

文章编号: CN31-1363(2000)02-0275-06

新型复合钙钛矿  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$  的水热合成和表征郑文君<sup>1</sup>, 庞文琴<sup>2</sup>

(1. 南开大学化学系, 天津 300071; 2. 吉林大学化学系无机合成与制备化学开放实验室, 长春 130023)

**摘 要:** 采用水热晶化法制备了  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$  新型钙钛矿型氧化物, 并通过 XRD、IR、SEM 和 ICP 等方法对产物物相、形貌和组成等进行了表征. 结果表明, 产物为立方钙钛矿结构, 晶胞参数为  $a=0.415\text{nm}$ , 粒度为  $1\sim 2\mu\text{m}$  具有一定团聚的多晶粉末. 产物中锑为三价和五价两种价态. 水热条件对合成影响的研究结果表明,  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$  合成的适宜碱度和  $n_{\text{Sb}(\text{V})}/n_{\text{Sb}(\text{III})}$  分别为  $8\sim 10\text{mol/L}$  KOH 和  $0\sim 1$ .

**关键词:** 水热合成; 钙钛矿; 氧化物; 锑酸盐

**中图分类号:** TQ 174 **文献标识码:** A

## 1 引言

众所周知, 钙钛矿型氧化物因其结构与组成的多样性和高度可调变性, 构成了一大类无机功能材料. 此外,  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$  等类型复合钙钛矿的  $B$  位离子超晶格现象也是无机固体化学的热点课题之一.  $\text{A}_2\text{Sb}^{\text{V}}\text{BO}_6$  和  $\text{AA}'\text{Sb}^{\text{V}}\text{BO}_6$  型复合钙钛矿已有大量报道<sup>[1~4]</sup>, 但因  $\text{Sb}^{\text{III}}$  的还原性和  $\text{Sb}^{\text{V}}$  的氧化性,  $\text{A}_2\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}_6$  复合钙钛矿至今尚未见报道. 锑是我国的丰产元素, 锑化合物研究对我国锑资源开发和有效利用有着十分重要的意义. 因此, 我们选择了锑基复合钙钛矿水热合成这一课题.

水热合成与其它无机晶体合成方法相比, 具有低温成相和低温晶体生长的特点, 更有利于产物中组成元素价态的控制<sup>[5]</sup>, 且适宜于高纯度、高均匀性氧化物粉体材料的制备. 因此, 水热合成已成为氧化物无机功能材料制备的有效方法之一. 钙钛矿型氧化物水热合成至今虽已有近三十年历史, 但主要局限于  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ 、 $\text{Zr}^{\text{IV}}$ 、 $\text{Sn}^{\text{IV}}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  等为  $B$  位离子的电磁学材料<sup>[6~9]</sup>, 以锑为  $B$  位离子的钙钛矿水热合成研究尚未见报道. 此外, 温和水热条件下, 一种以上  $B$  位离子的钙钛矿水热合成虽已被广泛研究<sup>[10~13]</sup>, 但大多仅限于少量掺杂和  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ 、 $\text{Zr}^{\text{IV}}$ 、 $\text{Sn}^{\text{IV}}$  等为  $B$  位离子的复合钙钛矿的合成. 我们在成功地合成了  $\text{Ba}_2\text{Sb}^{\text{V}}\text{MO}_6$  ( $M=\text{In}, \text{Y}, \text{Nd}$ ) 复合钙钛矿<sup>[14]</sup>的基础上, 开展了  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$  水热合成研究, 现将初步结果报道如下.

## 2 实验方法

## 2.1 试剂

收稿日期: 1999-05-10, 收到修改稿日期: 1999-06-17

作者简介: 郑文君, 男, 1961年生, 博士, 副教授

合成用原料为  $\text{SbCl}_3$  或  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 分析纯;  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  或  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{SbK}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯;  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , 分析纯;  $\text{KOH}$ , 分析纯; 去离子水. 以  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{SbK}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  为  $\text{Sb}^{\text{V}}$  源时, 将  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{SbK}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  溶于 1:1HCl, 并配制成 0.2mol/L 溶液, 加入过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 将  $\text{Sb}^{\text{III}}$  氧化为  $\text{Sb}^{\text{V}}$ .

