

弱碱并流沉淀法制备纳米氧化铋

曾俊, 钟俊波, 卢燕, 李建章

(四川理工学院化学与制药工程学院, 自贡 643000)

摘要:以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 利用弱碱并流沉淀法制备 Bi_2O_3 粉体, 实验结果表明最佳的工艺条件为: 反应温度为 30°C , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的浓度为 0.20 mol/L , 最佳反应 pH 为 8。XRD 分析结果表明产物为 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, 晶粒尺寸约为 34 nm 。

关键词: 纳米 Bi_2O_3 ; 并流沉淀法; 制备

中图分类号: TQ032

文献标识码: A

引言

Bi_2O_3 是一种重要的功能材料, 主要以 α 、 β 、 γ 和 σ 四种晶型存在^[1-2]。多种晶型使其具有丰富的性能。氧化铋的应用非常广泛, 它不仅是良好的有机合成催化剂、陶瓷着色剂、塑料阻燃剂、药用收敛剂、玻璃添加剂、高折光玻璃和核工程玻璃制造以及核反应堆的燃料, 而且是电子行业中一种重要的掺杂粉体材料。单斜体结构的 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 是最稳定的, 其晶体结构中含有大量的氧空位, 氧离子导电性好, 可用来制作各种固态氧化物燃料电池和氧传感器等。 α 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 能带宽度分别为 2.85 eV 、 2.58 eV ^[3], 这就使得纳米 α 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 成为对可见光响应的光催化剂, 因而 Bi_2O_3 做为光催化剂其研究倍受关注。因此, Bi_2O_3 纳米粉体的制备研究具有十分重要的意义。目前, 制备 Bi_2O_3 的方法主要有固相法和液相法。液相法包括沉淀法^[3]、水解法^[4]、溶胶-凝胶法^[5]、微乳液法^[6]、喷雾法^[7]等。其中, 沉淀法工艺简单、成本低廉、易于实现规模化工业生产。沉淀法又有正滴法、反滴法和并流沉淀法。而制备超细粉体的过程是新相的晶核形成及生长过程, 只有保证瞬间达到分子级的均匀即实现微观混合, 才能避免反应器中过饱和度的非均匀性, 使产品形态尽可能一致, 因此宜采用并流

沉淀法。本文以并流沉淀法制备了纳米 Bi_2O_3 。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

仪器: HL-2 型恒流泵(上海沪西分析仪器有限公司), TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司), SSA-4200 型孔隙比表面分析仪(北京彼奥德电子有限公司), DX-2600 型 X 射线衍射仪(丹东方圆仪器有限公司), JSM-5900LV 型扫描电镜(日本 JEOL 公司), 30 W 紫外灯(主波长为 254 nm , 长度 90 cm); HY-4 型多用振荡器, 石英玻璃管(长 80 cm , 内径 2 cm)。

试剂: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 甲基橙、 HClO_4 , 均为分析纯; NaOH 。

1.2 纳米 Bi_2O_3 的制备

将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配制成一定浓度溶液, 以一定浓度的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为沉淀剂^[8], 沉淀反应温度为 $20 \sim 60^\circ\text{C}$, 用两台蠕动泵同时向烧杯中滴加所配制的盐溶液及碱溶液, 调节至 pH 值为 $5.0 \sim 9.0$, 得到白色沉淀。再经抽滤、洗涤和喷雾干燥得到白色粉体, 将其于 100°C 下烘干即得到前躯体。将前躯体于 500°C 煅烧 2 h 得到 Bi_2O_3 样品。

收稿日期: 2011-09-30

基金项目: 四川省教育厅项目(09ZZ016, 10ZA140, 11LYJ1101); 四川省青年基金项目(09ZQ026-050); 四川理工学院博士启动基金项目(2010XJKR1007, 2009ZR2); 四川理工学院科研基金项目(2011KY09)

作者简介: 曾俊(1979-), 女, 四川自贡人, 讲师, 硕士, 主要从事光催化方面的研究。(E-mail) zjzengjun28@163.com

2 试验结果与讨论

2.1 硝酸铋浓度的影响

将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配制成 0.10 mol/L ~ 0.50 mol/L 的溶液, 固定沉淀反应温度为 30 °C, 将混合碱溶液与不同浓度的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶液恒流混合, 控制沉淀 pH 值为 8.0。硝酸铋浓度对所制备的 Bi_2O_3 比表面的影响见图 1。

