

超细 Bi_2O_3 粉体的制备研究现状吴绍华¹, 刘春艳², 刘 进¹, 兰尧中¹

(1. 云南师范大学 化学化工学院, 云南 昆明 650092; 2. 曲靖市第二中学, 云南 曲靖 655000)

摘 要: 对 Bi_2O_3 超细粉体的制备方法、生产工艺和原理进行了综述, 对比了各制备方法的优缺点, 提出了 Bi_2O_3 超细粉体制备存在的问题和今后发展方向。指出控制晶体粒度的大小和提高产品的均匀性是制备超细 Bi_2O_3 粉体的关键问题, 必须对制备过程的力学规律和动力学条件进行深入研究。

关键词: Bi_2O_3 超细粉体; 制备方法; 进展

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

文章编号: 1008-5548 (2005) 06-0037-05

Process of Preparation for Bismuth Trioxide Superfine Powder

WU Shao-hua¹, LIU Chun-yan², LIU Jin¹, LAN Yao-zhong¹

(1. Department of Chemistry, Yunnan Normal University, Kunming 650092; 2. No.2 Medial School of Qujing, Qujing 655000, China)

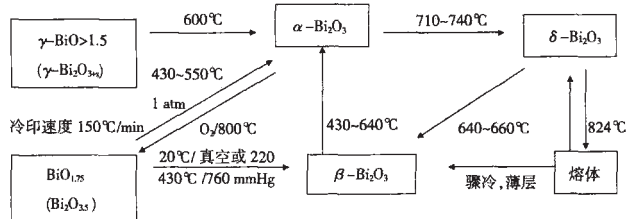
Abstract: The detailed preparation methods, technological processes and principles of the bismuth trioxide superfine powder were summarized. The deficiencies, developing trend and the research direction of the bismuth trioxide superfine powder were pointed out as well. It's shown that controlling the crystal size and improving the product homogeneity may be the key problems of preparation of Bi_2O_3 superfine powder. So the thermodynamic rules and kinetic conditions of preparing process must be researched thoroughly.

Key words: bismuth trioxide superfine powder; preparation methods; progress.

Bi_2O_3 是一种先进的功能材料, 是最重要的铋化合物之一, 由于其具有独特的物理性质和多种晶体形态, 广泛应用于电子陶瓷材料、电解质材料、光电材料、高温超导材料、铁电材料、催化剂等^[1], 同时还用于化学试剂、铋盐、防火材料、电子元件、高折光率玻璃、核工程玻璃制造和核反应堆燃料等方面。

Bi_2O_3 具有多种晶态, 使其具有更丰富的性能, 引起了人们对这种材料的特别关注。铋的氧化物存在的几种晶体形态及相互转化关系如图 1^[2]。在室温

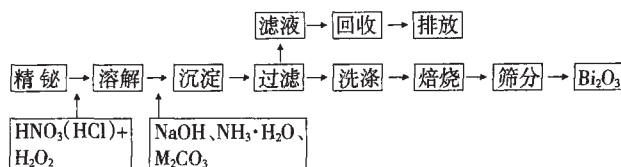
下稳定存在的形态是单斜型 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, 它具有多聚体的 $(\text{BiO})_n$ 层状结构, 结构特征是在准八面体的结构单元 $\{\text{BiO}_5\}$ 中含有变形的五配位的 Bi。在 710~740 °C 时它转化为立方晶系的 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, 具有带缺陷的氟化钙型结构, 其中有任意分配的氧空穴, $\{\text{BiO}_3\}$ 。 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 型结构和性质与 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的结构有关。

图 1 Bi_2O_3 的晶体形态和转化1 Bi_2O_3 的制备方法和生产工艺现状

Bi_2O_3 的生产主要分为化学沉淀法、微乳法、溶胶-凝胶法、雾化-燃烧法、固相室温法、等离子体法等。随着工业技术的发展和 Bi_2O_3 性能要求的提高, 液相法生产 Bi_2O_3 得到了广泛发展和深入研究, 成为了生产 Bi_2O_3 生产工艺的主流。非液相法起步较晚, 但其生产过程简单, 产品纯度高, 均匀性好, 日益受到人们的重视。