## 2.2 合成方法

将一定摩尔比的上述试剂混合制成浆状物, 搅拌均匀, 装入带有聚四氟乙烯衬套的不锈钢反应釜中,  $240\sim 260^\circ\text{C}$  下晶化 7 天, 得目的产物. 产物经超声波漂洗、去离子水洗涤后, 过滤, 干燥.

## 2.3 仪器

物相鉴定用日本理学 D/MAX-III A 型 X 射线粉末衍射仪 (30kV, 20mA,  $\text{CuK}\alpha$ ); 晶体形貌测试用日本日立 X-650 型扫描电镜; 红外光谱用美国 Nicolet 5DX-FTIR 分光光度计测定, KBr 压片; 产物组成采用美国 Leeman Labs PLASMA-SPE(I)-AES 型 ICP 分析仪测定.

# 3 实验结果

## 3.1 产物物相和形貌表征

产物为淡黄色粉末, 其 XRD 谱 (图 1) 表明产物为立方钙钛矿结构, 且结晶度较高, 但仍含有少量无定形成分. 将产物溶于热浓 HCl 中的元素分析结果表明, 产物中钡锑摩尔比为  $n_{\text{Ba}}:n_{\text{Sb}}=1:0.91\sim 1.01$ . 由 SEM 测定结果 (图 2) 可知, 产物为具有一定团聚的不规则球状

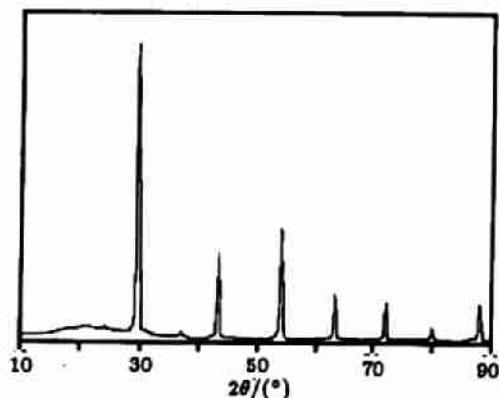


图 1  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$  的 XRD 谱图

Fig. 1 X-ray powder diffraction pattern of  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$

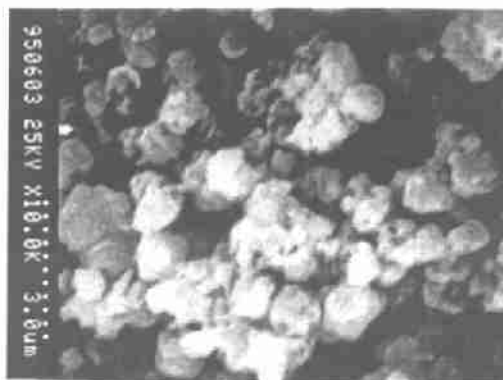


图 2  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$  的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphology of  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$

多晶粉末, 粒度约为  $1\sim 2\mu\text{m}$ . 产物的红外谱图 (图 3) 呈现出钙钛矿型氧化物的典型特征, 在  $600\sim 700\text{cm}^{-1}$  和近  $400\text{cm}^{-1}$  波数处存在两个强吸收带, 可分别归结为  $\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}_6$  八面体的  $\text{Sb}^{\text{V}}-\text{O}$  伸缩振动和  $\text{O}-\text{Sb}^{\text{V}}-\text{O}$  弯曲振动. 在  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$  型复合钙钛矿中, 价态较高的  $\text{BO}_6$  八面体红外振动是独立的, 因此, 可将这两个吸收带归结为  $\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}_6$  八面体的特征吸收. 此外, 产物在  $1600$ 、 $1400$ 、 $1100$ 、 $850\text{cm}^{-1}$  波数处存在四个弱吸收带, 前三个依次可分别指认为  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$  的特征吸收<sup>[15]</sup>. 因产物可溶于酸, 故无法酸洗除去残留的  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ . 在  $850\text{cm}^{-1}$  波数处的吸收带可能是  $\text{SbO}_6$  八面体的  $\nu_1$  振动吸收带.

