

1997-02-28

Electrochemical Synthesis and Characterization of Ba Pb O and Bi Pb O Oxides

Min Zhao Liangzhong Xie

Cuiying Xu

Jinbiao Zhang

Recommended Citation

Min Zhao Liangzhong Xie, Cuiying Xu, Jinbiao Zhang. Electrochemical Synthesis and Characterization of Ba Pb O and Bi Pb O Oxides[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1997 , 3(1): Article 4.

DOI: 10.61558/2993-074X.2651

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol3/iss1/4>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

Ba-Pb-O 和 Bi-Pb-O 的电化学合成和表征

谢民* 赵良仲 徐翠英 张金彪

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘要 本文研究了用电化学方法在水溶液中合成铅基氧化物 Ba-Pb-O 和 Bi-Pb-O 的方法, 并采用 XPS, XRD 和 EDX 对电合成产物进行了表征

关键词 铅基氧化物, 电化学合成, 表征

铅基氧化物 Ba-Pb-O 和 Bi-Pb-O 在科学技术上有许多用途 例如, BaPbO₃ 及其取代物 BaPb_{1-x}Bi_xO₃ 是甲烷偶联反应的催化剂^[1]; 当 $x = 0.25$ 时, BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O₃ 具有氧化物超导体性质^[2]. 而 Bi-Pb-O 则可用作微电池的阴极材料^[3] 以及用于制造分离混合气体中氧的离子导体膜^[4], Bi-Pb-O 还可成为具有电催化活性的阳极材料, 后者在环境保护中有可能用于分解有机毒素^[5]. Ba-Pb-O 和 Bi-Pb-O 通常是在高温下以相应的氧化物(或过氧化物, 碳酸盐, 或硝酸盐)混合物热分解制备^[6,7]. Yeo 等人^[8]曾采用控制电位法于 Au 箔上电沉积 PbO₂ 膜及掺杂 Bi 的 PbO₂ 膜并以此研究氧转移的电催化反应 本文研究了在室温或热水溶液中由恒电流电化学方法制备 Ba-Pb-O 和 Bi-Pb-O 的可能性, 并对电合成的 Ba-Pb-O、Bi-Pb-O 进行表征

1 实验

1.1 Ba-Pb-O 的电化学合成

方法 1: 在 100 mL 烧杯中加入 60 mL 蒸馏水, 加热至近沸, 加入 40 g KOH 和下述研磨混合物: 8 g Ba(OH)₂ · 8H₂O, 4 g Pb(NO₃)₂ 和 1 g ZnO. 放置片刻, 待不溶物沉淀后, 取其上层饱和溶液, 加盖, 于 90 °C 左右用恒电流法电解 电解时以 Pt 丝(直径 1 mm)为阳极, Ag 丝为阴极, 表观电流恒为 2 mA, 电解 10 h 左右, 用蒸馏水和乙醇充分洗净阳极上的黑色产物, 晾干, 编号为样品 1.

方法 2: 在 100 mL 烧杯中加入 60 mL 蒸馏水, 和研磨混匀的 6.3 g Ba(OH)₂ · 8H₂O, 5 g Pb(NO₃)₂ 以及 0.5 g ZnO. 其余实验条件同方法 1, 制得的黑色阳极产物编号为样品 2.

1.2 Bi-Pb-O 的电化学合成

在 100 mL 烧杯中加入 30 mL 蒸馏水, 4 mL HNO₃(电解液中 HNO₃ 浓度接近 2 mol · L⁻¹), 3.3 g Pb(NO₃)₂, 1.6 g Bi(NO₃)₃ · 5H₂O 和 0.5 g ZnO. 等全部溶解后于室温下用恒电流法电解 Pt 丝(直径 1 mm)为阳极, Ag 丝为阴极, 表观电流恒为 2 mA. 电解 24 h 后取出电极, 用蒸馏水和乙醇充分洗净黑色阳极产物, 晾干, 编号为样品 3.

1.3 阳极电生产物的表征

将阳极电生产物研成粉末,用 ES300 型 X 射线光电子能谱(XPS)仪记录样品元素的电子谱线,以泵油的 C_{1s} 谱线(结合能为 284.6 eV)作参考.然后用 EDAX-9100 型 X 射线能谱(EDX)仪分析各样品的组成原子比,并用 Rigaku D/MAX-3B 型 X 射线衍射(XRD)仪记录各样品的粉末 XRD 谱

2 结果和讨论

XPS 测试表明,样品 1 和样品 2 的元素组成都是 Ba, Pb 和 O,但样品 1 中有痕量 K,根据 XPS 法的检测灵敏度估计, K 含量应少于 5%.样品 3 的元素组成为 Bi, Pb 和 O. EDX 分析表明样品 1 至样品 3 的成分原子比分别为 $Ba_{1.0}Pb_{0.9}O_x$, $Ba_{1.0}Pb_{2.0}O_y$ 和 $Ba_{1.0}Pb_{2.0}O_z$. 由于样品 1 中 K 含量很少, EDX 法未能测出

图 1 是样品 1 的粉末 X 射线衍射图,其衍射峰的位置及强度均与具有钙钛矿结构的 $BaPbO_3$ 符合^[9].