1.1 化学沉淀法

化学沉淀法是将金属铋溶解制得铋盐, 加入沉淀剂和一定的分散剂或络合剂, 在经过滤、洗涤、焙烧等工艺来制取 Bi_2O_3 的方法, 此法由于工艺简单、易控制、易操作、易于实现规模化工业生产、环境污染小。是目前常用的制备超细 Bi_2O_3 粉体的方法。其工艺流程如下:

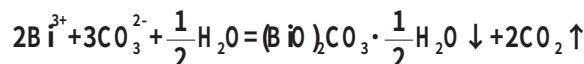
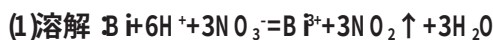
图 2 沉淀法合成 Bi_2O_3 工艺流程

收稿日期 2005-01-18

基金项目 云南省人才培养项目资助, 编号 2002PY01。

第一作者简介 吴绍华 (1976-), 男, 硕士研究生。

发生的主要化学反应：



在沉淀过程中,随着 pH 值增大,可能会出现 BiONO_3 、 BiOCl 、 $\text{Bi}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Bi}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 、 Bi_2O_3 等多种沉淀。在合成过程中, Bi^{3+} 浓度、pH 值、反应温度、搅拌速度等因素对制备过程有显著影响。王云燕^[3]等用氢氧化钠作沉淀剂合成了粒度为 1~10 μm 的超细针状 β - Bi_2O_3 粉体,其最佳工艺条件为:体系温度控制在 70~90 $^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 浓度和 NaOH 浓度分别为 240 g/L 和 300%; 终点 pH 值调整为 12 左右,搅拌速度 300 r/min。

从反应动力学的角度看,沉淀过程中控制 Bi^{3+} 水解速率及转换速率是制备超细 Bi_2O_3 的关键。孙璐薇等^[4]以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 和 NaOH 为原料,采用中和沉淀和两步水解的方法,通过添加剂进行改性制备出粒度为 50~70 nm 的 Bi_2O_3 微粒。在国外,Monnereau、Diez 等^[5,6]采用控制转换速率的方法,在 250~300 $^{\circ}\text{C}$ 下分解 $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 合成了 β - Bi_2O_3 ,此 β - Bi_2O_3 在 300 $^{\circ}\text{C}$ 时转化为 α - Bi_2O_3 。

石西昌等^[7]将氨水加入搅拌的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中,同时加入分散剂,用稀硝酸控制溶液的 pH 值,将得到的沉淀过滤、洗涤、干燥、灼烧制得粒度为 0.20 μm 的超细 α - Bi_2O_3 。

何伟明^[8]等对沉淀法进行了热力学分析,以分析纯 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 为原料,采用反向滴定的沉淀法合成颗粒均匀、团聚少,颗粒粒径 ≤ 60 nm 的 α - Bi_2O_3 超细粉体。王云燕^[9]等以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 和氨水为原料,采用共沸蒸馏法,得到了粒度为 0.5~0.7 μm 的 α - Bi_2O_3 无定型微细粉。 NH_4^+ 在较低温度下就能分解为 NH_3 气体除去,所以用氨水作沉淀剂可以避免生产过程中混入杂质阳离子,制得的 Bi_2O_3 纯度高,而且具有均匀性好、方法简单、易于控制、污染少的优点。

禹争光等^[10]在室温下将 60 mL 丙三醇及 0.08 mol/L 三聚磷酸钠溶液 20 mL 加入过滤后的 3 000 mL $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液中。以 100 r/min 搅拌,均匀后平稳加入 2 mol/L 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 1 500 mL,加完后,

继续搅拌 30 min,用 60 $^{\circ}\text{C}$ 纯水过滤洗涤 4~6 次,烘干,500 $^{\circ}\text{C}$ 空气气氛煅烧 5 h 得到粒度为 2~5 μm 的淡黄色 α - Bi_2O_3 粉末。

在国外,Yukhin 等^[11]研究了铋盐在硝酸溶液中的水解作用过程,考察了用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作沉淀剂时,其它金属杂质(Fe、Cu、Ag、Zn、Cd)对 Bi_2O_3 的纯度的影响,并制得了高纯度的 Bi_2O_3 细微粉,其表面积为 8.6 m^2/g 。