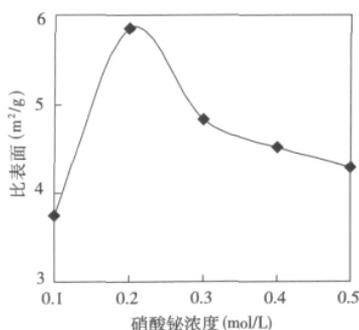


图 1 硝酸铋浓度对纳米 Bi_2O_3 比表面的影响

由图 1 可以看出, 随着硝酸铋浓度的升高, Bi_2O_3 比表面变化规律是先增加后减小。硝酸铋浓度为 0.2 mol/L 时, 纳米氧化铋的比表面最大。其原因是当反应物浓度很低时, 由于晶核生长速度高于成核速度, 使得粒子尺寸较大, 当反应物浓度较高时, 反应瞬间晶核形成速度较快, 由于成核速度明显高于晶核生长速度, 使得粒子尺寸较小, 而当反应物浓度过高时, 由于粒子密度高, 布朗运动使得粒子由于相互碰撞而长大, 同时团聚现象加重。实验结果表明, 硝酸铋溶液的浓度以 0.2 mol/L 为最好。以 0.2 mol/L 硝酸铋制备的氧化铋的扫描电镜图片见图 2。由图 2 可见, 由此制备的氧化铋具有丰富的孔结构, 这可以提高其比表面, 该结果与比表面测试结果一致。

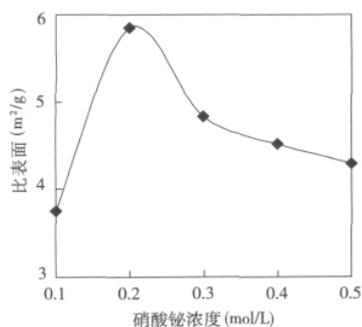


图 2 纳米 Bi_2O_3 的扫描电镜图片 $\times 10000$

2.2 反应温度

温度对制备纳米粉体来说是一个重要的参数, 反应温度对 Bi_2O_3 比表面影响见图 3。从图 3 可以看出, 随着温度的升高氧化铋比表面在 30 °C 时出现最大值。对于并流沉淀法, 温度较低时, 生成的粒子粒径较小; 温度较高时, 粒子粒径有增大的趋势。这是因为随着体系温度的提高, 溶液的粘度降低, 从而增大了扩散系数, 大大地加速了粒子的生长速度。在温度较低时, 并流溶液在底液中的溶解度低, 使得过饱和度增加, 这有利于小晶核的形成, 但体系溶液粘度较大, 导致生成的晶核不能及时扩散, 晶核极易长大。所以反应温度宜选择较低温度, 低温有利于细小纳米粒子的生成。

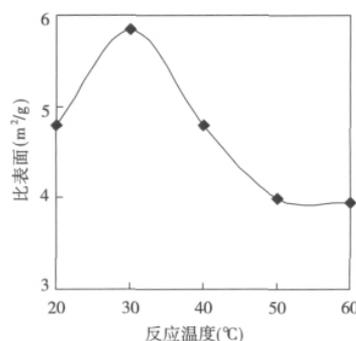


图 3 反应温度对 Bi_2O_3 比表面影响

2.3 反应 pH 值的影响

沉淀 pH 值对 Bi_2O_3 表面参数的影响如表 1 所示。从表 1 可以看出, 随着 pH 的逐渐升高, 比表面先增加后减小, pH 值为 8.0 制备的样品具有最高的表面积、孔容和最小的孔径。这说明 pH 值对氧化铋的制备有显著影响。该结果可以从 XRD 数据中得到进一步证实。

表 1 pH 值对纳米 Bi_2O_3 比表面的影响

样品	比表面 (m²/g)	单点总孔容积 (cm³/g)	孔半径 (Å)
pH 6.0	3.32	0.019	12.2
pH 6.5	3.98	0.020	12.1
pH 7.0	4.52	0.023	11.8
pH 7.5	5.50	0.028	11.5
pH 8.0	5.85	0.031	11.0
pH 8.5	5.22	0.026	11.6
pH 9.0	4.63	0.023	11.9

