

纳米氧化铋的研究进展

武志富^{a*} 石云峰^{a*} 吴汉夔^a 侯越^b

(安阳师范学院^a 化学化工学院; ^b物理与电气工程学院 安阳 455002)

摘要 综述了纳米氧化铋的发展研究现状,总结了近年来发展起来的几种制备纳米氧化铋的新方法的优缺点,以及纳米氧化铋作为电子功能材料、燃速催化剂、光催化降解材料、光学材料、医用复合材料和防辐射材料等方面的主要应用。

关键词 纳米氧化铋,软化学合成,研究进展

中图分类号:O614.5

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2014)12-1359-09

DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.30641

近年来,由于氧化铋在光催化领域的应用受到科研工作者的广泛重视,有关纳米氧化铋的研究如火如荼^[1-6],Bi₂O₃被广泛应用于催化、电子陶瓷、固态电解质、光电材料、传感器、微电子元件和高温超导材料等各种领域^[7]。同时还用于化学试剂、防火材料、高折光率玻璃、核工程玻璃制造和核反应堆燃料等方面。例如,Bi₂O₃可作为检测NO气体的半导体传感材料,其选择性比常用的SnO₂高得多;Bi₂O₃给 α -H提供氧原子形成对称的烯丙基中间体,因此用作丙烯的选择性氧化及丙烯氨氧化的催化剂^[8]。另外,纳米氧化铋还被用于光降解印染工业中含苯酚的有毒废水^[9]。

特别是纳米Bi₂O₃可作为新型电子陶瓷材料,具有很好的发展潜力。因此近20年来,各主要工业国家均十分重视这些特殊陶瓷的开发和研制,并形成了世界性的陶瓷热。被称之为“万能材料”的特种陶瓷将是21世纪的新型材料^[10]。这就使得人们对作为陶瓷原料——粉体的粒径、纯度、形貌和微结构提出了越来越高的要求。由于传统方法制得的粉体粒径大且分布范围宽,杂质含量高且波动性大,因而在一定程度上影响了材料的性能。因此通过高温固相反应的“硬环境”制备粉体材料“硬化学”方法已显得捉襟而肘,远远不能适应现代材料科学的要求。值得注意的是,经过数亿年的进化,很多生物体具备了在温和条件下合成无机材料的本领。例如,鸡可以在体内40℃以下合成以无机晶体——碳酸钙为主要成分的蛋壳;甲壳类动物在常温下也可以合成自体无机材料,动物体内异常矿化产生的结石等。受生物合成的启示,科学家们一直在探索溶液体系中温和条件下制备无机材料的方法。20世纪70年代,法国科学家将这一方法称为软化学方法^[11-13]。作为一类先进的材料制备手段,软化学方法接近自然过程,反应条件温和,且生产出的纳米颗粒高纯超细,性能优异,从而引起了人们的广泛关注^[14-15]。

1 氧化铋类纳米材料的研究与进展

1.1 氧化铋纳米材料的结构和性质

结构决定性质,不同结构和形貌的纳米氧化铋具有的物化性质也不相同,因此对纳米氧化铋结构和形貌的控制合成也成为科学工作者努力的方向。氧化铋在现代固体技术中是一种非常有趣的先进功能材料^[16],是最重要的铋化合物之一,它们独特的结构和物理特性对科学家具有巨大的吸引力^[17-19]。据世界最权威的化学杂志美国的Chemical Review《化学评论》近期报道^[20],Bi₂O₃总共有6种同素异形体,

2013-12-17 收稿,2014-05-04 修回,2014-06-12 接受

国家自然科学基金-河南人才培养联合基金(U1204213)、国家自然科学基金(21304001)资助项目

通讯联系人:武志富,副教授; Tel/Fax:0372-2900040; E-mail:zhifuwu@163.com; 研究方向:功能纳米材料

共同通讯联系人:石云峰,副教授; Tel/Fax:0372-2900040; E-mail:shiyunfeng2009@gmail.com; 研究方向:功能纳米材料

即: α 、 β 、 γ 、 δ 、 ε 和 ω 共6种晶型。但通常状况下主要以 α 、 β 、 γ 和 δ 4种晶型存在。它们的结构相互转化关系如图1^[20]和图2所示^[21]。

在常温下最稳定的是单斜晶体 α - Bi_2O_3 ,其能隙为2.85 eV^[22],这种晶体是层状结构,铋离子有两种不同的配位形式(3倍和4倍)。当它被加热到729℃时转化为立方晶系的 δ - Bi_2O_3 ,并一直保持到熔点824℃时才熔化。 δ - Bi_2O_3 结构与萤石类似,其中的氧空缺呈不规则分布。由于其中的氧离子有很高的流动性,这种相态表现出很高的离子导电性。这两种相态是氧化铋的稳定形态。而 δ - Bi_2O_3 在降温过程中的相变出现滞后现象,并且会生成两种亚稳相 β 和 γ 氧化铋^[23],在650℃时存在四方相 β - Bi_2O_3 ,它的能隙为2.58 eV^[24]。人们认为它具有和 δ - Bi_2O_3 相同的氧空缺排列。在639℃时,可以得到具有体心立方对称结构的 γ - Bi_2O_3 。由于氧化铋独特的结构特征,导致其具有优越的光、电和磁性等物理性质。例如:较大能量间隙和高折射率($n_{\delta}\text{-Bi}_2\text{O}_3 = 2.9$)^[25],优良的介电性,电介质的介电常数($\varepsilon_r = 190$)^[26],作为快离子导体材料具有很高的氧离子电导率(1.0 S/cm)^[27],显著的光电导率和光致发光(PL),所以它是极好的光电感应材料之一。

