

研究简报

21 109-111

溶剂热法合成无水 NaBiO_3 多晶粉末

陈代荣 孟祥健 李加新* 孙思修*

(山东大学化学系, 济南 250100)

徐如人[✓]

(吉林大学化学系, 长春 130023)

铋酸钠,

0614.112

关键词: 无水 NaBiO_3 多晶粉末 合成

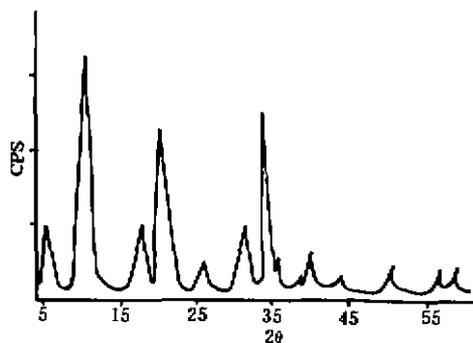
溶剂热法

无水 NaBiO_3 通常为黄色或褐色无定形粉末, 空气中不稳定, 过去的合成方法是由 Bi_2O_3 和 Na_2O_2 在隔绝空气与 CO_2 的条件下加热制得^[1], 本文报道了一种合成无水 NaBiO_3 多晶粉末的新途径, 即 $\text{Bi}(\text{OR})_3$ 和 NaOR ($\text{R}: \text{Pr}^i, \text{CMe}_2\text{Et}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) 溶于对应母体醇中, 加热晶化。考察了不同的 $\text{Bi}(\text{OR})_3$ 前驱体对晶化产物的影响, 表征了 NaBiO_3 的物相及颗粒大小, 形貌。

1 实验

参考文献^[2,3]所述方法合成 $\text{Bi}(\text{OR})_3$ 及 NaOR ($\text{R}: \text{Pr}^i, \text{CMe}_2\text{Et}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 所用其他试剂均为分析纯并经过纯化处理^[4]。

将 $\text{Bi}(\text{OR})_3$ 和过量 NaOR 溶于对应母体醇中, 磁搅拌混匀后装入聚四氟乙烯衬的不锈钢反应釜中, 装填度 75%, 在一定温度下晶化数小时, 离心分离后, 依次用乙醇、苯洗涤固相产物并用氮气流吹干, 利用 X-ray ($\text{D}/\text{MAX}-\gamma\text{A}$ 型) 衍射测定固相产物的物相, 透射电镜 ($\text{JEM}-100 \text{CX I}$ 型) 观察其颗粒大小及形貌, 用化学分析法确定 NaBiO_3 中 Bi 、 Na 的相对含量^[5]。

图1 NaBiO_3 微粉的 XRD 谱Fig. 1 XRD of NaBiO_3 powders

2 结果与讨论

图1为所得到的 NaBiO_3 多晶粉末的

- * 收稿日期: 1996-04-12。 收修改稿日期: 1996-10-03
 - * 通讯联系人。
 - ** 佛山科学技术学院进修教师。
- 第一作者: 陈代荣, 男, 29岁, 现为吉林大学博士研究生, 研究方向: 无机合成及材料化学。

XRD 谱, 化学分析结果表明产物中 Bi、Na 的摩尔比为 1.00 : 1.00, 红外光谱中未发现 $-OH$, 表示 $NaBiO_3$ 不含有结晶水。 $NaBiO_3$ 颗粒为片状刃型微晶, 粒径大小 $0.1 \sim 0.3 \mu m$, 如图 2 所示。