### 3.2 碱度对合成的影响

在  $C(\text{Ba})=0.22\text{mol/L}$ ,  $n_{\text{Ba}}/n_{\text{Sb}(\text{III})}$  和  $n_{\text{Ba}}/n_{\text{Sb}(\text{V})}$  均为 2.2, 晶化温度为  $260^\circ\text{C}$ , 晶化时间为 7 天的水热条件下, 介质碱度对  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$  生成的影响如表 1 所示. 当  $C(\text{KOH}) < 4\text{mol/L}$  KOH 时,  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$  不能形成;  $C(\text{KOH}) \leq 6\text{mol/L}$  KOH 时,  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$  虽可生成, 但仍含有较多的无定形成分, 并明显伴有杂相生成; 当  $C(\text{KOH})$  增至  $8\sim 10\text{mol/L}$  KOH 时,  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$  结晶度无明显变化, 无定型成分和杂相虽不能完全消除, 但已明显减少. 少量杂相可通过超声波漂洗除去. 因此, 对于  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$  的水热合成,  $8\sim 10\text{mol/L}$  KOH 介质是适宜的.

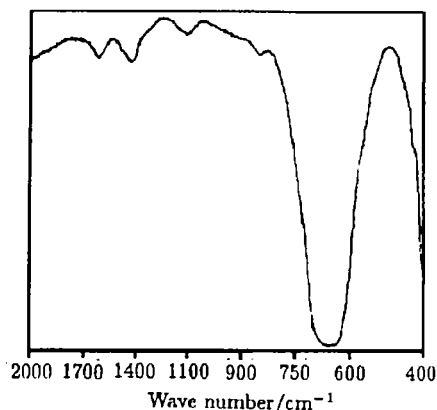


图 3  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$  的红外谱图

Fig. 3 IR spectrum of  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$

表 1 碱度对  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$  水热合成的影响

Table 1 Effect of alkalinity on the hydrothermal synthesis of  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$

$n_{\text{KOH}}/n_{\text{Sb}}$	$\text{KOH}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Phase by XRD analysis
20	2	Impurities
40	2	Impurities
40	4	$\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$ + impurities
60	6	$\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$ + impurities
80	8	$\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$
100	10	$\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$
140	14	$\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$

## 4 结果讨论

### 4.1 产物中锑混合价态的初步推断

在  $n_{\text{Ba}} : n_{\text{Sb}} = 1$  的前提下, 体系中可能生成的类钙钛矿结构主要有三种: Brownmillerite 结构的  $\text{Ba}_2\text{Sb}_2^{\text{III}}\text{O}_5$ , 烧绿石结构的  $\text{Ba}_2\text{Sb}_2^{\text{V}}\text{O}_7$  和典型钙钛矿结构的  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$ . 由于前两者的结构与典型立方钙钛矿存在较大差异, 因此, 基于 XRD 分析既可基本排除其存在的可能性. 根据 Anderson 等<sup>[1]</sup> 的报道, 复合钙钛矿  $B$  位离子超晶格现象主要由两种  $B$  位离子的电荷和半径差异所决定.  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$  中各种离子半径如表 2 所示,  $\text{Sb}^{\text{III}}$  和  $\text{Sb}^{\text{V}}$  半径差为  $0.016\text{nm}$ , 其电荷差为 2. 两种  $B$  位离子电荷差为 2, 半径差  $< 0.020\text{nm}$  时, 应为  $B$  位离子无序排列的复合钙钛矿, 且可能具有立方和正交两种晶体结构, 正交结构仅在  $A\text{-O}$  键长小于  $\sqrt{2}B\text{-O}$  平均键长、且其容忍因子  $t < 1$  时才能形成. 由表 2 可知,  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$  的  $\text{Ba-O}$  键长为  $0.301\text{nm} > \sqrt{2}\text{Sb-O}$  平均键长 ( $0.208\text{nm}$ ), 由式 (1) 求得的容忍因子  $t = 1.023 > 1$ , 因此,

$\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$  应具有立方结构. 根据离子半径和立方钙钛矿结构特征,  $\text{BaSb}_{0.5}^{\text{III}}\text{Sb}_{0.5}^{\text{V}}\text{O}_3$  的晶胞参数可由式 (2) 求得, 晶胞参数和晶胞体积为  $a=0.416\text{nm}$ ,  $V=0.07199\text{nm}^3$ . 由 XRD 测试结果指标化求得的晶胞参数和晶胞体积为  $a=0.415\text{nm}$ ,  $V=0.07147\text{nm}^3$ , 两者十分接近, 误差仅分别为 0.29%(晶胞参数) 和 0.86%(晶胞体积).