1.2 溶胶 - 凝胶法

溶胶 - 凝胶法是指金属有机或无机化合物盐溶液水解得到溶胶,在溶胶中加入螯合剂、催化剂或分散剂等形成流动性水凝胶,在一定条件下转化为均一凝胶而固化,经除去有机物、水等杂质,进行热处理来合成纳米材料的一种方法。用该法生产 Bi_2O_3 具有反应温度低、能形成亚稳态化合物、纯度高、微粒均匀性好、微粒粒度小和晶体形状易于控制、副反应少的优点,但在反应条件的控制,转化剂的选择、实际操作的方面,仍存在很多局限,且该法必须进行后续热处理才能得到晶态的纳米颗粒,纳米颗粒容易发生团聚。该法主要应用于薄膜和复合氧化物的生产。陈代荣等^[12]用 $\text{Bi}(\text{OR})_3$ 为前驱体,采用溶胶凝胶法合成 Bi_2O_3 多晶粉末,其合成路线如下:

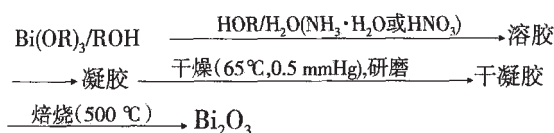


图 3 溶胶 - 凝胶法合成 Bi_2O_3 工艺流程

在国外,Amelao 等^[13]用该法合成了 Bi_2O_3 和 $\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_3$ 薄膜,Laczka 等^[14]应用溶胶 - 凝胶法制备了 SiO_2 - TiO_2 、 SiO_2 - Bi_2O_3 凝胶玻璃。

1.3 微乳液法

微乳液法是用两种互不相溶的溶剂在表面活性剂的作用下形成乳液,在微泡中经成核、聚结、团

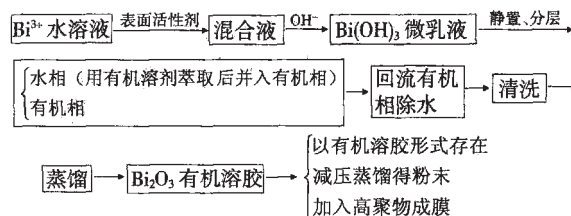


图 4 微乳液法制备纳米 Bi_2O_3 工艺流程

聚、再经热处理后制取纳米微粒的一种方法。其特点是微粒的分散性和界面好,特别适用于半导体纳米材料的制备。韩俊鹤等^[15]在研究表面修饰的 Bi_2O_3 纳米微粒的光学特性时,就是用微乳液法制备所需的 Bi_2O_3 样品,制得的 Bi_2O_3 微粒半径约为 5 nm。其化学反应方程式为 $2\text{Bi}^{3+} + 6\text{OH}^- = 2\text{Bi}(\text{OH})_3, 2\text{Bi}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \uparrow$, 吴晓春等^[16]用不同的表面活性剂合成了纳米 Bi_2O_3 , 工艺流程如下:

1.4 室温固相法

室温固相法是一种通过固相到固相的变化来合成纳米粉体的新方法。在室温条件下,由于机械力的作用,反应的粒子间剧烈碰撞、变形、碎裂、融合。首先在反应离子的界面上发生塑性变形,随粒子间剪切力的增加,反应粒子连续碎裂,成为次粒子,次粒子不断碎裂变小,表面能不断升高,次粒子间克服势垒,聚集成核得到产物微粒,在反应中,控制晶核的进一步聚集,可得到超细纳米级产物微粒。具有条件温和、易于控制、反应快速、副反应少、工艺简单、生产率高等特点,而且生成的 Bi_2O_3 粒度细,分散均匀。李青文^[17]等用室温固相法成功合成了纳米 Bi_2O_3 。他们采用了两种方法:一种是将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 以摩尔比 1:3 混合,研磨 30 min 以上,将所得样品置于 60 °C 水浴恒温加热数小时,产物经洗涤和抽滤,于 80 °C 真空干燥数小时得到粒度为 10 nm 的 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$; 另一种方法是将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 8-羟基喹啉以摩尔比 1:3 混合,研磨 30 min 以上,将研磨后的样品置于 60 °C 水浴恒温加热数小时,再将所得固体在 600 °C 高温下煅烧得到粒度为 50 nm 的 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 。陈建龙^[18]等同样用室温固相法制得了粒度为 50~70 nm 的 Bi_2O_3 , 其方法是将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 按一定比例分开置于玛瑙研钵,充分研磨,在 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中加入一定质量的分散剂聚乙二醇,混合均匀。加入 NaOH , 混合均匀,再研磨数分钟至反应物变干。用布氏漏斗抽滤,再用去离子水洗涤至滤液呈中性,在 30 °C 下真空干燥,制得纳米 Bi_2O_3 粉体。

