

文章编号: 1004-4353(2014)01-0042-03

一维棒状氧化铋的控制合成与生长机制

王 轶

(延边大学理学院 化学系, 吉林 延吉 133002)

摘要: 以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料, NaOH 为沉淀剂, DESB(十二烷基乙氧基磺基甜菜碱)为控制剂, 采用一步水相沉淀法, 在温和条件下($70\text{ }^\circ\text{C}$)制备了直径约为 $4\text{ }\mu\text{m}$ 、长度为几十微米的棒状一维氧化铋. 通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、能量色散 X 射线(EDX)对其晶体结构、相组成、微观形貌及可能的生长机制进行了表征和分析. 结果表明, 所得两端呈尖角的棒状结构为高纯度的单斜相氧化铋, 并且具有较好的结晶度. 根据实验结果, 推测定向附着(oriented attachment)与奥斯特瓦尔德熟化(Ostwald ripening)共同作用为其可能的生长机制.

关键词: 氧化铋; 水相一步合成; 棒状微结构

中图分类号: N55 **文献标识码:** A

Controlled fabrication and growth mechanism of 1D rod-like bismuth oxide

WANG Yi

(*Department of Chemistry, College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China*)

Abstract: 1D rod-like Bi_2O_3 was synthesized by precipitating bismuth nitrate with sodium hydroxide under a mild one-step aqueous process in the presence of DESB (dodecyl ethoxy sulfobetaine). The rod-like Bi_2O_3 have better distribution with an average diameter of $4\text{ }\mu\text{m}$ and length of up to tens of micrometers. X-ray diffraction and energy-dispersive X-ray analysis (EDX) indicate that rod-like Bi_2O_3 with sharp end is monoclinic phase with high purity and crystallinity. A combined growth mechanism of oriented attachment followed by Ostwald ripening is speculated for the formation of rod-like Bi_2O_3 based on experimental results.

Key words: Bi_2O_3 ; one-step aqueous process; rod-like microstructure

氧化铋作为一种重要的半导体材料,因其具有宽带隙、高的折射率和介电常数、优良的光电导性等光电性能^[1-2],而被广泛应用于固体氧化物燃料电池、气体传感器、光电材料、高温超导材料、催化剂、功能陶瓷等各个领域^[3-7]. 随着合成技术的发展,研究者们相继合成出了许多新的在纳米器件的应用方面具有很大的发展潜力的一维材料^[8-9](纳米管、纳米线、纳米棒、纳米纤维等).

一维氧化铋的制备方法很多,常见的方法包

括超声化学法^[7]、液相沉积法^[10]、自牺牲模板法^[11]、水热法^[12]等. Wang C H 等采用静电纺丝法,首先将聚丙烯腈与硝酸铋的混合物进行静电纺丝,然后通过煅烧聚合物/无机物的复合纤维成功制备出氧化铋纳米纤维^[13];Kim H W 等采用有机金属化学气相沉积(MOCVD)法,以 $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ 作为前体,氩(Ar)作为载气,在氧的存在下,在硅衬底上合成了氧化铋纳米带^[14];Xiong Y 等则采用水热法制备出手形(hand-like)氧化铋微晶^[15].

收稿日期: 2013 - 11 - 10

作者简介: 王轶(1971—),女,副教授,研究方向为功能材料.

上述方法虽然制备出了一维氧化铋,但其耗能大、成本高,并不适合于工业生产.本文采用简单温和的一步水相沉淀法,以硝酸铋为原料,十二烷基乙氧基磺基甜菜碱(DES B)为控制剂,在常压低温条件下制备出尺寸均一且单分散的棒状一维氧化铋,并研究了所合成样品的晶体组成与结构、形貌及生长机制.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

主要试剂有:硝酸铋(AR),氢氧化钠(AR),十二烷基乙氧基磺基甜菜碱,硝酸(AR),乙醇(AR).实验表征所用仪器为:日本 SHIMADZU 公司 XRD-6000 型 X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$ radiation, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) (XRD),日本 SHIMADZU 仪器公司 SSX-550 型扫描电镜(SEM)附带能谱仪(EDX).