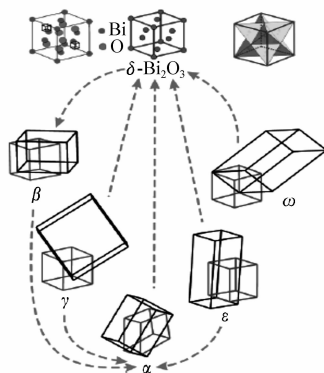


图1 Bi_2O_3 同分异构体的晶体形态和晶格结构^[20]

Fig.1 Crystal phase and lattice structure of Bi_2O_3 polymorphs^[20]

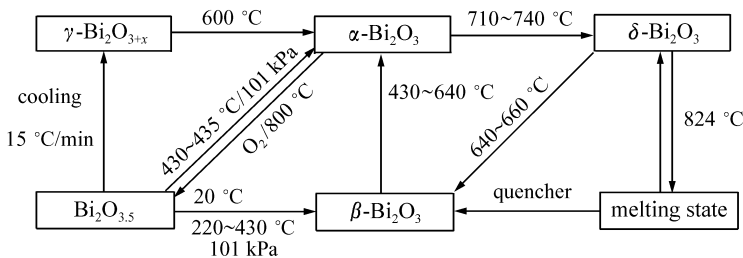


图2 Bi_2O_3 的晶体形态和不同温度下的转化关系图^[21]

Fig.2 Crystal form and transformation relationship of Bi_2O_3 for various pairs of low and high temperature^[21]

1.2 氧化铋及其复合氧化物的应用

氧化铋复合氧化物是现代固体科学技术中重要的一类材料^[28]。为了获得某种特殊的用途,氧化铋中常常掺杂别的元素。最常见的3种应用材料如下:

1) 新型 Bi_2O_3 基的氧离子导体材料

新型 Bi_2O_3 基的氧离子导体材料的离子导电性能优于稳定的 ZrO_2 基体电解质,近来正开拓其在传感器方面的应用研究。钒和铋组成的复合氧化物具有较好的应用前景,钒酸铋具有较好的非线性光学性质^[29],Bush等^[30]在 Bi_2O_3 - V_2O_5 的熔融体系中生长出许多比例相异的晶体材料,并对其进行了X光的显微分析,讨论了晶体的非线性光学性质, Bi_2O_3 用作固体电解质材料添加剂时,传导性比 ZrO_2 和 CeO_2 好得多。

2) 氧化铋半导体压敏陶瓷材料

ZnO 压敏陶瓷材料呈现很好的压敏特性,在电力系统、电子线路、家用电器等各种装置中均有广泛的应用,尤其在高性能浪涌吸收、过压保护、超导性能和无间隙避雷器方面的应用最为突出。目前,低压至集成电路,高压至数百千伏超高压输电系统的瞬态过电压保护,高能至数十万千瓦大型发电机灭磁保护,高频至数十亿赫兹的发射天线均是陶瓷压敏电阻的应用领域。在氧化铋压敏电阻陶瓷中, Bi_2O_3 是必不可少的使材料产生压敏性能的掺杂元素^[31]。

3) 铋基烧绿石陶瓷

铋基烧绿石陶瓷具有高性能与低温烧结兼优的特点,如介电常数高达 40 ~ 200,介质损耗小,瓷体致密,绝缘电阻和抗电强度高,化学组成和相组成简单,烧结温度低,工艺简单等,成为目前高频微波谐振器和滤波器的首选微波介质材料^[32]。

2 纳米氧化铋的制备方法

近年来,对纳米 Bi_2O_3 的制备方法及应用探索已引起了国内外研究人员的广泛兴趣。他们已采用了多种方法制备纳米 Bi_2O_3 并将其应用于不同领域,取得了良好的效果。制备方法分为硬化学方法和软化学方法两大类。

2.1 硬化学方法

因为铋盐特别容易水解而生成硝酸氧铋、氢氧化铋以及碱式氧化铋等产物,以往大多使用传统的硬化学方法合成纯净的氧化铋。主要采用高温固相法和喷雾热解法等。

2.1.1 固相反应法 固相反应法是使两种或几种反应性固体在室温或低温下混合、研磨后再煅烧,得到所需纳米粉体。在固相反应制备纳米 Bi_2O_3 的过程中,刘燕等^[33]采用直接热分解醋酸铋,在低温下制备了亚稳相 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$,采用 XRD、TEM、SEM 和 BET 等手段对其进行表征,并研究了水溶液中其光催化降解有机物的性能。结果显示,热分解温度为 300 °C 可得到纯的四方相 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$,提高热处理温度(350 °C)或延长热处理时间则产物变为 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 。TEM 和 SEM 观察发现,所制备的 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 为纳米多孔片层结构,孔径约为 30 nm。UV-Vis 漫反射谱显示其对可见光有显著的吸收,带隙宽度为 2.72 eV。在可见光照射下,该纳米多孔片层 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 对甲基橙、罗丹明和 4-氯苯酚溶液(10 mg/L)的光催化降解均显示了很高的催化活性,当加入 0.05 g 催化剂时,上述 3 种有机物能够分别在 2、2 和 4 h 以内降解。 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的高光催化活性可归因于其高比表面积以及纳米级结构。另有报道^[34],将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 NaOH 或 8-羟基喹啉按 1:3 摩尔比混合后,经研磨,洗涤及适当的热处理,也得到了粒径分别为 10 和 50 nm 的纳米级氧化铋。运用这些方法制备纳米 Bi_2O_3 ,虽然工艺简单、产率高,但是在煅烧过程中污染较大,也存在着所得粉体易团聚,粒度分布不均、能耗高,易引入杂质等问题。如果对于粒度及纯度要求不是很高的应用领域,该法不失为一种经济有效的工业化生产方法。

