第3期 1998年9月 无机化学学报 JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol. 14, No. 3 Sept., 1998

BaPbO, 的生成及 EXAFS 研究

冯玉杰* 蔡伟民 周 定

0614233

(哈尔滨工业大学应用化学系,哈尔滨 150001) ビ 新 谢亚宁

(中国同步辐射中心开放实验室,北京 100039)

采用低 Pb/Ba 摩尔比及低的反应温度,以 BaCO₃和 PbO 为原料,固相反应合成了 BaPbO₃ 无机 微粉。通过 XRD 分析,确定了不同 Pb、Ba 比例下生成的 Ba-Pb-O 化合物均为立方钙钛矿结构。首次 采用 EXAFS 对 BaPbO₃ 微粉中 Pb 原子的近邻结构进行了分析,分析了在立方钙钛矿 BaPbO₃ 结构 中,氧空位的存在是导致 BaPbO₅ 具有类似金属导电性的主要原因。



1958年, Von Rudolf 等人在研究 StPbO3 材料时^[1],报道了一种新的铁电材料 BaPbO3,并确 定了其结构为立方钙钛矿型,晶格常数 0.427 nm。此后,早期的几位研究者均分别合成了 BaPbO3材料,并报道了其结构和主要性质^[2,3]。七十年代之后,对 BaPbO3 的结构出现了争议,不 少研究者先后否定了 BaPbO3 的立方钙钛矿结构,而认为 BaPbO3 是正交钙钛矿结构^[4]。八十年 代之后,在铋系超导体的研究中,人们发现铅、钡可以形成 An+1BaO3a+1的固溶体^[5,6],使得 BaPbO3的结构和性质尤为引人注目。

尽管对 BaPbO₃ 的结构尚有争议,但其许多性质均已获得应用,其中利用 BaPbO₃ 具有类似 金属的导电性的陶瓷电极已应用于许多领域^[7],但对 BaPbO₃ 的导电机制尚无定论。目前对其 导电机制有两种观点^[3],一种认为导电是由于材料内氧空位存在所导致的,另一观点认为 Pb⁴⁺的填充 d 轨道是导电的主要原因。

由于在 PbO 的熔点以上,铅极易挥发,因而以往研究者在合成 BaPbO。材料时,多采用高 的 Pb/Ba(一般 Pb 过量 30%)摩尔比,这样做一方面污染环境,另一方面也浪费原料。本文作者 经摸索确定了低温及低 Pb/Ba 摩尔比合成 BaPbO。 微粉的较适宜的工艺路线,并首次对所合成 材料的 Pb 原子近邻结构进行了测试与分析,对 BaPbO。的导电机制提出了见解。

* 通讯联系人 .

收稿日期:1997-04-28。 收修改稿日期:1997-12-10。

本研究为国防科工委"八五"攻关课题及航天部"八五"预研课题。

第一作者;冯玉杰,女,31岁,讲师;主要研究方向;环境化工中新材料及新工艺的研究。

1 实验

以 BaCO₃ 和 PbO 为反应原料合成 BaPbO₃,为确定适宜的反应条件,我们首先使不同 Ba、Pb 摩尔比例的样品在 800℃下反应 12.5 h,然后取出其中一部分样晶进行物相分析及元素分析, 继续升高温度至 900℃,令其余样晶继续反应

10 h.产物同样进行了物相分析及元素分析, 结果见表 1.采用 XRD 进行物相分析。图 1 为 1 号样品 800 C 下反应 12.5 小时的 XRD 谱 图。元素分析采用 ICP 进行。本实验的 EXAFS 是在北京国家同步辐射中心 EXAFS 工作站进 行的。采用透射法测定 Pb 原子 La 吸收边的 EX-AFS 谱。储存环能量 2GeV,电流强度 60 mA,双 晶单色器能量分辨率 $3 \times 10^{-4} \Delta E/E$,光子通量 10^{10} 光子数/s。数据处理在 EXAFS 工作站进 行,采用英国 DARESBURY 实验的 EXCURV92 数据处理程序,标样采用 PbO₂。对同一种样品



Fig. 1 XRD pattern of BaPbOs

(1 号样品 800℃反应 12.5 h)进行了两次扫描。图 2 列出了数据拟合情况,图 3 给出了 EXAFS 的径向结构函数。拟合结果列于表 2。



图 2 Pb 的 Ls 吸收边的 EXAFS 拟合谱 Fig. 2 EXAFS fit-spectrum of Pb Ls absorb-edge

2 结果与讨论

从表 1 看出,当不同比例的 PbO、BaCO。 混合反应时,800℃经 12.5 h 反应,产物的 XRD 诺中已无 BaCO。相,说明 800℃下 BaPbO。的生成可以进行完全,但产物中 Ba、Pb 的摩尔比基本未发生变化,这一结果说明 800℃下 Pb 的挥发极微量。从表 1 还可看出,当产物中 Pb:Ba(摩尔比)<1时,产物中均只含有与立方 BaPbO。具有相同衍射条纹数的一相(称为 A 相),而当 Pb : Ba(摩尔比)>1时,产物中除含有生成的 BaPbO。相外,还含有过量的 PbO 相,这一结果说