样品 2 无衍射峰,说明此系非晶态固体.样品 3 的衍射峰较弱较宽,其峰位置与具有四方结构的 PbO_2 基本符合^[10].可说明它是部分 Pb 被 Bi 取代的具有四方结构的 Bi-Pb-O 复合氧化物

XPS 测试还表明,样品 1 的 $Pb_{4f_{7/2}}$ 电子结合能为 137.2 eV,与 PbO_2 的结合能^[11]符合,但其 O_{1s} 电子能谱除呈现 O^{2-} 的电子峰外,还有强烈的对应于 O^{2-} 的电子峰,其 O_{1s} 结合能分别为 529.0 eV 和 530.7 eV (见图 2),两峰的相对强度比大约是 2:1.

由于样品 1 的 C_{1s} 电子能谱不产生 CO_3^{2-} 的强电子峰,而 BaO_2 的 O_{1s} 结合能为 530.6 eV^[12],所以 530.7 eV 处的氧峰很可能来自 O^{2-} 种类氧.事实上,人们对于 $BaPbO_3$ 的化学结构看法并不一致,一般认为它是 $Ba^{2+}Pb^{4+}(O^{2-})_3$,但也有人^[13]指出它可能是 $Ba^{2+}Pb^{2+}(O^{2-})_2O^{2-}$.我们的 Pb_{4f} 电子结合能的测定结果支持前者,而 O_{1s} 电子能谱支持后者,这并不矛盾.对导电性较好的 $BaPbO_3$,其 Pb_{6s} 能级和 O_{2p} 较接近, $Pb-O$ 键有高度共价性.故 Pb 的化合价只是名义价态

虽然样品 1 和样品 2 都是由相同的电合成法合成,但前者是晶态固体,后者是非晶态固体.其主要原因可归结为前者是在强碱性(大量 KOH 存在)溶液中合成的,而后者的起始原料 $Ba(OH)_2$ 虽也是强碱,但由于 $Pb(NO_3)_2$ 在溶液中的水解消耗了大量氢氧根,其饱和溶液的实际 pH 大约为 11,碱性相对较弱.非晶态固体由于结构上不存在长程序,往往有

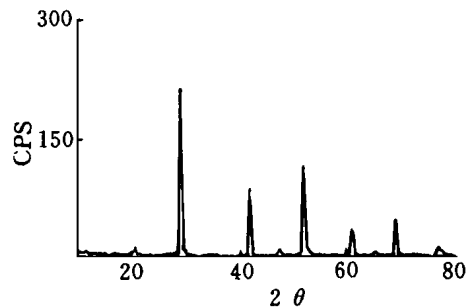


图 1 $Ba_{1.0}Pb_{0.9}O_x$ 的粉末 X 衍射图
Fig. 1 XRD pattern of $Ba_{1.0}Pb_{0.9}O_x$

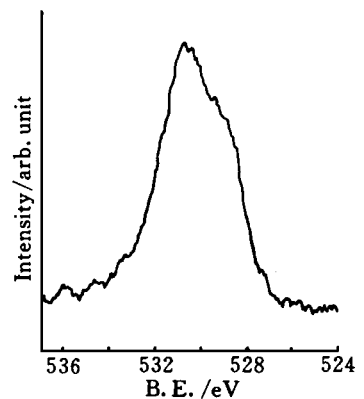


图 2 $Ba_{1.0}Pb_{0.9}O_x$ 的 O_{1s} 电子能谱图

Fig. 2 O_{1s} XPS spectrum of $Ba_{1.0}Pb_{0.9}O_x$

特殊的光学和电学性质, 所以也受到人们的重视。为进一步研究电解液的酸碱性对电生产物的影响, 我们在含 Ba 和 Pb 离子的酸性溶液中进行了电解实验。结果表明, 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 溶液中阳极产物为 PbO_2 , 而得不到 Ba-Pb-O。由此推测, Ba 和 Pb 生成复合氧化物时可能涉及到 O_2^{2-} 种类氧的生成, 即如图 2 所示。这是因为碱性环境有利于 O_2^{2-} 稳定, 而 Ba 离子又有与 O_2^{2-} 结合的倾向。