前驱体 $Bi(OR)_3$ 对 $NaBiO_3$ 的晶化有影响, 实验结果表明, 同一晶化温度, 不同的 $Bi(OR)_3$ 作前驱体, $NaBiO_3$ 完全晶化所需时间不同。如表 1 所示, $Bi(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 作前驱体所需时间较短, 这是因为醇盐的碱性随相应母体醇的酸性降低而增大, 即碱性顺序为 $M(OCMe_2Et)_x > M(OPr^i)_x > M(OCH_2CH_2OCH_3)_x$ ($M: Bi, Na, x: 1, 3$)。同一温度下, 对应母体醇的蒸气压大小则为 $Pr^iOH > HOCH_2Et > CH_2OCH_2CH_2OH$ 。相同的装填度及晶化温度所对应的反应釜压力也依上述顺序逐渐降低, 反应体系的碱性越强, 压力越大, $NaBiO_3$ 越易晶化。因此, $Bi(OPr^i)_3$ 作前驱体更利于 $NaBiO_3$ 的晶化, 即所需晶化时间短。

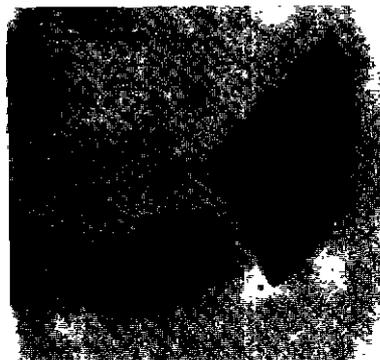


图 2 $NaBiO_3$ 微粉的 TEM 图
Fig. 2 TEM of $NaBiO_3$ powders

表 1 不同的 $Bi(OR)_3$ 前驱体对晶化时间的影响

Table 1 Effects of Different $Bi(OR)_3$ Precursors on the Crystall Time of $NaBiO_3$

R	Pr^i	CMe_2Et	$CH_2CH_2OCH_3$
crystallizing time(h)	3.0	3.5	4.5

total apparent concentration of the precursor: $0.2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, crystallizing temperature: $240^\circ C$

$NaBiO_3$ 的晶化实际上是 $Bi(III)$ 氧化为 $Bi(V)$ 的过程, 通常 $Bi(III)$ 的还原性较弱, 需较强的氧化剂才能将其氧化, 热压条件水或醇作介质是一个氧化过程, 使许多常压下难以进行的氧化反应得以进行^[6,7]。醇盐-醇体系中, 由于 $Bi(OR)_3$ 及 $NaOR$ 的强碱性, 造成 $Bi(III)$ 的氧化还原电位降低, 还原性增强, 在相对较低的温度下可被氧化为 $Bi(V)$ 。而 $Bi(V)$ 的氧化物极不稳定^[8], 从而生成具有稳定相的复合氧化物 $NaBiO_3$ 。

参 考 文 献

- [1] 黄天守编译, 化学化工药典大辞典, 台北: 大学图书公司, 1981.
- [2] Ando, F. et al *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, 37, 2011~2013.
- [3] Matchett, M. et al *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 358~360.
- [4] 徐如人主编, 无机合成化学, 北京: 高等教育出版社, 1991.
- [5] 陈永兆著, 络合滴定, 北京: 科学出版社, 1992.
- [6] Qian Yitai et al *Mater. Res. Bull.*, 1994, 29(9), 953~957.
- [7] Thierry, D.; Gerard, D. *Mater. Lett.*, 1994, 19, 38~47.
- [8] Greaves, C.; Blower, S. K. *Mater. Res. Bull.*, 1988, 23(7), 1001~1008.

SYNTHESIS OF ANHYDROUS NaBiO_3 POLYCRYSTAL POWDERS BY SOLVOTHERMAL METHOD

Chen Dairong Meng Xiangjian Li Jiaxin Sun Sixiu

Department of Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

Xu Ruren

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Anhydrous NaBiO_3 polycrystal powders have been prepared through a new process in which the alkoxides were used as precursors and the parent ROH as medium. The influences of precursors and medium for products were investigated. The reducibility of $\text{Bi}(\text{V})$ in solvothermal process and the morphology of NaBiO_3 powders were studied.

Keywords: anhydrous NaBiO_3 polycrystal powder synthesis