图 4 为不同沉淀 pH 值制备的纳米 Bi_2O_3 的 XRD 谱图。由图 4 可知, 每个样品的各个衍射峰均与标准单斜晶型 $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 的衍射峰一致, 表明所制备的样品均为单斜晶型 $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 。在衍射图上无其他物相存在, 说明样品纯度较高。同时也可以从图 3 看出不同反应 pH 对纳米 Bi_2O_3 晶粒的影响非常显著, 随着 pH 的升

高纳米 Bi_2O_3 的 XRD 峰逐渐趋向宽化,在 pH 超过 8 后峰又趋向锐化,这也与其 BET 结果相对应。根据 X 射线衍射图,利用谢乐公式: $B = 0.89\lambda / (D \cos\theta)$, 计算出 pH = 8.0 制备的样品的晶粒尺寸约为 34 nm。

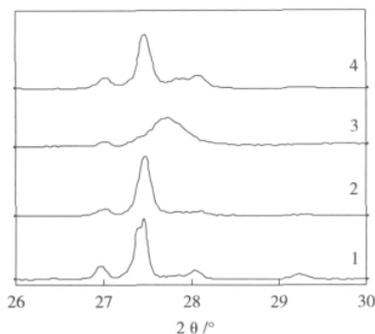


图4 不同反应 pH 制备的纳米 Bi_2O_3 XRD 谱图

3 结论

采用并流沉淀法有利于降低体系的硝酸根浓度,并且有效的控制了晶核成长速度,工艺条件易于控制。通过对制备条件的考察,发现对产物粒径、形貌影响的因素是多方面的:制备温度需低温 30°C 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 浓度要低为 0.2 mol/L 、反应 pH 值需弱碱性为 pH 8.0。制备的氧化铋粉体为 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, 晶粒尺寸约 34nm。

参考文献:

- [1] Fruth V. Deposition and characterisation of bismuth oxidethin films [J]. J. Eur. Ceram. Soc 2005 25:2171-2174.
- [2] Patil M M. Synthesis of bismuth oxide nanoparticles at 100°C [J]. Mater. Lett 2005 59:2523-2525.
- [3] 王云燕,秦毅红,舒余德. 氢氧化钠沉淀法制备 Bi_2O_3 粉末的研究 [J]. 无机盐工业 2001 33(3):6-9.
- [4] 李存增,王玉棉,侯新刚,等. 两步法制备超细 Bi_2O_3 [J]. 有色金属 2007(1):53-55.
- [5] Kirstin B, Rainer O, Pascal H, Jan P, Torsten B. Exceptional Photocatalytic Activity of Ordered Mesoporous $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Thin Films and Electrospun Nanofiber Mats [J]. Chem. Mater. 2010 22:3079-3085.
- [6] 韩晓鸣,章青青,钟爱国. Cu_2O 和 Bi_2O_3 光催化剂制备方法研究进展 [J]. 科学技术与工程 2007 7(10):2308-2312.
- [7] 吴绍华,刘进,兰尧中. Bi_2O_3 制备方法的研究现状及发展趋势 [J]. 湿法冶金 2005 24(3):121-127.
- [8] 孟庆明,钟俊波,李建章,等. 沉淀剂对纳米 ZnO 的制备及光催化脱色甲基橙性能的影响 [J]. 四川理工学院:自然科学版 2009 22(4):88-90.

Fabrication of Nano- Bi_2O_3 by Paralled Flaw Precipitation Method with Waek Base

ZENG Jun, ZHONG Jun-bo, LU Yan, LI Jian-zhang

(Shool of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: Nano- Bi_2O_3 was prepared using $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as material by paralled flaw precipitation method with weak base. The optimal experimental conditions can be summarized as follow: reaction temperature is 30°C , the concentration of bismuth nitrate solution is 0.2 mol/L , pH value of reaction is 8.0. XRD characterization shows the crystal size of Bi_2O_3 prepared is about 34 nm.

Key words: nano- Bi_2O_3 ; paralled flaw precipitation method; fabrication