$$t = \frac{r_{\text{A}} + r_{\text{O}}}{\sqrt{2}(\frac{r_{\text{B}} + r_{\text{B}'}}{2} + r_{\text{O}})} \quad (1)$$

$$a = 2(r_{\text{O}} + \frac{r_{\text{Sb}^{\text{III}}} + r_{\text{Sb}^{\text{V}}}}{2}) \quad (2)$$

根据文献 [16] 和 [17], 钙钛矿型复合氧化物晶胞体积可由  $B$  位离子半径的线性多项式表示.

$$V^{1/3}(\text{\AA}) = 2.37r_{\text{B}} + 2.47 - 2.00(t - 1) \quad (3)^{[16]}$$

$$V(\text{\AA}^3) = 2.906r_{\text{B}}^3 + 19.24r_{\text{B}}^2 + 42.48r_{\text{B}} + 31.26 \quad (4)^{[17]}$$

式 (3) 和式 (4) 对钙钛矿晶胞参数的估算值误差在  $\pm 0.005\text{nm}$  以内. 式中  $r_{\text{B}}$ :  $B$  位离子半径, 对于复合钙钛矿为  $B$  位离子的平均半径;  $t$  为容忍因子. 文献中采用的离子半径即为常规数据表中的六配位  $B$  离子半径. 由式 (3) 和式 (4) 求得的晶胞体积和晶胞参数为:  $a(3)=0.4015\text{nm}$ ,  $V(3)=0.06473\text{nm}^3$  和  $a(4)=0.4120\text{nm}$ ,  $V(4)=0.06996\text{nm}^3$ . 晶胞参数的实测值与式 (3) 结果的误差为  $0.013\text{nm} > 0.005\text{nm}$ . 但是, 水热合成产物的晶胞参数通常略大于固相法制备的产物, 这一点已为许多文献工作所证明. 由离子半径和立方钙钛矿结构特征求得的晶胞参数与实测值的差异, 可能与下述因素有关: ①  $B$  位离子无序排列的立方结构复合钙钛矿中, 为实现密堆积, 两种  $B$  位离子八面体将产生一定的扭曲和倾斜; ②在复合钙钛矿中,  $B$  位离子排列部分有序是较常见的. 由于尚不能给出  $\text{BaSb}_{0.5}^{\text{III}}\text{Sb}_{0.5}^{\text{V}}\text{O}_3$  的详细结构, 计算中存在一定误差是正常的. 由钙钛矿结构特征和晶胞参数, 产物中三价锑和五价锑摩尔比可由式 (5) 估算, 估算结果  $n_{\text{Sb}(\text{III})} : n_{\text{Sb}(\text{V})} = 4:6 \sim 7:3$ .

$$\frac{n_{\text{Sb}(\text{III})}}{n_{\text{Sb}(\text{V})}} = \frac{(r_{\text{Sb}(\text{III})} + r_{\text{O}}) - 0.5a}{(r_{\text{Sb}(\text{III})} + r_{\text{O}}) - (r_{\text{Sb}(\text{V})} + r_{\text{O}})} \quad (5)$$

表 2  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$  氧化物的离子半径  
Table 2 Ionic radii of  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$  oxide

Ion	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Sb}^{\text{III}}$	$\text{Sb}^{\text{V}}$	$\text{O}^{2-}$
Radius/nm	0.161 <sup>a</sup>	0.076 <sup>b</sup>	0.060 <sup>b</sup>	0.140 <sup>b</sup>

a: Twelve-coordinated state; b: Six-coordinated state

另一方面, 钙钛矿的  $\nu_1$  振动对应于  $\text{BO}_6$  八面体的  $A_{1g}$  振动模式, 通常是非红外活性的, 但在复合钙钛矿中, 由于  $B$  位离子排列的低有序性将导致位置对称性降低,  $\nu_1$  振动可能呈现出一定的红外活性. 在  $\text{LaTiMO}_6$  型复合钙钛矿研究中, Ramadass 等<sup>[18]</sup> 观察到同样现象并进行了较为详细的说明. Fomichev 报道<sup>[19]</sup> 称  $\nu_1$  振动通常在  $750 \sim 850\text{cm}^{-1}$ . 由于钙钛矿型复合氧化物的红外光谱均具有相似结构, 且吸收带位置也相差不是很大, 因此, 产物中  $\nu_1$  吸收带的出现, 可认为是产物中锑为三、五混合价态的有力证据之一.