2.1.2 喷雾热解法 目前,喷雾热解法是国外微米和亚微米级复合粉体的主要工业批量生产方法,该方法是通过各种物理手段对溶液进行喷雾和凝聚处理以获得超微颗粒的一种方法。其原理是在金属雾化制粉的基础上,将金属铋进行高效雾化,然后直接于燃烧室内进行氧化燃烧,以迅速获得高纯纳米氧化铋。陈世柱^[35]、周乃俊^[36]、尹志民等^[37]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积为 1 ~ 30 mm²的导流管导入,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,形成 Bi_2O_3 液体,再用纯净水强制冷却,制得超细 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 粉体。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。Mädler 等^[38]采用该法制备了 Bi_2O_3 ,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。其粒度随前驱体溶液喷射速率、氧气流量的增大而增大。并首次提出了焓变对微粒粒度和形态的影响,用硝酸/乙醇(反应焓为 -19.6 kJ/mL)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(反应焓为 -16.4 kJ/mL)作溶剂时得到的是均匀性好、形态单一、粒度为 12.2 nm、比表面积为 55 m²/g 的 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$,其主要原因是冰醋酸降低了反应焓。胡汉祥等^[39]采用蒸汽氧化法制备了球形 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 纳米粉体材料,并在对氧化铋粒子形成机理的理论分析的基础上建立了数值模型,对氧化铋的形成过程进行了模拟。该技术具有工艺流程短、产品纯度高、粒度细、无污染和成本低等特点,但对设备及工艺参数要求程度较高,因此目前尚难扩展到纳米粉体的大规模生产领域。

2.2 软化学方法

软化学的基本原理是在温度相对较低的条件下,通过化学反应使“硬”结构拼块与“软”溶剂或有机分子连接起来,或者是辅助以微波和超声等物理手段成功合成组成特殊、形貌各异、性能优异的纳米材

料,这些性质是传统的硬化学反应难以达到的。本文主要概述纳米氧化铋研究中所应用的软化学方法:低温液相法、微波法和声化学方法。

2.2.1 低温液相法 目前,利用低温液相法制备纳米氧化铋的方法有水溶液沉淀法、水热法、溶胶-凝胶法(sol-gel法)、微乳液法和溶剂热法等。

水溶液沉淀法因其成本低、产量高、工艺简单而易推广应用。据报道,李卫等^[40]以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料,利用化学沉淀法合成 Bi_2O_3 粉体,发现最佳的工艺条件为:反应温度为90℃,反应时间为2h, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液的质量浓度为300g/L。XRD分析结果表明,产物为 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 。TEM和激光粒度分析表明, Bi_2O_3 粉体粒径约为60nm,颗粒呈球形且分布均匀。将 Bi_2O_3 粉体置于空气中6个月后测试未见团聚现象。反应机理是通过液-液反应的进行,实现了纳米 Bi_2O_3 的生成。孙璐薇等^[41]以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和NaOH为原料,采用中和沉淀和第二步水解法,通过添加剂改性,制备出了粒度在50~70nm范围内的 Bi_2O_3 微粒。Monnereau等^[42]采用控制转换速率的方法,在250~300℃下分解 $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$,制备了 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 。此 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 在300℃时转化为 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 。李卫^[43]发明了“纳米氧化铋的制备工艺”专利,该发明用盐酸对氯氧铋精矿进行浸出、除杂;浸液用水解法进行除杂;用氢氧化钠溶液将氯氧铋转化为 Bi_2O_3 进行除杂;用硝酸将 Bi_2O_3 溶解除杂;用氢氧化钠溶液沉淀硝酸铋溶液;生成的氧化铋用去离子活性水洗涤,过滤后,于真空干燥箱中干燥,即得纳米氧化铋产品。刘芳芳等^[44]以高氯酸铋和氢氧化钠为原料,采用一步直接沉淀法,通过添加和控制酒石酸的用量,制备出纺锤形的纳米氧化铋粒子。结果表明,当酒石酸盐的质量分数为8%左右时,合成的纳米氧化铋为纺锤形,粒子分布均匀,粒度较小,平均粒度约为90nm。

溶胶-凝胶(Sol-gel)技术是最近10年迅速发展起来的一项新技术。通过金属的有机或无机化合物的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,并在一定条件下将其转化为均一化凝胶,除去有机物、水等杂质后,进行热处理,即可制得纳米材料。陈代荣等^[45]用醇盐化合物 $\text{Bi}(\text{OR})_3$ 为前驱体,采用溶胶-凝胶法制得了 Bi_2O_3 多晶粉末。其结果表明, $\text{Bi}(\text{OR})_3$ 的水解、聚合速度越快,或在富氧条件下煅烧干凝胶,越有利于 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的生成;而在缺氧气氛下煅烧干凝胶或较小的升温速度则有利于 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的生成,最后得到的 Bi_2O_3 微粉颗粒形状近似球形,粒度范围为60~120nm。Armelaio等^[46]用溶胶-凝胶法制取了 Bi_2O_3 和 $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ 薄膜。Sol-gel法制取纳米粉末尤其是纳米复合粉时,纯度和均匀性等方面比水溶液沉淀法要好,原料需要预处理,成本相对高。

