

文章编号: 1000-324X(2002)05-0979-06

## Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶须的水热合成研究

杨群保<sup>1</sup>, 李永祥<sup>1</sup>, 殷庆瑞<sup>1</sup>, 王佩玲<sup>1</sup>, 程一兵<sup>2</sup>

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. School of Physics and Materials Engineering, Monash University, Melbourne 3800, Australia)

**摘 要:** 采用 Bi(OH)<sub>3</sub> 原料和 KOH 矿化剂, 在 120~220°C 和 0.5~10h 的水热条件下, 制备出单斜结构的  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 研究了原料种类、反应温度和保温时间对 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体形貌的影响, 获得了分散性好、无团聚、长度 4~70 $\mu$ m 和长径比 5~16 的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶须。

**关 键 词:** 水热合成; 晶须; 氧化铋; 矿化剂

**中图分类号:** O78 **文献标识码:** A

### 1 引言

水热法是在密封耐高压力的容器中, 以水为介质, 在高温高压的条件下制备研究材料的一种方法, 与传统的固相反应法、溶胶-凝胶法和沉淀法相比, 水热法合成的粉体具有结晶性好、团聚程度轻、晶粒形态可控和污染少等优点<sup>[1]</sup>。而晶须是一种极细的纤维状单晶体, 具有高熔点、低密度和高模量等特点。将水热法用于合成功能陶瓷晶须, 由于在接近理想状态下生长, 所含的缺陷很少, 晶体结构比较接近理想晶体, 其物理性能也比较接近于理论值, 如果将它制备成晶粒定向排列的功能陶瓷, 可以大幅度提高材料的力学性能和电学性能。

氧化铋具有  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ - 和  $\delta$ - 等晶型。通常条件下, 单斜结构的  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sup>[2,3]</sup>。据文献 [4] 调研可知, 纯氧化铋在 730°C 会发生  $\delta$ -立方到  $\alpha$ -单斜的相转变, 致使导电性不连续变化, 这限制了氧化铋的应用。因此, 氧化铋的研究工作主要集中在如何改善它的相稳定性上, 并取得一定成效<sup>[5,6]</sup>; 而对氧化铋的制备工艺和形貌控制的研究甚少, 到目前为止, 还未见有关氧化铋晶须合成的报道。因此本文将利用水热法的特点, 通过改变水热反应条件和引入矿化剂, 制备出一种针状的氧化铋晶须, 希望采用这种新形貌的氧化铋为模板晶种, 使用模板晶粒生长技术 (Templated Grain Growth) 得到织构化钛酸铋陶瓷<sup>[7]</sup>, 从而大大提高钛酸铋材料的电学性能, 拓宽氧化铋在电子陶瓷领域中的应用。

收稿日期: 2001-08-06, 收到修改稿日期: 2001-10-08

基金项目: 国家自然科学基金 (50072039); “百人计划”资助项目

作者简介: 杨群保 (1973-), 男, 博士研究生。

## 2 实验

### 2.1 水热合成工艺

实验分别采用了分析纯的  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  为原料, 以分析纯  $\text{KOH}$  作为矿化剂. 称取一定量的原料和矿化剂装入带聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 再加入去离子水使反应容器的填充度为 80%. 前驱体在一定的温度和保温时间下进行水热反应, 经过去离子水冲洗、无水乙醇分散和  $80^\circ\text{C}$  烘干后, 即可得到  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  粉体.

### 2.2 粉体的表征

利用 Rigaku D/max-rB 型 X 射线衍射仪 (电压 40kV, 电流 60mA,  $\text{CuK}\alpha_1$ ,  $\lambda=1.5418\text{\AA}$ , 扫描范围  $2\theta = 5 \sim 80^\circ$ ) 分析粉体的晶体结构. 利用日本岛津公司 EPMA-8705QH2 型电子探针 (操作电压 20kV) 观察氧化铋粉体的颗粒尺寸和形貌.

## 3 结果和讨论

### 3.1 水热合成条件对 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 晶相形成的影响

为了得到氧化铋 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) 晶须, 本实验采用了不同的原料, 并向反应溶液中加入一定量的矿化剂, 希望能找到合适的原料和矿化剂水热合成出  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  晶须. 在这基础上, 再研究原料浓度、反应温度和保温时间对  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  晶须水热合成的影响, 从而得到制备  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  晶须的最佳工艺.