为进一步证明产物中存在着  $\text{Sb}^{\text{III}}$ 、 $\text{Sb}^{\text{V}}$  两种价态, 考察了  $n_{\text{Sb}(\text{III})}/n_{\text{Sb}(\text{V})}$  对合成的影响. 如表 3 所示,  $n_{\text{Sb}(\text{III})}/n_{\text{Sb}(\text{V})} \leq 1$  时,  $\text{Sb}^{\text{III}}$  浓度增大,  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$  结晶度有所增大, 且

无定形成分有较明显减少； $n_{\text{Sb}(\text{III})}/n_{\text{Sb}(\text{V})} > 1$  时，产物无明显变化。当  $n_{\text{Sb}(\text{III})}/n_{\text{Sb}(\text{V})} \leq 0.25$  时，产物中已有明显的杂相生成。由此可见， $\text{Sb}^{\text{III}}$  的存在对  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$  生成是必需

表 3  $n_{\text{Sb}(\text{III})} : n_{\text{Sb}(\text{V})}$  对  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$  合成的影响

Table 3 Effect of  $n_{\text{Sb}(\text{III})}/n_{\text{Sb}(\text{IV})}$  on the synthesis of  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$

$n_{\text{Sb}(\text{III})} : n_{\text{Sb}(\text{IV})}$	$\text{KOH}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Phases in the product
0.20 : 0.00	10	$\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$
0.16 : 0.04 (4 : 1)	10	$\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$
0.12 : 0.08 (1.5 : 1)	10	$\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$
0.10 : 0.10 (1 : 1)	10	$\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$
0.08 : 0.12 (1 : 1.5)	10	$\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$
0.04 : 0.16 (1 : 4)	10	$\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3 + \text{impurities}$
0.00 : 0.20	10	Impurities

的。当  $\text{Sb}^{\text{III}}$  为锑源主要成分时，产物仍能较好地生长，这可归因于  $\text{Sb}^{\text{III}}$  的还原性。由反应 (6) 和 (7) 的氧化还原电位可知，在浓碱提供的氧化性条件下， $\text{Sb}^{\text{III}}$  可被空气中的氧等部分氧化为五价。在  $\text{Sb}^{\text{V}}$  为锑源时，由于体系中没有适宜的还原剂存在，使  $\text{Sb}^{\text{III}}$  的生成较为困难，故不能使  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$  得到很好生长。



## 4.2 碱度对合成的影响

由于三价和五价锑均具有明显的两性，在碱性条件下有着良好的溶解性，因此，合成需要较高碱度不能简单地归结为  $\text{KOH}$  的矿化剂作用。钙钛矿结构可描述为  $\text{BO}_6$  八面体共顶点形成网络状骨架结构， $A$  位离子填充于该骨架结构的十二配位间隙中。因此， $B$  位离子化学性质对钙钛矿水热合成具有决定性影响。五价和三价锑离子与碱的反应可分为三个阶段：①形成氢氧化物沉淀；②形成羟基配合离子；③羟基配合离子在碱作用下脱水缩合为多核羟基配合物。其中，阶段③对钙钛矿水热合成极为重要。因  $B$  位离子两性较强时， $\text{B}(\text{OH})_6^{n-}$  具有较高的稳定性，生成无水氧化物较为困难，只有在较强碱性介质中才能促使其脱水缩合，进而形成无水氧化物。这一观点在  $\text{BaSnO}_3$  水热合成中已得到很好证明，Kutty 等<sup>[20]</sup> 在  $1\text{mol/L}$   $\text{KOH}$  介质中， $260^\circ\text{C}$  下仅获得了  $\text{BaSn}(\text{OH})_6$  水合物，产物需经进一步热处理才能转变成钙钛矿相。但是，我们<sup>[21]</sup> 在  $4\sim 8\text{mol/L}$   $\text{KOH}$  介质中直接合成出  $\text{BaSnO}_3$  钙钛矿型氧化物。此外，我们<sup>[9]</sup> 在  $\text{MZrO}_3$  ( $M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 水热合成中已证明， $B$  位离子适宜聚合态对钙钛矿型氧化物水热合成有着重要影响，因此，认为三价和五价锑的明显两性和适宜聚合态调整是需要较高碱度的根本原因。