1.5 水热合成法

水热合成法是在高温高压下在水溶液或蒸汽等流体中合成,经分离和热处理制备纳米材料的一种新方法,与上述几种方法相比,水热法合成 Bi_2O_3 具有纯度高、分散性好、结晶性好、团聚程度低、晶粒形态易于控制、污染少等优点。

杨保群^[19]等首次用水热法合成 Bi_2O_3 晶须,他们

采用分析纯的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 为原料,以分析纯的 KOH 作矿化剂,按一定比例混合,装入带聚四氟乙烯内衬的反应釜,加入去离子水使反应容器的填充度为 80%。在 120~220 °C 温度下恒温 0.5~10 h,进行水热反应,再用去离子水冲洗和无水乙醇分散,80 °C 烘干,制得具有单斜结构的 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 晶须。所得 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 分散性好、无团聚,长度 4~70 μm ,长径比为 5~16。Yu, Jimmy C^[13]等也用次法合成了多孔结构的 Bi_2O_3 纳米板。具有表面积大、结晶度高等特点。

Jimmy 等^[20]报道了用水热法合成了具有多孔结构的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 Bi_2O_3 等金属氧化物纳米板。此多孔的纳米板具有很大的表面积和很高的结晶性。

1.6 喷雾-燃烧法

喷雾-燃烧法是使金属高温熔化并过热到熔点以上形成气雾,以热的高压纯氧为氧化剂,在反应炉中,细小的金属气雾遇到纯氧立即燃烧,发生强烈的氧化反应,在高压气流的作用下,生成高纯的纳米金属氧化物粉体的一种方法。中南工业大学的陈世柱,周乃俊,尹志民等^[21-24]研制了一套熔体雾化-燃烧装置,先将精铋熔化,继续加热使熔体过热到 800~950 °C,再将过热的液态金属铋通过截面为 1~30 mm^2 的导流管,在雾化装置中雾化为超细熔珠,雾化气体的压力为 0.35~1.5 MPa,熔珠在富氧条件下燃烧 $4\text{Bi}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{l})$,再用净化水强制冷却燃烧粉尘制得超细 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 粉体,认为熔体的过热度、氧气流量、气体压力 3 个参数决定了 Bi_2O_3 微粒的性质。工艺流程为:

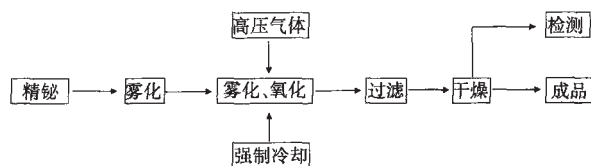


图5 雾化燃烧法制备 Bi_2O_3 超细粉体工艺流程

Madler 等^[25]采用焰喷热分解法合成 Bi_2O_3 , 其过程与喷雾-燃烧法相似,只是反应机理不同。他们用 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 作为前驱体,用硝酸/乙醇和冰醋酸作溶剂,制备出铋盐复合液,以氧气作为氧化剂和分散剂,将铋盐复合液和氧气喷入雾化器中,铋盐经过分解,燃烧,氧化,最后得到纳米 Bi_2O_3 微粒,讨论了前驱体溶液喷射速率、氧气流量对产品微粒形态的影响,对比了用硝酸/乙醇和冰醋酸作溶剂对产物粒度和形状的影响,结果表明,用硝酸/乙醇作溶剂

时,得到的是中空、贝壳状、双球形的不均匀产品,用冰醋酸作溶剂是得到却能得到均匀性好、形态单一的 β - Bi_2O_3 ,颗粒平均表面积为 $20\sim 80\text{ m}^2/\text{g}$,原因是用冰醋酸降低了反应焓。首次提出了反应焓对微粒粒度和形态的影响。