如表 1 所示, 原材料的种类对水热产物的晶相和微观形貌有很大的影响. XRD 表明, 在相同的反应温度 ( $220^\circ\text{C}$ ) 和保温时间 (10h) 的条件下, 以  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  为原材料, 以  $\text{KOH}$  为矿化剂时, 能合成具有针状微观形貌的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  粒子, 即  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  晶须. 另外, 也分别采用了氯化钾 ( $\text{KCl}$ )、氨水 ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ ) 和冰醋酸 ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) 作为矿化剂. 这些矿化剂的浓度均为 0.5M, 反应温度均为  $220^\circ\text{C}$ , 保温时间均为 10h. 结果表明, 当以  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  为起始反应物, 碱为矿化剂时, 水热处理后, 得到的产物是针状的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  粉体, 详见文献 [8]. 本实验中, 我们选用了  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  和  $\text{KOH}$  分别为原料和矿化剂, 通过改变反应温度和保温时间, 探讨  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  晶须水热合成的一般规律.

表 1 不同原材料经  $220^\circ\text{C}$  水热反应 10h 后产物的晶相和微观形貌

Table 1 Influences of different starting materials on crystal structure and morphologies of products at  $220^\circ\text{C}$  for 10h

Starting materials	KOH/M	Crystal structure	Particle morphology
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	None	Unknown	Olivary
$\text{Bi}(\text{OH})_3$	None	Unknown	Tabular
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.5	Unknown	Anomalous
$\text{Bi}(\text{OH})_3$	0.5	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	Acicular

图 1 是  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  经不同反应温度保温 10h 水热反应后  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  晶须的 XRD 图谱. 从图 1 分析可知, 图谱中所有的衍射峰都和 JCPDS27-53 卡片的标准峰相吻合, 这表明当保温时间为 10h 时, 改变反应温度, 分别为  $120^\circ\text{C}$ 、 $140^\circ\text{C}$  和  $180^\circ\text{C}$  时, 所得到的水热产物均为单斜结构的

纯  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  晶须; 反应温度越高, 各个衍射峰越明显, 且衍射峰变得更尖锐, 这说明升高反应温度有助于改善氧化铋晶须的结晶性能。其他条件不变, 只改变反应的保温时间, XRD

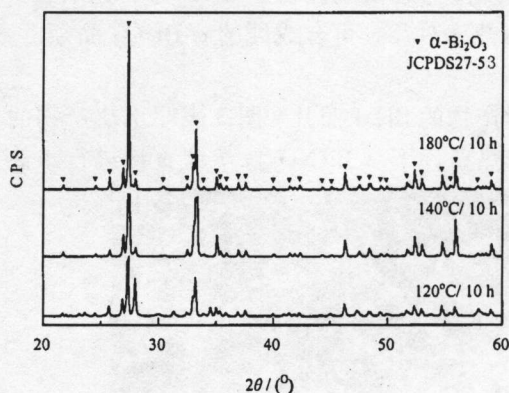


图 1  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  经不同反应温度保温 10h 水热反应后  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  晶须的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  whiskers synthesized hydrothermally at different reaction temperatures for 10h

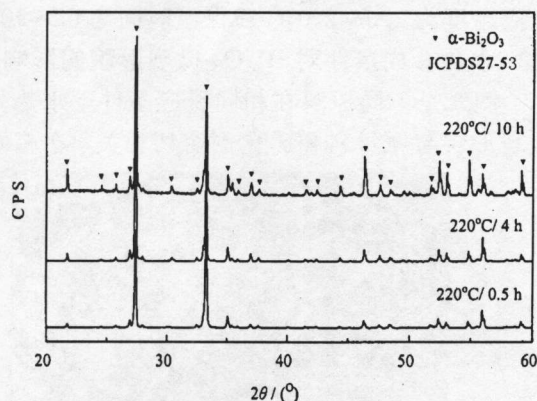


图 2  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  在  $220^\circ\text{C}$  经不同保温时间水热反应后  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  晶须的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  whiskers synthesized hydrothermally at  $220^\circ\text{C}$  for different times



图 3 不同原料  $220^\circ\text{C}$  保温 10h 水热反应后产物的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of products prepared at  $220^\circ\text{C}$  for 10h from different raw materials

(a)  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ; (b)  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3+\text{KOH}$ ; (c)  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ; (d)  $\text{Bi}(\text{OH})_3+\text{KOH}$

分析表明, 在 0.5~10h 的保温时间下, 所得到的产物均为  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 随着保温时间的延长, 各个衍射峰变得更尖锐 (见图 2). 综上所述, 以  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  为起始反应物,  $\text{KOH}$  为矿化剂, 在反应温度为 120~220°C 和保温时间为 0.5~10h 的水热条件下, 可合成纯的  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  晶须.