1.2 合成方法

将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2.5 g)溶于 20 mL 的 HNO_3 (2 mol/L)溶液中,搅拌至澄清后加入 0.06 g 的 DES B,室温下搅拌 10 min,获得含有 DES B 与 Bi^{3+} 的储备液.温度升至 70°C ,将 30 mL 的 NaOH (1.5 mol/L)溶液倒入储备液中,经 2 h 持续搅拌后过滤,洗涤,在 60°C 空气气氛中干燥 12 h,得黄色样品.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

图 1 为一维棒状氧化铋的 XRD 谱图和单斜相氧化铋($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$)晶体的标准 XRD 谱图.样品的所有衍射峰均可指标化为单斜相的氧化铋,并且结晶性良好.在衍射角(2θ)为 27.44° 、 33.25° 、 46.32° 时显示出较强的衍射峰,这些衍射峰分别归属于单斜相氧化铋的 120、200、041 晶面衍射.从 XRD 数据推算出的晶胞参数($a = 5.8498 \text{ \AA}$, $b = 8.1707 \text{ \AA}$, $c = 7.5119 \text{ \AA}$)与标准值(JCPDS 41-1449, $a = 5.850 \text{ \AA}$, $b = 8.170 \text{ \AA}$, $c = 7.512 \text{ \AA}$)相吻合.另外,XRD 谱图上除氧化铋的衍射峰外没有多余的峰出现,说明样品中没有晶态杂质.

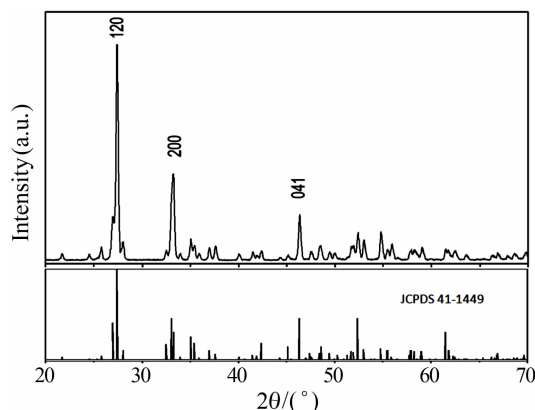


图 1 单斜相氧化铋($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$)晶体的标准 XRD 谱图和一维棒状氧化铋的 XRD 谱图

2.2 晶体形貌与组成

图 2 为样品的扫描电镜(SEM)图像.从图 2 可以看出,用十二烷基乙氧基磺基甜菜碱为控制剂合成的氧化铋晶体呈单分散的较规则棒状,直径约为 $4 \mu\text{m}$,长度为几十微米.图 2 b 为棒状晶体的放大图像,显示出大多数棒状结构的两端呈现出尖角针状.图 3 为样品的 EDX 谱图,从图中可以看出,样品中含有铋和氧两种元素,这表明样品为高纯度的氧化铋.

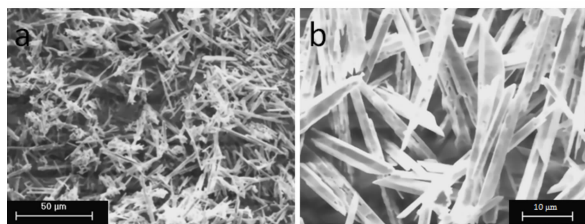


图 2 一维棒状氧化铋的 SEM 图像

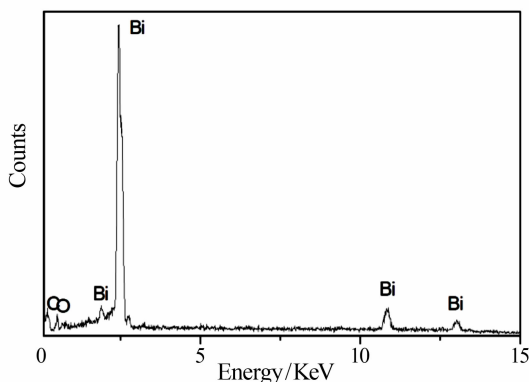


图 3 一维棒状氧化铋的 EDX 谱图

2.3 生长机制

为了解一维棒状氧化铋的生长机制,本文收

集了反应初期的样品(反应时间为 2 min),并用扫描电镜对其形貌进行了分析.如图 4 a 所示,当反应进行到 2 min 时,晶体已由小的一维纳米晶组成棒状的簇,这表明形成一维棒状氧化铋的第一步是需要大量的氧化铋纳米晶快速成核、聚集.