## 5 结论

在温和水热条件下合成锑混合价态的  $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$  是完全可行的。产物结构的初步分析表明， $\text{Ba}(\text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}})\text{O}_3$  可能具有  $B$  位离子无序排列的立方复合钙钛矿结构，晶胞参数为  $a=0.415\text{nm}$ 。产物水热合成的适宜碱度和  $n_{\text{Sb}(\text{IV})}/n_{\text{Sb}(\text{III})}$  为  $8\sim 10\text{mol/L}$   $\text{KOH}$  和  $0\sim 1$ ，且在

合成中三价锑源的存在是必需的。

### 参考文献:

- [1] Anderson M T, Greenwood K B, Taylor G A, *et al. Prog. Solid St. Chem.*, 1993, **22**: 197-228.
- [2] Nakamura T, Choy J H. *J. Solid State Chem.*, 1997, **20**: 233-238.
- [3] Battle P D, Gibb T C, Herod A J, *et al. J. Mater. Chem.*, 1995, **5** (1): 75-81.
- [4] Sleight A W, Waed R. *Inorg. Chem.*, 1964, **3** (2): 292-294.
- [5] 徐如人. 无机合成化学, 教育出版社, 北京: 1991. 217.
- [6] Christensen N A. *Acta Chem. Scand.*, 1970, **24**: 2447.
- [7] Vivekanandan R, Philip S, Kutty T R N. *Mat. Res. Bull.*, 1986, **22**: 99-105.
- [8] 郑文君, 庞文琴 (ZHENG Wen-Jun, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1995, **10** (4): 463-466.
- [9] 郑文君, 庞文琴. 高等学校化学学报, 1996, **17** (4): 523-525.
- [10] Zheng W J, Liu C, Yue Y, *et al. Mat Lett.*, 1997, **30**: 93-96.
- [11] Zheng W J, Pang W Q, Meng G Y. *Solid State Ionics*, 1998, **108**: 37-41.
- [12] 郑文君, 孟宪平, 周凤歧. 高等学校化学学报, 1996, **17** (11): 1666-1669.
- [13] 朱连杰, 徐跃华, 冯守华. 高等学校化学学报, 1996, **17** (12): 1824-1826.
- [14] Zheng W J, Pang W Q, Meng G Y. *Mat. Lett.*, 1998, **37**: 376-381.
- [15] Bellamy L J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules Vol. 2* New York: Chapman and Hall, 1980. 97.
- [16] Fukunaga O, Fujita T. *J. Solid State. Chem.*, 1973, **8**: 331-334.
- [17] Shannon R D. *Inorg. Chem.*, 1967, **6**: 1474-1496.
- [18] Ramadass N G, Sastri M V C. *J. Inorg. Nuel. Chem.*, 1972, **34**: 3401-3402.
- [19] Fomichev V V. *Russ. Chem. Bull.*, 1994, **43** (12): 1943-1951.
- [20] Kutty T R N, Vivekanandan R. *Mat Res. Bull.*, 1987, **22**: 1457-1463.
- [21] 郑文君, 庞文琴 (ZHENG Wen-Jun, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1996, **11** (4): 740-744.

## Hydrothermal Synthesis of a Novel Double Perovskite-type Oxide

### Ba(Sb<sup>III</sup>, Sb<sup>V</sup>)O<sub>3</sub>

ZHENG Wen-Jun<sup>1</sup>, PANG Wen-Qin<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2. Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China)

**Abstract:** A novel double perovskite-type oxide Ba(Sb<sup>III</sup>, Sb<sup>V</sup>)O<sub>3</sub> was synthesized by hydrothermal crystallization methods. The phase, morphology and particle size of the product were characterized by XRD, IR, SEM and ICP techniques. The results indicated that the Ba(Sb<sup>III</sup>, Sb<sup>V</sup>)O<sub>3</sub> oxide shows a cubic perovskite-type structure with a cell parameter  $a=0.415\text{nm}$ , and has a particle size in the range from 1 to 2  $\mu\text{m}$ . The product has trivalent and pentavalent two states antimony ions. The influence of hydrothermal conditions exhibited that the optimum alkalinity and  $n_{\text{Sb(III)}}/n_{\text{Sb(V)}}$  are 8~10 mol/L KOH medium and 0~1 respectively.

**Key words** hydrothermal synthesis; perovskite; oxide; antimonate