微乳液法是利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、晶体生长、聚结、团聚,再经过热处理制取纳米微粒的一种方法。韩俊鹤等^[47]在研究表面修饰的 Bi_2O_3 纳米微粒的光学特性时,利用微乳液法制得了半径为5nm的纳米 Bi_2O_3 。丁鹏等^[48]用微乳液法制备了不同表面活性剂包覆的和反应物阴阳离子配比不同的纳米 Bi_2O_3 有机溶胶。

荆辉华等^[50]致力于纳米氧化铋的控制合成,分别采用微乳液法、高分子网络溶胶凝胶法及沉淀法探索其可控制备技术,对制备工艺中的主要影响因素进行了研究。微乳法中选用TX100/正己醇/环己烷为反应体系,制得了纳米尺寸的氧化铋粒子,粒径大小为80~100nm。该方法还获得了不同形貌及维度的氧化铋。调节反应体系的含水量依次获得了棒状、六边形及片层结构的氧化铋前驱体。前体在600℃下煅烧2h,得到 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 晶体,形貌基本保持不变。以丙烯酸酰胺单体, N,N' -亚甲基双丙烯酸酰胺为网络剂,采用高分子网络法制备了粒径大小为40~50nm的 Bi_2O_3 纳米粒子。以 BiCl_3 和NaOH为反应原料,在醇-水体系中加热回流直接获得了大量规则的四面体氧化铋晶体。晶体为体心立方 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$,大小为1.5 μm 。

水热法和溶剂热法也是近些年来应用广泛的方法。

作者在乙二醇体系中,采用溶剂热回流法制备得到了高度几何对称的氧化铋纳米环与纳米盘微晶^[50],产物的透射电子显微镜和场发射扫描照片如图3所示。

室温荧光光谱显示氧化铋纳米环材料具有光学性质。并且循环伏安法表明所合成材料的吸附能力很强,反应活性较高。这种材料有望在发光陶瓷和高性能的催化剂领域得到良好的应用。Wang等^[51]用

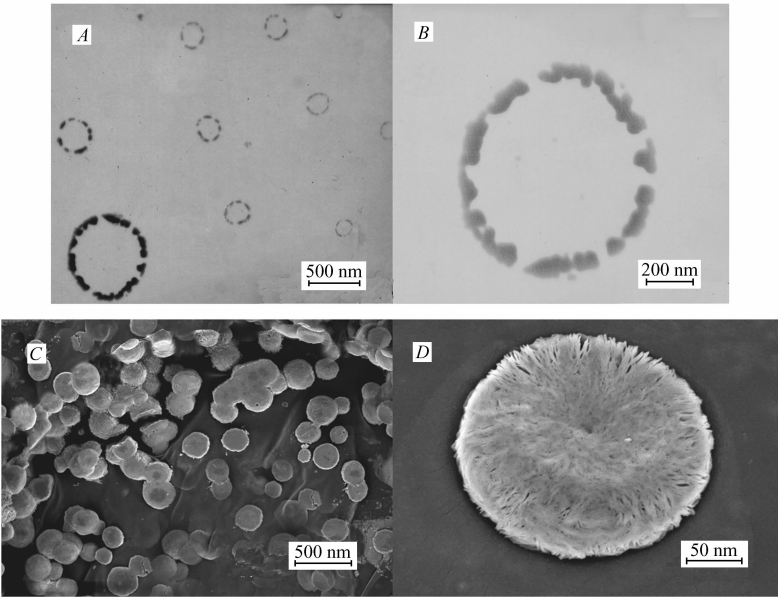


图 3 氧化铋纳米环的 TEM 照片(A,B)和氧化铋纳米环陈化 20 d 后长成纳米盘的 FESEM 照片(C,D)^[50]
Fig.3 TEM images of the bismuth oxide nanorings(A,B) and FESEM images of bismuth oxide the nano-plates after nano-rings aging 20 days(C,D)^[50]

类似的溶剂热法合成了三维花状结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Bi}_2\text{O}_3$ 核壳结构的纳米复合物,可望作为磁载光催化材料得到应用。

2.2.1 微波法 常规加热方式的特点是最初反应速率较慢,沉淀相瞬间过饱和度小,晶核不可能一下子形成,容易形成多次成核。此外,在反应初期建立热平衡以前,体系从外到内有一个温度梯度,不同区域的成核和晶核生长是不同步的,这也势必影响粒子的尺寸和均匀性。与传统方法相比,微波合成方法避免了以上因素,在制备纳米材料方面得到了广泛的应用。采用微波技术进行化学合成可以大大提高反应速率(2~3 个数量级),微波能使整个反应体系在很短的时间内被更均匀地加热,不仅消除了温度梯度的影响,也使沉淀相在瞬间内萌发成核,有利于氧化物颗粒晶核的大量形成,同时也限制晶体粒径的增加,能够合成出比常规方法制备的晶体粒径更小、尺寸更加均匀的纳米氧化物,节省能源和时间。由于微波具有很强的穿透性和优良的选择性,用微波照射可以使物质升温,它属于介电加热^[52]。因此比传统合成方法更能得到结构完好、形态均一的纳米粒子,甚至是一些传统合成方法不能得到的产品^[53],作者用微波法合成了如图 4 所示的超级结构的氧化铋^[54]。实验以五水硝酸铋和乙二醇为原料,利用微波加热法制备了多孔花状纳米 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$,并对组装机理进行了初步探讨。通过改变反应温度、pH 值、反应时间和反应物浓度来调控产物的形貌。结果表明,反应物在酸性溶液中加热至 120 ℃后才可以生成 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 。反应物的浓度和溶液的 pH 值对产物的形貌有较大的影响。反应物的浓度为 0.01 mol/L 时,产物为片状结构;当反应物的浓度增大到 0.05 mol/L 时,产物为条片状晶体堆叠而成的多孔花状结构,随着反应物浓度的继续增大,产物转化为绣球状多孔粒子。另外,增大 pH 值增大到 4.5 和 6.5 时,产物成为花瓣和花蕊状晶体。氮气吸附试验表明,所合成的多孔花状纳米材料比表面积大,具有较好的吸附能力。Ma 等^[55]也利用微波辅助法