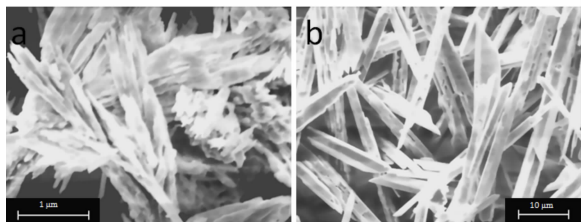


图 4 不同反应时间制得样品的 SEM 图像:(a)为 2 min;(b)为 120 min

晶体在液相中的生长机制通常采用奥斯特瓦尔德熟化(Ostwald ripening)和定向附着(oriented attachment)生长机制来解释.奥斯特瓦尔德熟化生长机制是指溶液中较小的晶体微粒溶解并再次沉积到较大的晶体微粒上,从而使较大的晶体微粒进一步增大^[16].定向附着生长机制是指晶体微粒沿着特定晶面或层面通过直接连接和聚合而进行生长^[17-18].

图 5 为一维棒状氧化铋可能的生长机制,包括两个步骤:①氧化铋成核、聚集,形成一维的纳米晶;②一维纳米晶以定向附着和奥斯特瓦尔德熟化两种生长机制生长,形成棒状的一维氧化铋.在反应的最初阶段,大量成核的氧化铋快速聚集成一维的纳米晶.相邻近的一维纳米晶则沿直径方向直接连接、聚结,自组装为不完整的棒状的亚结构(一维棒状的簇).不完整的棒状亚结构(一维棒状的簇)由图 4 a 可以清楚地被观察到.之后不完整的棒状亚结构通过奥斯特瓦尔德熟化进一步晶化,形成了完整的棒状结构,如图 4 b 所示.

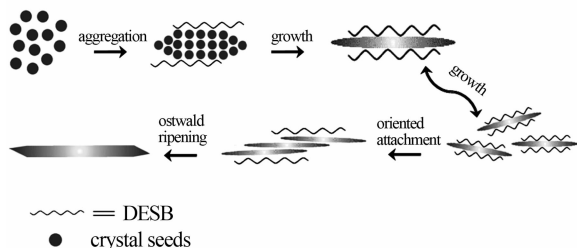


图 5 一维棒状氧化铋生长机制示意图

3 结论

本实验采用简单的一步水相沉淀法,直接制备出了纯度较高、直径约为 $4\ \mu\text{m}$ 、长度为几十微米的一维棒状氧化铋.根据实验结果推测一维棒状氧化铋可能的生长机制为:晶体在定向附着与奥斯特瓦尔德熟化两种生长机制的共同作用下生长为一维棒状结构.本文方法具有工艺简单、对设备要求低、节约能源等优点,对一维氧化铋实现工业化生产提供了可能.

参考文献:

- [1] Gobrecht H, Seeck S, Bergt H E, et al. Über Untersuchungen an Wismutoxid-Aufdampfschichten. I. Herstellung sowie elektrische und optische Eigenschaften[J]. Phys Status Solidi, 1969, 33: 599-606.
- [2] Leontie L, Caraman M, Delibas M, et al. Optical properties of bismuth trioxide thin films[J]. Mater Res Bull, 2001, 36: 1629-1637.
- [3] Gotic M, Popovic S, Music S. Influence of synthesis procedure on the morphology of bismuth oxide particles[J]. Mater Lett, 2007, 61: 709-714.
- [4] Skorodumova N V, Jonsson A K, Herranen M, et al. Random conductivity of $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ films[J]. App Phys Lett, 2005, 86: 241910.
- [5] Monnereau O, Tortet L, Llewellyn P, et al. Synthesis of Bi_2O_3 by controlled transformation rate thermal analysis: a new route for this oxide? [J]. Solid State Ionics, 2003, 157: 163-169.
- [6] Gujar T P, Shinde V R, Lokhande C D, et al. Electrosynthesis of Bi_2O_3 thin films and their use in electrochemical supercapacitors[J]. J Pow Sour, 2006, 161: 1479-1485.
- [7] Zhang L S, Wang W Z, Yang J, et al. Sonochemical synthesis of nanocrystallite Bi_2O_3 as a visible-light-driven photocatalyst[J]. Appl Catal A: General, 2006, 308: 105-110.
- [8] Kar S, Santra S, Chaudhuri S. Direct synthesis of indium nanotubes from indium metal source[J]. Cryst Growth & Des, 2008, 8: 344-346.
- [9] Chen Z G, Pei F, Pei Y T, et al. A versatile route for the synthesis of single crystalline oxide nanorods: growth behavior and field emission characteristics[J]. Cryst Growth & Des, 2010, 10: 2585-2590.