### 3.2 水热合成条件对 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 微观形貌的影响

图 3 是不同原料在相同反应条件下水热处理后产物的 SEM 照片. 图 3 表明水热产物的微观形貌与原材料和矿化剂密切相关. 在相同的水热条件下,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  溶液直接进行水热

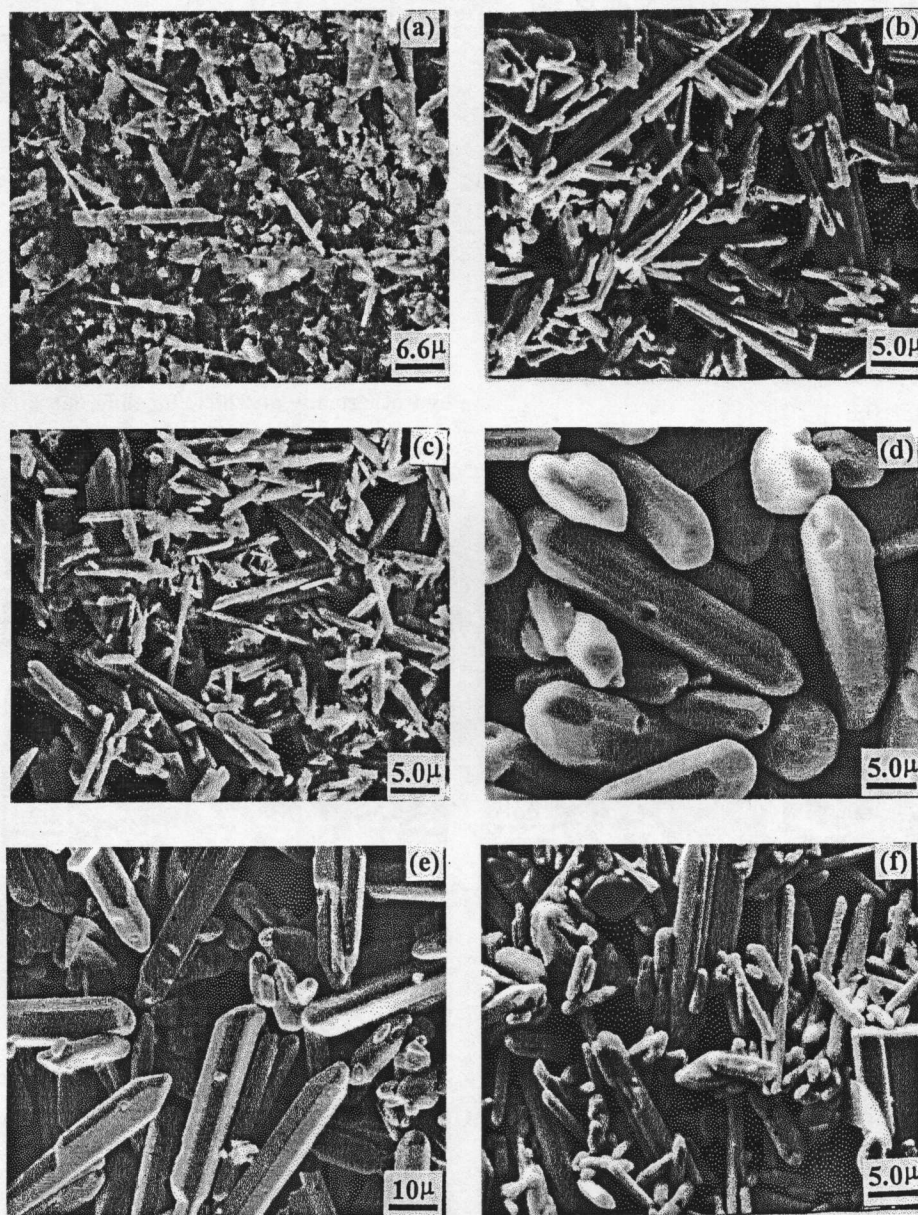


图 4 不同水热合成条件反应后  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  晶须的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  powders prepared under different hydrothermal conditions

处理后, 所得产物的微观形貌为橄榄球状, 加入  $\text{KOH}$  后, 产物的形貌为无规则形状, 颗粒变小, 而  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  溶液直接水热处理后, 产物的微观形貌为方形片状; 只有以  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  为原

材料和 KOH 为矿化剂, 才能制备出针状的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  晶须. 因此,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  和 KOH 分别是水热制备  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  晶须的优选原材料和矿化剂.