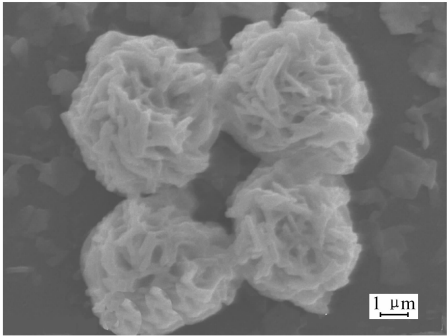


图 4 微波法制备的纳米氧化铋超级结构的扫描电子显微镜照片^[54]
Fig.4 SEM images of Bi_2O_3 super nanostructures synthesized by microwave method^[54]

合成了由纳米片组成的 Bi_2O_3 微球。

2.2.1 超声法 在诸多制备纳米材料的方法中,软化学方法中的超声法是一种制备无机纳米材料包括无机药物在内的方便快捷的方法。随着科学技术的进步,目前已经能够提供效率高而经济的各种功率超声源,使超声波在化学化工中的应用研究迅速发展,从而形成了一门新兴的交叉学科——声化学(Sonochemistry)^[56],它能与传统的电化学、光化学、磁化学和热化学相媲美。超声波对化学反应的作用机制并非源于声波与分子的直接作用,而主要来自声空化:用一定声强的声波辐照溶液时,在声强的膨胀相位,液体中会形成一些气泡(亦称空化核)。这些气泡在声场的膨胀相位内形成并长大,其半径分布是在几百个纳米至几十个微米之间,在声场交变为压缩相位时,气泡就被急速压缩。由于压缩过程发生在数纳秒至数微秒之间,气泡内的气体被压缩后急剧升温,温度可达几千度,压强也达到几十个大气压。当压缩过程达到极限空化泡破裂崩溃时,极短的时间内在空化泡的周围极小空间内,可产生 5000 K 以上的高温 and 20 ~ 50 MPa 的高压,温度变化率(冷却速率)大于 $10^9 \sim 10^{10}$ K/s,并产生强烈的冲击波和时速达 400 km 的射流^[55-58]。这种特殊的环境可以为我们提供一种新颖的纳米晶生长条件。功率超声的空化作用和传统搅拌技术相比更容易实现介观均匀混合,消除局部浓度不匀,提高反应速度,刺激新相的形成,对团聚体还可以起到剪切作用。超声波的这些特点决定了它在超细粉体材料制备中的独特作用,Gedanken^[59]综述了用超声方法构建了多种形式纳米结构成为声化学研究的热点,作者^[60]用声化学方法合成了如图 5 所示的“米字形”枝晶结构纳米氧化铋-氧化铋复合材料。透射电子显微镜和扫描电子显微镜观察实验结果表明,超声时间和掺杂铋离子浓度是控制产物形貌的关键因素,同时对米字形枝晶形成机理进行了探讨。紫外-可见(UV-Vis)和荧光光谱(PL)显示所合成的产品具有光学性质。这为开拓合成具有独特光学性质的掺铋氧化铋纳米材料的新途径提供了启示。

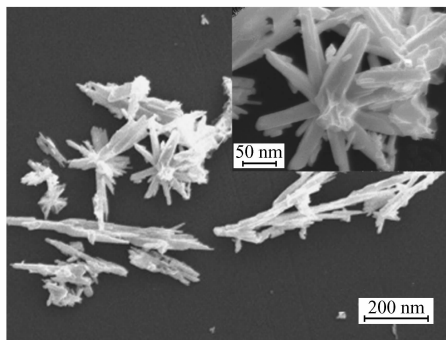


图5 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ 纳米结构的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ nanostructures

3 结论与展望

总结了近年来发展起来的几种纳米制备氧化铋的新方法(如固相反应法、沉淀法、水解法、溶胶-凝胶法、喷雾燃烧法、微乳液法和多羟基醇法等)的优缺点,综述了纳米氧化铋的发展研究现状,以及纳米氧化铋作为电子功能材料、燃速催化剂、光催化降解材料、光学材料、医用复合材料和防辐射材料等方面的主要应用。

最近几年,随着软化学方法的广泛应用,纳米氧化铋的生产工艺日臻成熟。科学家们对氧化铋的研究集中到其作为光催化材料的应用上来,因为它不仅本身可以作为光催化剂,而且与其他物质复合(如 TiO_2)可制备性能更加优良的光催化材料,从而实现光催化剂以太阳光作为光源的应用。

参 考 文 献

- [1] Sajjad S, Leghari A K, Zhang J L. Nonstoichiometric Bi_2O_3 : Efficient Visible Light Photocatalyst[J]. *RSC Adv*, 2013, **3**: 1363-1367.
- [2] Schlesinger M, Schulze S, Hietschold M, et al. Metastable $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Nanoparticles with High Photocatalytic Activity from Polynuclear Bismuth Oxido Clusters[J]. *Dalton Trans*, 2013, **42**: 1047-1056.
- [3] Jiang H Y, Cheng K, Lin J. Crystalline Metallic Au Nanoparticle-loaded $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Microrods for Improved Photocatalysis[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, **14**: 12114-12121.
- [4] Deng H, Hao W, Xu H, et al. Effect of Intrinsic Oxygen Vacancy on the Electronic Structure of $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$: First-Principles Calculations[J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**(1): 1251-1255.
- [5] Muruganandham M, Amutha R, Lee G J, et al. Facile Fabrication of Tunable Bi_2O_3 Self-assembly and Its Visible Light Photocatalytic Activity[J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**(23): 12906-12915.