(下转第 74 页)

计强度等级高一级的微膨胀防水混凝土(原混凝土强度等级为 C30,后浇带封闭混凝土强度等级为 C35),并且在混凝土中掺入 UEA 微膨胀剂,掺入量为 12%,浇筑时振捣密实,并保持 28 d 的保温、保湿养护。

经设计单位、监理单位以及建筑工程检测中心检测,后浇带的防水施工质量符合 GB50208—2002《地下防水工程质量验收规范》^[8]中 4.7.5 所规定的要求。工程竣工验收无渗漏现象。

4 结束语

本文结合工程案例,对高层建筑商住楼地下结构的沉降后浇带、温度后浇带、剪力墙后浇带的施工提出了新的施工工艺:①在混凝土施工缝处,用研制的新型钢筋工字型支架上下固定橡胶止水带或钢板止水带,加强新旧混凝土之间的衔接力。②在施工地下室底板的后浇带时,附加设置 150 mm 厚 C30 钢筋混凝土层和防水卷材及保护层;在剪力墙后浇带浇筑混凝土前,预制 150 mm 厚 C30 混凝土抗水板(也可当模板使用),通过预

埋钢筋焊接,使其稳固地贴在墙面上,当后浇带施工缝处做完防水层后,外围采用砖砌围模。通过 ANSYS 垂直位移云图分析和施工验证表明,本文提出的地下结构后浇带新施工工艺合理、可靠,可为类似工程施工提供借鉴。

参考文献:

- [1] GB50208—2002 地下防水工程质量验收规范[S]. 北京:中国建筑工业出版社,2002:8-13.
 - [2] GB50204—2002 混凝土结构工程施工质量验收规范[S]. 北京:中国建筑工业出版社,2011:30-31.
 - [3] 王雪梅. 现浇混凝土结构中后浇带施工[J]. 工程科技,2011(10):237.
 - [4] 范治. 现浇混凝土结构中后浇带的施工方法总结[J]. 建筑施工,2011(16):108.
 - [5] 建筑施工手册[M]. 5 版. 北京:中国建筑工业出版社,2012.
 - [6] 姚泉智,王守贞. 浅谈现浇钢筋混凝土结构中后浇带的施工方法[J]. 四川建材,2011(1):134-135.
 - [7] 颜鹏运. 混凝土现浇结构中后浇带的设置及施工[J]. 科技资讯,2011(9):83.
 - [8] GB50208—2002 地下防水工程质量验收规范[S]. 北京:中国建筑工业出版社,2002:19-20.
-
- (上接第 44 页)
- [10] 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.
 - [11] Yang B, Mo M, Hu H, et al. A rational self-sacrificing template route to β - Bi_2O_3 nanotube arrays[J]. Eur J Inorg Chem, 2004:1785-1787.
 - [12] Yang Q, Li Y, Yin Q, et al. Hydrothermal synthesis of bismuth oxide needles[J]. Mater Lett, 2002,55:46-49.
 - [13] Wang C H, Shao C L, Wang L J, et al. Electrospinning preparation, characterization and photocatalytic properties of Bi_2O_3 nanofibers[J]. J Colloid and Interface Science, 2009,333:242-248.
 - [14] Kim H W. Synthesis and characterization of crystalline β - Bi_2O_3 nanobelts[J]. Thin Solid Films, 2008,516:3665-3668.
 - [15] Xiong Y, Wu M, Ye J, et al. Synthesis and luminescence properties of hand-like α - Bi_2O_3 microcrystals[J]. Mater Lett, 2008,62:1165-1168.
 - [16] Zeng H C. Synthetic architecture of interior space for inorganic nanostructures[J]. J Mater Chem, 2006,16:649-662.
 - [17] Zhang J, Wang Y, Zheng J, et al. Oriented attachment kinetics for ligand capped nanocrystals: coarsening of thiol-PbS nanoparticles[J]. J Phys Chem B, 2007,111:1449-1454.
 - [18] Li Z, Xu F, Sun X, et al. Oriented attachment in vapor: formation of ZnO three-dimensional structures by intergrowth of ZnO microcrystals[J]. Cryst Growth & Des, 2008,8:805-807.