1.7 等离子体法

在真空容器中,充入定压气体,利用高温热源或直流电弧产生等离子体,将原料加热、熔化,蒸发,与等离子体发生物化反应,促使 Bi_2O_3 蒸发, Bi_2O_3 蒸气经循环泵输送到集粉器中冷凝、沉积,再经稳定化处理,即可获得纳米 Bi_2O_3 粉,用该方法生产金属氧化物超细粉体时,工艺参数可控制粒径的大小和生产率。生产率与载气比例、电弧参数、金属熔点、蒸汽压、熔球表面的氧化程度等有关。

禹争光等^[26]在研究 Bi_2O_3 粉体对 ZnO 压敏电阻性能的影响时,采用直流电弧等离子法制备纳米 Bi_2O_3 粉,其方法是以平均粒度 $5\text{ }\mu\text{m}$ 高纯微米级 Bi_2O_3 粉体为原料,空气为载气,先以 Ar 气引弧后,通入空气,调整直流电源使机器工作在 100A 和 40V 条件下。调节载气阀门,让空气流雾化微米级 Bi_2O_3 粉体后,通过 $\phi=3\text{ mm}$ 管道以 10 cm/s 速度加入到直流等离子枪口。利用温度高、温度梯度大和高速的空气等离子流将 Bi_2O_3 粉体气化成蒸汽并快速冷凝,形成纳米化 Bi_2O_3 粒子,然后通过布袋收尘收集。所得 Bi_2O_3 粉末是 α 、 β - Bi_2O_3 混合粉,平均粒度为 70 nm 左右。

Larin 等^[27]详细介绍了等离子体法制备纳米尺寸金属氧化物的工艺方法,给出了不同氧化物的等离子化学的相关数据,并提出了相关计算的数学模型。Chemenko 等^[28]也用等离子体溅射法制备了非晶形的 α 、 β 、 δ - Bi_2O_3 薄膜,并研究了 δ - Bi_2O_3 相的稳定性。

除此之外,文献还报道了多元醇介质法^[29]、脉冲激光沉积法^[30]、高压法^[31]、电化学法^[32]、激光气化-控制凝聚法^[33,34]等诸多合成 Bi_2O_3 的方法,但其工艺善未成熟,目前主要局限于实验研究。

2 存在问题和研发方向

化学沉淀法由于工艺简单、易控制、易操作、易于实现规模化工业生产、环境污染小。成为了制备 Bi_2O_3 方法的主流,但由于沉淀过程中沉淀产物复杂,成核凝聚过程难于控制,因而产品颗粒的均匀性

较差,粒度大小也难以保证,仍有很大的发展空间,可从分散剂的选择,结晶成核过程的动力学和热力学方面进行深入研究。溶胶-凝胶法和微乳液法在制备纳米粉体方面具有反应温度低,能形成亚稳态化合物,纯度高,微粒均匀性好,微粒粒度小和晶体形状易于控制,副反应少的优点,但在实际操作和生产规模方面仍存在很多局限,其研发方向是反应条件的控制,转化剂、催化剂和表面活性剂的选择。固相反应法由于工艺简单,设备要求程度低,且在室温下就可以实现,因而在纳米 Bi_2O_3 的制备研究方面具有十分明显的优势,但从其原理和工艺可以看出,固相反应法相当于机械合金化过程,在研磨过程中容易带入杂质,这对制备高纯度的功能材料具有一定的局限。喷雾-燃烧法和等离子体法的突出特点是工艺流程短,粉体细而均匀,纯度高,污染小,成本低,可用于纳米级微粉生产,但其对设备有较高的要求,需在很高的过热度下进行,能耗高,且产量受到一次性投料量的限制,其规模化生产和应用有待进一步开发。

3 结 论

本文全面介绍了超细 Bi_2O_3 粉体的制备方法,阐述了各种方法的工艺流程,指出了目前存在的主要问题及研究和开发的方向。各种方法各有优缺点,但控制晶体粒度的大小和提高产品的均匀性是各种方法都要解决的问题,化学沉淀法虽然发展得比较完善,但仍存在许多问题有待改进,其它方法虽然还不够成熟,但由于所得产品纯度高、均匀性好、晶体粒度小,值得深入研究和开发。同时还要加强对超细 Bi_2O_3 微粉制备过程热力学规律和动力学条件的探讨。

参考文献:

- [1] 李卫,周科朝,杨华.氧化铋的应用研究进展[J].材料科学与工程学报,2004,22(1):154-156.
- [2] Greenwood N N, Eamshaw A. 元素化学[M]. 李学同,孙玲,单辉,等译.北京:高等教育出版社,1996:262-263.
- [3] 王云燕,王少芬,秦毅红,等.氢氧化钠沉淀法制备 Bi_2O_3 粉末的研究[J].涂料工业,2001,(5):1-5.
- [4] 孙璐薇,何永,付云德,等.纳米氧化铋研究[J].传感器技术,2000,19(1):21-22.
- [5] Monnereau O, Tortet L, Llewellyn P, et al. Synthesis of Bi_2O_3 by controlled transformation rate thermal analysis [J]. Solid State Ionics,

- 2003,157(1-4):163-169.
- [6] D iez E, M onnereau O, Tortet L, et al. Synthesis of bismuth (III) oxide from oxalate: a study by controlled transformation rate thermal analysis (CRTA) [J]. *J Optoelectron Adv Mater*, 2000, 2 (15): 552-556.
- [7] 石西昌, 肖政伟, 秦毅红. 超细氧化铋制备研究[J]. 湖南有色金属, 2003, 19 (4): 15-16.
- [8] 何伟明, 甄强, 潘庆谊, 等. 反向滴定法制备超细氧化铋粉体的研究[J]. 功能材料, 2003, 34 (6): 702-703, 706.
- [9] 王云燕, 秦毅红, 周伟, 等. 共沸蒸馏法制备 Bi_2O_3 微细粉的研究[J]. 涂料工业, 2001, (1): 13-17.
- [10] 禹争光, 杨邦朝, 卢云. 球形氧化铋粉料的合成[J]. 过程工程学报, 2003, 3 (3): 262-264.
- [11] Yukhin Yu M, Mikhailov Yu I, Afonina L I, et al. Synthesis of high-purity bismuth oxide [J]. *Vysokochist Veshchestva*, 1996, (4): 62-71.
- [12] 陈代荣, 谢经雷, 李博, 等. $\text{Bi}(\text{OR})_3$ 作前驱体合成 Bi_2O_3 微粉 ($R: \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{OCH}_3, \text{CMe}_2\text{Et}$) [J]. 山东大学学报 (自然科学版), 1997, 32 (1): 88-93.
- [13] Amelao L, Colombo P, Fabrizio M. Synthesis of Bi_2O_3 and $\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_3$ thin films by the sol-gel method [J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 1998, 13 (1, 2, 3): 213-217.
- [14] Laczka Maria, Kucharski Jan, Najman J. Gradient glasses [A]. *Proc SPIE - Int Opt Eng C*, 2000, 4239: 20-22.
- [15] 韩俊鹤, 欧慧灵, 廖鹏, 等. 表面修饰的 Bi_2O_3 纳米微粒的光学特性[J]. 河南大学学报 (自然科学版), 2001, 31 (3): 14-16.
- [16] 吴晓春, 汤国庆, 张桂兰, 等. 不同制备条件对纳米 Bi_2O_3 发光的影响[J]. 化学学报, 1996, 54: 146-151.
- [17] 李青文, 李娟, 夏熙. 纳米 Bi_2O_3 微粒的固相合成及其电化学性能的研究[J]. 化学学报, 1999, 29: 491-495.
- [18] 陈建龙, 罗元香, 刘孝恒, 等. 室温固相法制备纳米氧化铋[J]. 材料导报, 2003, 17 (7): 82-83.
- [19] 杨群保, 李永祥, 殷庆瑞, 等. Bi_2O_3 晶须的水热合成研究[J]. 无机材料学报, 2002, 17 (5): 979-984.
- [20] Yu Jimmy C, Xu Anwu, Zhang Lishi, et al. Synthesis and characterization of porous magnesium [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108 (1): 64-70.
- [21] Chen Shizhu, Yin Zhimin. Preparation of nanosized metal-oxide ultrafine powders by atomizing-combustion technology [J]. *J Cent South Univ Technol (Engl Ed)*, 1998, 5 (2): 79-81.
- [22] 陈世柱, 尹志民. 制备金属氧化物纳米粉的液雾燃烧工艺研究[J]. 材料科学与工程, 1998, 16 (3): 60-63.
- [23] Zhou Naijun, Yin Zhimin, Chen Shizhu. Thermodynamic and mechanism of process for preparation of powdered Bi_2O_3 by melt-atomizing-combustion method [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 1997, 7 (3): 113-117.
- [24] 尹志民, 陈世柱, 潘青林, 等. 熔体雾化-燃烧法制备高纯三氧化二铋超细粉[J]. 中国有色金属学报, 1994, 4 (4): 62-64.
- [25] Lutz M dler, Sotiris E Pratsinis. Bismuth oxide nanoparticles by flame spray pyrolysis [J]. *J Am Ceram Soc*, 2002, 85 (7): 1713-1718.
- [26] 禹争光, 杨邦朝, 敬履伟. 纳米氧化铋粉体的制备及对 ZnO 压敏电阻性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31 (12): 1184-1187.
- [27] Larin V K, Kondakov V M, Maliy E N, et al. Plasma-chemical method for preparation of nanosized metal oxides and prospective trends in their application [J]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeni, Tsvetnaya Metallurgiya*, 2003, 5: 59-64.
- [28] Chemenko IM, Chasovskii K V, Katkov U F. Stabilization of the δ -phase of Bi_2O_3 films at 300K [J]. *Fizikal Khimiya Tverdogo Tela*, 2002, 3 (3): 531-534.
- [29] Jungk H O, Feldmann C. Polyol mediated synthesis of sub-micrometer Bi_2O_3 particles [J]. *J Mater Sci*, 2001, 36: 297-299.
- [30] 储艳秋, 付正文, 应丽, 等. 脉冲激光沉积法制备氧化铋薄膜及其电化学性质研究[J]. 复旦学报 (自然科学版), 2003, 42 (6): 956-960.
- [31] Atout T, Faqir H, Kikuchi M, et al. A new high pressure phase of bismuth oxide [J]. *Mater Res Bull*, 1998, 33 (2): 289-293.
- [32] 郑波, 任志刚, 童剑英, 等. 电化学法制备超细氧化铋粉末[J]. 化学研究与应用, 2004, 16 (3): 411-412.
- [33] El-Shall M S, Slack W, Vann W, et al. Synthesis of nanoscale metal using laser/condensation in a diffusion cloud chamber [J]. *J Phy Chem*, 1994, 98 (12): 3067-3070.
- [34] Samy El-shall M, Li Shou-tian. Synthesis of nanoparticles by a laser vaporization-controlled condensation technique [A]. *Proc SPIE - Int Soc Opt Eng C*, 1997, 3123: 98-109.