- [6] Manzani D, Cid B, de Ara jo, Boudebs G, *et al.* The Role of Bi_2O_3 on the Thermal, Structural, and Optical properties of Tungsten-Phosphate Glasses[J]. *J Phys Chem B*, 2013, **117**(1):408-414.
- [7] Qiu Y F, Liu D F, Yang J H, *et al.* Controlled Synthesis of Bismuth Oxide Nanowires by an Oxidative Metal Vapor Transport Deposition Technique[J]. *Adv Mater*, 2006, **18**(19):2604-2608.
- [8] Irmawati R, Noorfarizan Nasriah M N, Taufiq-Yap Y H, *et al.* Characterization of Bismuth Oxide Catalysts Prepared from Bismuth Trinitrate Pentahydrate: Influence of Bismuth Concentration[J]. *Catal Today*, 2004, (93/95):701-709.
- [9] DONG Lijun, ZOU Lixia, BAI Xiumin, *et al.* Preparation of Porous $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ Composite Photocatalysis by Microwave and Its Photocatalytic Degradation of Phenol[J]. *China Tungsten Ind*, 2007, **22**(3):34-37, 41 (in Chinese).
董丽君, 邹丽霞, 白秀敏, 等. 微波法制备多孔 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ 及其光催化降解苯酚的研究[J]. 中国钨业, 2007, **22**(3):34-37, 41.
- [10] Yoshimura M. Soft Solution Processing Concept and Realization of Direct Fabrication of Shaped Ceramics (Nano-Crystals, Whiskers, Films, and/or Patterns) in Solutions without Post-firing[J]. *J Mater Sci*, 2006, **41**(5):1299-1306.
- [11] Barde F, Palacin M R, Beaudoin B, *et al.* New Approaches for Synthesizing γ III-CoOOH by Soft Chemistry[J]. *Chem Mater*, 2004, **16**:299-306.
- [12] Agarwala R P. Soft Chemistry Leading to Novel Materials[M]. Switzerland: Science Publications, 2001:99.
- [13] Rouxel J, Tournoux M, Brec R. Soft Chemistry Routes to New Materials: Chimie Douce[M]. Trans Tech Publications, 1994:58.
- [14] WNAG Xin, HAO Qingli, ZHANG Lili. Introduction of Soft Chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2007:3 (in Chinese).
汪信, 郝青丽, 张莉莉. 软化学方法导论[M]. 北京: 科学出版社, 2007:3.
- [15] Hynes J T. Wet Chemistry[J]. *Nature*, 1994, **369**:439-440.
- [16] Gujar T P, Shinde V R, Lokhande C D. The Influence of Oxidation Temperature on Structural, Optical and Electrical Properties of Thermally Oxidized Bismuth Oxide Films[J]. *Appl Surf Sci*, 2008, **254**:4186-4190.
- [17] Takeyama T, Takahashi N, Nakamura T, *et al.* Growth of the High Reflectivity Bi_2O_3 Glass Films by Atmospheric Pressure Halide CVD[J]. *Opt Mater*, 2004, **26**(4):413-415.
- [18] Leontie L, Caraman M, Rusu G I. On the Photoconductivity of Bi_2O_3 in Thin Films[J]. *J Optoelectr Adv Mater*, 2000, **2**(4):385-389.
- [19] Leontie L, Caraman M, Alexe M, *et al.* Structural and Optical Characteristics of Bismuth Oxide Thin Films[J]. *Appl Surf Sci*, 2002, **507**:480-485.
- [20] Drache M, Roussel P, Wignacourt J P. Structure and Oxide Mobility in Bi-Ln-O Materials: Heritage of Bi_2O_3 [J]. *Chem Rev*, 2007, **107**:80-96.
- [21] Cabot A, Marsal A, Arbiol J, *et al.* Bi_2O_3 as a Selective Sensing Material for NO Detection[J]. *Sens Actuators B*, 2004, **99**:74-89.
- [22] Leontie L, Caraman M, Alexe M, *et al.* Structural and Optical Characteristics of Bismuth Oxide Thin Films[J]. *Surf Sci*, 2002, **507**:480-485.
- [23] Greenwood N N, Earnshaw A. Chemistry of the Elements[M]. Butterworth-Heinemann Ltd, 1984:23.
- [24] Fruth V, Popa M, Berger D, *et al.* Deposition of Bismuth Oxide Thin Films[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2005, **25**:2171-2174.
- [25] Fan H T, Teng X M, Pan S S, *et al.* Optical Properties of $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Thin Films Grown by Reactive Sputtering[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, **87**:231916.
- [26] Thayer R L, Randall C A, Trolier-McKinstry S. Medium Permittivity Bismuth Zinc Niobate Thin Film Capacitors[J]. *J Appl Phys*, 2003, **94**:1941.
- [27] LI Rong, ZHEN Qiang, GUO Shuqiang, *et al.* Phase Transition of Nano Bi_2O_3 -based Materials at High Temperature[J]. *J Funct Mater*, 2006, **11**(37):1828-1831 (in Chinese).
李榕, 甄强, 郭曙强, 等. 纳米氧化铋基材料高温相变的研究[J]. 功能材料, 2006, **11**(37):1828-1831.
- [28] Yang B, Mo M, Hu H, *et al.* A Rational Self-Sacrificing Template Route to Beta- Bi_2O_3 Nanotube Arrays[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2004:1785-1787.
- [29] Maensiria S, Masingboon C, Promarak V, *et al.* Synthesis and Optical Properties of Nanocrystalline V-Doped ZnO Powders [J]. *Opt Mater*, 2007, **29**(12):1700-1705.
- [30] Shuk P, Wiemhöfer H D, Guth U, *et al.* Oxide Ion Conducting Solid Electrolytes Based on Bi_2O_3 [J]. *Solid State Ionic*, 1996, **89**:179-196.
- [31] Peiteado M, de la Rubia M A, Velasco M J, *et al.* Bi_2O_3 Vaporization from ZnO-based Varistors[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2005, **25**:1675-1680.
- [32] JIN Qiang, HUANG Jinliang, YANG Liushuan, *et al.* Bi-Based Pyrocllore Ceramics and Their Microwave Properties[J]. *Modern Technical Ceram*, 2004, **25**(3):14-18 (in Chinese).
金强, 黄金亮, 杨留栓, 等. 铋基烧绿石陶瓷及其微波特性[J]. 现代技术陶瓷, 2004, **25**(3):14-18.
- [33] LIU Yan, YIN Huiming, WU Yanfeng, *et al.* Fabrication and Photocatalysis of Porous $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [J]. *Bull Chinese Ceram*