众所周知, 在酸性环境中, 含 Pb^{2+} 的溶液电解时阳极上能生成 PbO_2 , 而 Pb 和 Bi 盐不水解, 无沉淀。我们的实验已表明电解含 Pb 和 Bi 离子的酸性水溶液时, 阳极上可得到相当致密的 Bi-Pb-O 固体, 而且用此法制得的 $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_z$ 固体有较好的导电性。例如, 四电极法测试表明, 样品 3 的 Bi-Pb-O 固体的室温电阻大约为 $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 。在室温及液氮温区该样品的电阻~ 温度关系基本上呈现金属性, 电阻变化的温度系数也较小。见图 3。

XPS 测试表明 $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_z$ 的 $\text{Pb}_{4f_{7/2}}$ 电子结合能是 137.4 eV, 与 PbO_2 的结合能基本相同。因此铅的名义化合价应为 +4, 与 XRD 分析结果相符。

3 结 论

碱性溶液中, 用恒电流电解法可于阳极上合成晶态或非晶态 Ba-Pb-O, 酸性溶液中可合成 Bi-Pb-O。上述氧化物中铅的名义化合价为 +4 价。电合成的 $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_z$ 不仅致密, 而且有很好的导电性。

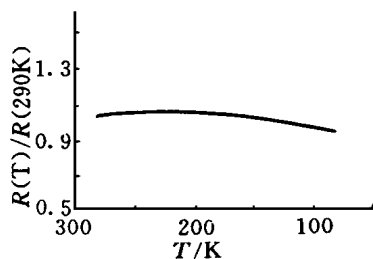


图 3 $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_z$ 的电阻与温度关系

Fig. 3 Temperature dependence of resistance for $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_z$

Electrochemical Synthesis and Characterization of Ba-Pb-O and Bi-Pb-O Oxides

Xie Min* Zhao Liangzhong Xu Cuiying Zhang Jinbiao
(Inst. of Chem., Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract Pb-based oxides Ba-Pb-O and Bi-Pb-O were synthesized from aqueous solutions by using electrochemical method. The resulting Ba-Pb-O and Bi-Pb-O were characterized using XPS, EDX and XRD. The results show that perovskite $\text{BaPb}_0.9\text{O}_3$ can be electrodeposited on the anode only from strong alkaline solution. In acid aqueous solution, conducting BiPb_2O_z oxide is formed on the anode. In these oxides the nominal valence of lead is +4.

Key words Pb-based oxides, Electrochemical synthesis, Characterization

References

- 1 Yasunobu Inoue, Hiroyuki Sano, Kazunori Sato. Catalytic properties of perovskite oxides, $\text{BaPb}_{1-x}\text{BiO}_3$, for oxidative coupling reaction of methane *J. Mater. Sci. Lett.*, 1989, 8: 17
- 2 Sleight A W, Gillson J L, Bierstedt P E. High-temperature superconductivity in the $\text{BaPb}_{1-x}\text{BiO}_3$ system. *Solid State Communications*, 1975, 17: 27
- 3 Boivin J C, Thomas D, Canonne J et al. New cathode materials for lithium batteries: Lead bismuth mixed oxides *Mater. Res. Bull.*, 1987, 22(3): 285
- 4 Dumelie M, Nowogrocki G, Boivin J C. Ionic conductor membrane for oxygen separation. *Solid State Ionics*, 1988, 28-30: 524
- 5 James G Jr, Victor G, Young Jr et al. Application of an electrochemical quartz crystal microbalance to a study of the anodic deposition of PbO_2 and Bi-PbO_2 films on gold electrodes *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141: 652
- 6 Nitta T, Nagase K, Hayakawa S et al. Formation and properties of barium metaplumbate *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1965, 48: 642
- 7 Bordovski G A, Anisimova N I, Avenesyana V T. Preparation and study of electrophysical properties of some lead oxide bismuth oxide system compounds *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 1981, 17(2): 291
- 8 Yeo I H, Sangsoo K, Robert J et al. Electrocatalysis of anodic oxygen transfer reactions: Comparison of structural data with electrocatalytic phenomena for bismuth-doped lead dioxide *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136: 1395
- 9 Powder Diffraction File, Sets 11-15. Printed in Philadelphia: Published by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1972: 373
- 10 Powder diffraction file, Set 41. Printed in Philadelphia: Published by the International Center for Diffraction Data, 1991: 604
- 11 Wagner C D, Riggs W M, Davis L E et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Printed in U. S. A.: Published by Perkin-Elmer Corporation, 1979: 160
- 12 Zhao L Z, Zhang J B. Bi and O valences in Ba-K-BiO ($M = \text{Rb, La, Eu, In, Tl}$ and Pb) and the related compounds *Solid State Communications*, 1994, 90: 709
- 13 Kharas K C C, Lunsford J H. Catalytic partial oxidation of methane over BaPbO_3 : possible involvement of peroxide ion. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111: 2336