(上接第 36 页)

- HUA Bin, Li Chun-zhong, HU Li-ming, et al. The fluidization characteristics and agglomeration mechanism of ultra-fine particles. *Engineering Chemistry & Metallurgy*. 1994, 15 (11): 348-354. (in Chinese)
- [21] 陈彩凤, 陈志刚. 超声场中湿法制备氧化铝纳米粉[J]. 江苏大学学报 (自然科学版), 2003, 24 (1): 79-82.
- CHEN Cai-feng, CHEN Zhi-gang. Preparing alumina nano-powder by wet chemical method in ultrasonic field [J]. *Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition)*, 2003, 24 (1): 79-82. (in Chinese)
- [22] 任俊, 卢寿慈, 沈健, 等. 超细颗粒的静电抗团聚分散[J]. 科学通报, 2000, 45 (11): 2289-2292.
- REN Jun, LU Shou-ci, SHEN Jian, et al. Static electricity repel agglomeration and dispersion of superfine particles [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2000, 45 (11): 2289-2292. (in Chinese)
- [23] 罗杨合, 蒋治良, 刘凤志. 铂纳米微粒的微波高压液相合成及光谱特性研究[J]. 贵金属, 2003, 24 (2): 19-23.
- LUO Yang-he, JIANG Zhi-ling, LIU Feng-zhi. Microwave high-pressure synthesis of Pt nanoparticles and its resonance scattering spectra [J]. *Precious Metals*, 2003, 24 (2): 19-23. (in Chinese)
- [24] Batric Pesic, Taili Zhou. Application of ultrasound in extractive metallurgy sonochemical extraction of nickel [J]. *Metallurgical Transactions B*, 1992, 23B: 13-22.
- [25] Batric Pesic, Taili Zhou. Ultrasonic solvent extraction of gallium with Kexel 100 [J]. *Metallurgical Transactions B*, 1989, 41 (6): 42-45.