- Soc,2010,**29**(4):751-756(in Chinese).
- 刘燕,印会鸣,吴艳凤,等. 多孔 β - Bi_2O_3 的制备及光催化性能研究[J]. 硅酸盐通报,2010,**29**(4):751-756.
- [34] LI Qingwen,LI Juan,XIA Xi,*et al.* Solid-phase Synthesis of Nanophase Bi_2O_3 and Its Electrochemical Properties[J]. *Acta Chim Sin*,1999,**57**(5):491-495(in Chinese).
- 李清文,李娟,夏熙,等. 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,**57**(5):491-495.
- [35] Chen S Z ,Yin Z M. Preparation of Nanosized Metal-oxide Ultrafine Powders by Atomizing-Combustion Technology[J]. *J Cent South Univ Technol*(Engl Ed),1998,**5**(2):79-81.
- [36] CHEN Shizhu,YIN Zhimin. Study on Atomizing-Combustion Technique for Preparing Metal Oxide Nanometer Powder[J]. *Mater Sci Eng*,1998,**16**(3):60-63(in Chinese).
- 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.
- [37] Zhou N J,Yin Z M,Chen S Z. Thermochemistry 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.
- [38] Lutz Mddler,Sotiris E,Prat S. Bismuth Oxide Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis[J]. *J Am Ceram Soc*,2002,**85**(7):1713-1718.
- [39] Hu H X,Qiu K Q,Xu G F. Preparation of Nanometer δ - and β -Bismuth Trioxide by Vacuum Vapor-phase Oxidation[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*,2006,**16**(1):173-177.
- [40] LI Wei,HUANG Baiyun,ZHOU Kechao,*et al.* Preparation of Nanometer Bi_2O_3 Powder by Chemistry Precipitation Method [J]. *Funct Mater*,2005,**36**(2):279-281(in Chinese).
- 李卫,黄伯云,周科朝,等. 化学沉淀法合成纳米 Bi_2O_3 粉末[J]. 功能材料,2005,**36**(2):279-281.
- [41] SUN Luwei,HE Yong,FU Yunde,*et al.* Study on the Nanometre Bismuth Oxide[J]. *J Trans Technol*,2000,**19**(1):21-22(in Chinese).
- 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.
- [42] 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**:163-169.
- [43] LI Wei. Preparation Technology of Nanoscale Bismuth Oxide;CN,1544337A [P],2004-11-10(in Chinese).
- 李卫. 纳米氧化铋的制备工艺;中国,1544337A[P],2004-11-10.
- [44] LIU Fangfang,DAI Yatang,ZHANG Huan,*et al.* Effect of Tartaric Acid on Crystal Type of Bismuth Oxide Nano-particles Prepared by Direct Precipitation Method[J]. *China Powder Sci Technol*,2011,**17**(5):32-34(in Chinese).
- 刘芳芳,戴亚堂,张欢,等. 酒石酸对直接沉淀法制备纳米 Bi_2O_3 晶体结构的影响[J]. 中国粉体技术,2011,**17**(5):32-34.
- [45] CHEN Dairong,XIE Jinglei,LI Bo,*et al.* Synthesis of Bi_2O_3 Micro-powder by $\text{Bi}(\text{OR})_3$ as Precursors[J]. *J Shandong Univ*(Nat Sci),1997,**32**(1):88-93(in Chinese).
- 陈代荣,谢经雷,李博,等. $\text{Bi}(\text{OR})_3$ 作前驱体合成微粉[J]. 山东大学学报(自然科学版),1997,**32**(1):88-93.
- [46] Armelao L,Colombo P,Fabrizio M. Synthesis of Bi_2O_3 and $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ Thin Films by the Sol-gel Method[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*,1998,**13**:213-217.
- [47] HAN Junhe,OU Huiling,LIAO Peng,*et al.* Optical Properties of Coated Bi_2O_3 Nanoparticles[J]. *J Henan Univ*(Nat Sci),2001,**31**(3):14-16(in Chinese).
- 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.
- [48] DING Peng,DU Yaoguo,XU Zili. Photocatalytic Activities of Nanoparticles Prepared by Microemulsion Method on Benzene, Toluene and Xylene[J]. *J Jilin Univ*(Sci Ed),2004,**42**(3):451-454(in Chinese).
- 丁鹏,杜尧国,徐自力. 微乳法制备的纳米 Bi_2O_3 对苯系物光催化活性[J]. 吉林大学学报(理学版),2004,**42**(3):451-454.
- [49] JING Huihua. Synthesis and Chatacterization of Nanoscale Bismuth Oxide[D]. Wuhan:Zhongnan University,2011(in Chinese).
- 荆辉华. 纳米氧化铋的制备及表征[D]. 武汉:中南大学,2011.
- [50] Wu Z F,Shen Y H,Xie A J,*et al.* Facile Fabrication and Optical Property of β - Bi_2O_3 with Novel Porous Nanorings Structure[J]. *J Nanopart Res*,2011,**13**:4575-4582.
- [51] Wang Y ,Shen Y H,Xie A J,*et al.* Self-Assembled 3D Flowerlike Hierarchical $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Bi}_2\text{O}_3$ Core Shell Architectures and Their Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light[J]. *Chem Eur J*,2011,**17**:4802-4808.
- [52] Du J Q,Zhang Y,Tian T,*et al.* Microwave Irradiation Assisted Rapid Synthesis of Fe Ru Bimetallic Nanoparticles and Their Catalytic Properties in Water-Gas Shift Reaction[J]. *Mater Res Bull*,2009,**44**(6):1347-1351.
- [53] Nawathe S,Wong W L E,Gupta M. Using Microwaves to Synthesize Pure Aluminum and Metastable Al/Cu Nanocomposites with Superior Properties[J]. *J Mater Process Technol*,2009,**209**(10):4890-4895.
- [54] WU Zhifu,SHEN Yuhua,XIE Anjian. Synthesis of Porous Flowerlike Nano α - Bi_2O_3 by Microwave Dielectric Heating[J].