第14卷

明,本实验条件下能够合成具有立方钙钛矿结构且 Ba/Pb≥1的 Ba-Pb-O相。由以上分析知,满 足生成单相且无铅空位的 BaPbO₃ 有两条途径,一是以 Pb/Ba 约为1的原料比例,在低于 PbO 熔点的较低的温度 800 C下反应,虽然反应时间较长,但铅挥发甚微;二是可以使原料中 Pb/Ba >1,在较高的温度下合成。显然,第一种方法既不浪费原料,又不污染环境,应是制备 BaPbO₁ **微粉较适宜的工艺条件。**

表 1 800 C和 900 C下 PbO 和 BaCO,反应产物的摩尔比及物相组成

Table 1 Mole Ratio and Phase Composition of the Reaction Products of PbO and BaCO,

at 800 C and 900 C Respectively

	reaction	1	2	3	4	5	5	7	8
	condition								
Ba + Pb	raw material	1:1	1 + 1.1	1 1.2	1 + 1.3	1 1 4	1 = 1.5	1 + 1.6	1 + 1, 7
(mole)	800°, 12.5 h	1 · 0. 998	1 = 1.109	1 = 1.199	1 : 1.285	1 : 1.383	1 + 1.495	1 • 1.576	1 : 1.685
	900 С. 10 Б	1 • 0.733	1 = 0.824	1 0.824	1 = 0. 919	1:1.081	1 + 1.084	1:1.290	1 • 1.420

从 BaPbO₃ 的 XRD 谱看出,本实验条件下所生成的 BaPbO₃ 为立方钙钛矿结构,晶胞常数 0.427 nm。XRD 图中粉末衍射线未发生分裂,说明本实验条件生成的 BaPbOs 无向四方或正交 畸变的倾向。

表 2 BaPbO, 中 Pb-O 键长及 Pb 的配位数

Table 2 Coordination of Pb and Pb-O Distance in BaPbO.

	Ba + Pb(mole ratio)	coordination of Pb	Pb-O distance (nm)
1	1 + 0 . 9980	5. 6	0. 2137
2	1 + 0 , 9980	5.6	0.2139

从图 3 的 Pb 原子的径向结构函数可以看 出,Pb原子的第一配位峰对称性完好,说明 Pb-O 八面体排列规则, BaPbO, 晶胞无明显的 畸变发生。这一结果与 XRD 测试结果是一致 的。

从图 2 的 EXAFS 拟合谱来看,拟合数据 精确可靠。从表 2 看出,在 BaPbOs 中,两次扫 描拟合结果 Pb 的配位数均为 5.6,略低于理想 钙钛矿结构的 6 配位。说明在 BaPbOs 中 Pb 原 子周围存在氧空位,我们认为氧空位的存在是 导致 BaPbO₃ 具有类似金属导电性的主要原 Fig. 3 Radial structure function of Pb atom in BaPbO₁ 因。





为进一步证明导电性与铅原子含量的关系,我们对不同铅含量的产物(Pb: Ba<1,摩尔 比)的电阻率进行了简单的测试,结果发现低铅含量的材料的电阻率略高于高铅含量的材料的 电阻率。一般情况下,低铅含量的材料内的氧空位数量比高铅含量的材料内的氧空位数量要 少,导致其导电性能降低,这一实验结果较好地与 EXAFS 结果及本文对导电性的分析相一致。

维普资讯 http://www.cqvip.com

3 结 论

ł

1. 低温 800°C、经 12.5 h 固相反应,能够生成无铅空位的 BaPbO3 微粉。

2. 本实验制备的 BaPbOs 微粉为立方钙钛矿结构,晶胞无畸变倾向。

3. 本实验制备的材料内铅的配位数是 5. 6,低于理想钙钛矿的铅的六配位,材料内存在氧

空位。氧空位的存在是导致材料具有类似金属导电性的主要原因。

参考文献

- [1] Hoppe, V.R.; Blinne, K. Z. Fur Anorg. and Allg. Chem., 1958, (283), 251~259.
- [2] Hiroshi Ikushima; Shigeru Hayakawa Solid State Electronacs 1986,9(3),921~925.

[3] Nitta, T.; Nagase, K. J. Am. Ceram. Soc., 1985, 48(12), 642~644.

- [4] Shannon, R. D.; Bierstedt, P. E. J. Am. Ceram. Soc., 1970,53(9),635~637.
- [5] Paule, M.; Michel, C. J. Mater. Chem., 1993, 3(2), 197~121.

[6] Cava, R. J.; Takagi, H. Physical Review B, 1992,48(21):14101~14104.

[7] Fu, W. T.; Helmholdt, R. B., Mat. Res. Bull., 1992,27(4),1371~1377.

[8] Hsieh, Y. H.; Fu, S. L. Ceramics International, 1992, 18(4), 289~293.

FORMATION OF BaPbO₃ AND ITS EXAFS STUDY

Feng Yujie Cai Weimin Zhou Ding (Department of Applied Chemistry, Harben Institute of Technology, Harben 150001) Ju Xin Xie Yaning (Laboratory of BEPC, Bergag 100039)

BaPbO₃ powder is fabricated with BaCO₃ and PbO by solid reaction at low Pb/Ba mole ratio and at low reaction temperature. Phase transitions of BaPbO₃ fabricated with different Pb/Ba mole ratios are studied. The structure of BaPbO₃ at present work is cubic perovskite. Neighbor structure of Pb in the BaPbO₃ is firstly analyzed by EXAFS. The metallic conduction behavior of BaPbO₃ can be understood by the presence of oxygen vacancies in BaPbO₃.

Keywords: BaPbO₃ EXAFS XRD