. 123. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(89\)90412-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(89)90412-8)
46. Kinomura N., Kumada N. // Mat. Res. Bull. 1995. V. 30. № 2. P. 129. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(94\)00123-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(94)00123-5)

## Role of High-Valence Fe(IV), Cu(III) and Bi(V) Forms in the Processes of Phase Formation of Complex Oxides

N. V. Barkovskii\*

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

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

The effect of high-valence Fe(IV), Cu(III) and Bi(V) forms on phase formation in the Sr–Fe–O, Ba–Cu–O, Y(Eu)–Ba–Cu–O, Ba–Bi–O and K–Ba–Bi–O systems was studied using X-ray phase analysis, potentiometry and chemical analysis. It is shown that, depending on the annealing conditions (temperature and oxygen partial pressure), complex oxides are synthesized, in which the oxygen content is determined by the “mixed-valence” state of iron, copper, or bismuth. Oxides in the systems under consideration are synthesized in the same way through the formation of oxygen-deficient phases during high-temperature annealing. During slow cooling or low-temperature treatment in an oxygen-containing atmosphere, these phases are saturated with oxygen with oxidation Fe(III) → Fe(IV), Cu(I) → Cu(II) → Cu(III) and Bi(III) → Bi(V) and form phases with magnetic (Sr–Fe–O) and superconducting (Y(Eu)–Ba–Cu–O and K–Ba–Bi–O) properties. It is determined using chemical analysis that the oxidizing power of Bi(V) with respect to reducing agents is higher than oxidizing powers of Fe(IV) and Cu(III), in which they are comparable.

**Keywords:** Sr–Fe–O, Ba–Cu–O, Y(Eu)–Ba–Cu–O, Ba–Bi–O, K–Ba–Bi–O systems, valence state, X-ray diffraction patterns, potentiometry.