图 4 是  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  在不同水热合成条件下水热处理后  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  晶须的 SEM 照片, 表 2 是它们的编号和水热合成条件. 如图 4 所示,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  水热反应之前的微观形貌多为无规则的多边形, 也含有少量的长条片状的颗粒 (见图 4(a)); 加入 KOH 水热反应后, 便可得到  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  晶须. 这种晶须的长度和直径与原料浓度、反应温度和保温时间有密切关系. 当反应温度较低 (如  $160^\circ\text{C}$ ), 或者保温时间较短 (如 0.5h), 或者原料浓度较高 (如 1.0M) 时, 水热合成的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  晶须细长, 尺寸分布范围宽, 直径和长度分别为  $0.8\sim 1.6\mu\text{m}$  和  $4\sim 23\mu\text{m}$  (见图 4(b)、(c) 和 (f)); 当原料浓度低和反应温度高时,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  晶须的尺寸分布范围变窄, 晶须长度和直径都得到充分的生长 (见图 4(e)); 但是保温时间过长 (如 80h), 晶须的直径变粗, 而其长度反而变短 (见图 4(d)). 总的来说, 水热合成的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  晶须分散性好; 晶须的长度和长径比分别为  $4\sim 70\mu\text{m}$  和  $5\sim 16$ ; 随着反应温度升高和保温时间延长,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  晶须的直径变粗, 而长径比有所下降.

表 2 试样及其水热合成条件

Table 2 Hydrothermal synthesis conditions for different samples

Sample name	Hydrothermal synthesis conditions				
	$\text{Bi}(\text{OH})_3/\text{M}$	Temperature/ $^\circ\text{C}$	Time/h	KOH/M	Filling capacity
A*	—	—	—	—	—
B	0.3	160	10	0.5	80%
C	0.3	220	0.5	0.5	80%
D	0.3	220	80	0.5	80%
E	0.1	220	10	0.5	80%
F	1.0	220	10	0.5	80%

\*: The  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  raw powders without hydrothermal treatment

## 4 结论

以  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  为原料, KOH 为矿化剂, 在反应温度为  $120\sim 220^\circ\text{C}$  和保温时间为  $0.5\sim 10\text{h}$  的水热条件下, 可制备出具有单斜结构的  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ; 通过控制原料种类、反应温度和保温时间, 可获得分散性好、无团聚、长度  $4\sim 70\mu\text{m}$  和长径比  $5\sim 16$  的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  晶须; 随着反应温度升高和保温时间的延长,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  晶须的直径变粗, 而长径比降低.

## 参考文献

- [1] Dawson W S. *Ceramic Bulletin*, 1988, **67** (10): 1673-1678.
- [2] Jiang N X, Wachsman E D. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82** (11): 3057-3064.
- [3] Shigeomi T, Tsuneo K, Takao E. *Solid State Ionics*, 1998, **113-115**: 653-658.
- [4] Oniyama E, Wahlbeck P G. *J. Phys. Chem. B.*, 1998, **102**: 4418-4425.
- [5] Switzer J A, Shumsky M G, Bohannon E W. *Science*, 1999, **284**: 293-296.



- [6] Jinsoo K, Lin Y S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(10): 2641–2666.  
[7] Horn J A, Zhang S C, Selvaraj U, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(4): 1447–1449.  
[8] Yang Q B, Li Y X, Yin Q R, *et al.* *Materials Letters* 2002, **55** (1-2): 46–49.

## Hydrothermal Synthesis of $\text{Bi}_2\text{O}_3$ Whiskers

YANG Qun-Bao<sup>1</sup>, LI Yong-Xiang<sup>1</sup>, YIN Qing-Rui<sup>1</sup>, WANG Pei-Ling<sup>1</sup>, CHENG Yi-Bing<sup>2</sup>

(1. State Key Lab High Performance Ceramic and Superfine Microstructure, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China ; 2. School of Physics and Materials Engineering, Monash University, Melbourne 3800, Australia)

**Abstract:** The non-agglomerated  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  whiskers with a monoclinic structure were hydrothermally prepared by using  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  and  $\text{KOH}$ . The hydrothermal reaction takes place in the ranges of 120~220°C from 0.5 to 10h. The influences of the starting materials, reaction temperature and time on the morphologies of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  whiskers were examined. The length and aspect ratio (length to diameter) of hydrothermally prepared  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  whiskers are in the ranges of 4~70 $\mu\text{m}$  and 5~16, respectively.

**Key words** hydrothermal synthesis; whisker; bismuth oxide; mineralizer