Chinese J Inorg Chem, 2010, **10**:1880-1884 (in Chinese).

武志富, 沈玉华, 谢安建. 微波法合成多孔花状结构的纳米 α - Bi_2O_3 [J]. *无机化学学报*, 2010, **10**:1880-1884.

- [55] Ma M G, Zhu J F, Sun R C, *et al.* Microwave-assisted Synthesis of Hierarchical Bi_2O_3 Spheres Assembled from Nanosheets with Pore Structure [J]. *Mater Lett*, 2010, **64**:1524-1527.
- [56] LI Chunxi, WANG Zihao. The Present Status on the Applications of Ultrasound in Preparing Nanosized Materials [J]. *Chemistry*, 2001, **64**(5):268-271 (in Chinese).
李春喜, 王子镐. 超声技术在纳米材料制备中的应用 [J]. *化学通报*, 2001, **64**(5):268-271.
- [57] Geng J, Hou W H, Lv Y N, *et al.* One-Dimensional BiPO_4 Nanorods and Two-Dimensional BiOCl Lamellae: Fast Low-Temperature Sonochemical Synthesis, Characterization, and Growth Mechanism [J]. *Inorg Chem*, 2005, **44**:8503-8509.
- [58] McNamara W B, Didenko Y T, Suslick K S. Sonoluminescence Temperatures During Multi-Bubble Cavitation [J]. *Nature*, 1999, **401**:772-725.
- [59] Gedanken A. Using Sonochemistry for the Fabrication of Nanomaterials [J]. *Ultrason Sonochem*, 2004, **11**:47-55.
- [60] Wu Z F, Shen Y H, Xie A J, *et al.* Sonochemical Fabrication and Optical Properties of ZnO Stelliform Dendrites Containing Bi_2O_3 [J]. *Indian J Chem A*, 2009, **48**:51-56.

Research Progress of Nanoscale Bismuth Oxide

WU Zhifu^{a*}, SHI Yunfeng^{a*}, WU Hankui^a, HOU Yue^b

(^a*School of Chemistry and Chemical Engineering;*

^b*College of Physics and Electrical Engineering, Anyang Normal University, Anyang 455002, China)*

Abstract The progress of the synthesis and applications of nanosized bismuth oxides is reviewed in this paper. Synthetic methods including solid-phase synthesis, precipitation process, hydrolysis method, sol-gel, atomizing-combustion technique, microemulsion method are systematically introduced. Potential applications of nanosized bismuth oxide as functional electronic materials, burning rate catalysts, photocatalytic decomposition materials, optical materials, medical composite materials and anti-radiation materials are also introduced.

Keywords nanosized bismuth oxide, soft chemical synthesis, research progress

Received 2013-12-17; Revised 2014-06-04; Accepted 2014-06-12

Supported by the Joint Fund for Fostering Talents of National Natural Science Foundation of China and Henan Province (No. U1204213), the National Natural Science Foundation of China (No. 21304001)

Corresponding author: WU Zhifu, associate professor; Tel/Fax: 0372-2900040; E-mail: zhifuwu@163.com; Research interests: functional nanomaterials

Co-corresponding author: SHI Yunfeng, associate professor; Tel/Fax: 0372-2900040; E-mail: shiyunfeng2009@gmail.com; Research interests: functional nanomaterials