

# 纳米超细氧化铋的制备及其在阻燃剂方面的应用前景

夏纪勇, 唐谟堂

(中南大学冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** 铋无毒性, 纳米超细氧化铋在阻燃剂方面的应用前景广阔。综述了纳米超细氧化铋的制备技术。重点介绍了高能球磨法制备纳米超细氧化铋的技术和基本原理, 其具有操作简单、成本低、易于工业化生产、产品分散性好等特点。

**关键词:** 纳米氧化铋; 高能球磨法; 阻燃剂

中图分类号: TQ135.32

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)06-0089-03

## Preparation of nano-sized or ultra-fine bismuth oxide and its future application in flame retardants

XIA Ji-yong, TANG Mo-tang

(College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Bismuth is not toxic, so its application in the field of flame retardant might be very optimistic. The preparation of nanosized or ultra-fine bismuth oxide is reviewed in this paper, focusing on the technique and basic principle of preparing nano-sized or ultra-fine bismuth oxide by high energy ball milling method, which has many advantages of simple operation, low cost, easy manufacture at industrial level, and good dispersion of products, etc.

**Key words:** nano-sized bismuth oxide; high energy ball milling method; flame retardant

氧化铋是一种重要的功能材料, 应用领域已拓展到电子功能材料、阻燃剂、催化剂、光学材料、医用复合材料、防辐射材料等方面<sup>[1]</sup>, 近年来纳米超细氧化铋的制备方法得到快速发展<sup>[2]</sup>, 但大部分技术不是制备成本高, 就是工艺过程复杂, 不易产业化。而高能球磨法具有操作简单、成本低、易于工业化生产、分散性好等特点。笔者重点介绍了高能球磨法制备纳米超细氧化铋的原理和应用。

### 1 纳米超细氧化铋的制备方法

#### 1.1 固相法<sup>[3-4]</sup>和气相法

将  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NaOH}$  混合均匀, 加入适量的分散剂, 充分研磨, 再经  $60^\circ\text{C}$  恒温水浴, 洗涤和真空干燥, 即得纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 。该方法具有工艺简单、无污染或污染较少、产率高及能耗低等特点, 但存在粉体结团、粒度分布不均匀和易引入杂质等问题。

在一定负压下将液态金属铋蒸发成铋蒸气, 然后气相氧化成球状超细氧化铋。该方法过程简单, 已工业应用, 但能耗较高。

#### 1.2 液相法

液相法包括水溶液体系和液态金属铋体系两

大类。

##### 1.2.1 沉淀法<sup>[5-7]</sup>

先配成铋盐溶液, 然后加入沉淀剂, 生成  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  或者碱式碳酸铋等, 然后经过洗涤、干燥、焙烧等一系列后处理工艺得到块状氧化铋, 再经机械碾碎得到  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  粉体材料。尽管化学沉淀法因为表面化学的发展在氧化铋系纳米超细材料制备方面已经取得了很大进步, 但粒度分布不均匀。

##### 1.2.2 水解法

有报道用一步水解法<sup>[8]</sup>, 通过添加剂进行改性直接制备出纳米超细氧化铋微粒, 粒径在  $50 \sim 70 \text{ nm}$ 。该法的优点在于: 第一步水解后过滤可除去硝酸铋溶液可能带来的杂质金属离子。硝酸铋转化为氧化铋所需的  $\text{pH}$  降低, 但多了一次过滤操作, 工艺较为复杂。

##### 1.2.3 溶胶-凝胶法<sup>[9]</sup>

以铋的无机盐或金属醇盐为前驱体, 经水解、洗涤、干燥、焙烧而制备纳米粉体。其显著的优点是使参与的反应物质均匀地直接接触, 所获得的粉体颗粒细小、均匀, 可达几纳米, 粉体组成稳定且可有选择性地掺杂微量元素, 元素分布的均匀性可在原子

级别的微观领域得到实现,而且生产工艺及设备简单,因而受到了关注。但溶胶-凝胶法也同样存在着严重缺陷:①反应过程中混入的有机杂质太多,需经多次热处理才能有效除去,否则容易留下较多的碳化残余物;②整个反应过程很长,且成本较高;③该法的产量不高,很难规模化应用。

#### 1.2.4 喷雾燃烧法<sup>[10-13]</sup>

将液态金属铋喷雾成细小的液滴,用氧气或空气氧化成  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 。目前已成功地用喷雾燃烧法制得纳米超细氧化铋。该技术具有工艺流程短、粒度细、无污染、成本低等特点,但最大问题是残留有未氧化的金属铋芯,另外对设备及工艺参数要求较高。

#### 1.2.5 微乳法<sup>[13]</sup>

有研究者以甲苯为油相,采用合适的表面活性剂,用微乳法制得粒径为 4~5 nm 的纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 。微乳法存在破乳和纳米颗粒收集问题,过程复杂难以工业化。

#### 1.2.6 多羟基醇法<sup>[14]</sup>

将铋盐(如乙酸铋等)溶于高沸点多羟基醇(二甘醇)中,加热分解,直接制得氧化铋。其中二甘醇既是溶剂,提供铋盐分解的场所,又可以利用其多羟基吸附在氧化铋微粒表面,从而阻止了颗粒的长大,经该法制备的纳米超细氧化铋粒径为 70~90 nm。

#### 1.2.7 电化学牺牲阳极法<sup>[15-16]</sup>

以金属铋为阳极,在氢氧化钠溶液中电解,在阴极析出超细活性金属铋粉,这种铋粉与氢氧化钠溶液反应,获得  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 。这种方法存在超细纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  与大量钠离子的分离问题。

## 2 高能球磨法制备纳米氧化铋

高能球磨法是一种利用高能球磨机进行超细粉体加工的方法,目前已逐步在纳米粉体制备方面得到应用<sup>[17]</sup>。高能球磨法的关键设备是高能球磨机,为对称布置有 2~4 个行星研磨罐的行星球磨机,传动电机使这些研磨罐既公转又自转,筒体可以水平、垂直或倾斜设置。在行星研磨罐内按比例配置好待磨物料和磨球,通过磨球对物料长时间的冲击、剪切,使物料分离成微细粉体。

高能球磨法可细分为机械合金化(Mechanical Alloying)和机械研磨(Mechanical Grinding or Milling)2类。机械合金化(MA)系将合金组元粉末和一定比例的钢球混合,在高速球磨机中长时间研磨。在研磨过程中,复合粉组织结构不断细化并发生扩散和固态反应形成合金粉。机械研磨(MG)的对象是

单相金属间化合物(Intermetallic Compound, IC)、IC 混合物、IC 与元素粉末的混合物、金属氧化物等。除了研磨对象的差别外,在 MA 中存在组分的传输,而在 MG 中化学组成一般不发生变化。

文献[18-20]中利用高能球磨法制备了 3 种纳米粉体材料。文献[21]公开了一项纳米球磨技术的发明,涉及多层次分级粉碎,使物料在双向运转中、无定向撞击中球磨,使 10  $\mu\text{m}$  左右粒径物料经多机腔、多层次 30 min 左右粉碎成 10 nm 左右的粉末。这为纳米产业化生产提供新的连续化生产技术,但该技术中球磨机长时间工作,热量聚集不易散发,温度过高可能产生安全隐患等。

笔者所在研究组为避免上述问题,提出了“一种水冷却双传动行星球磨机”,并已申报国家发明专利<sup>[22]</sup>,这成功解决了一般行星球磨机没有水冷却引起发热严重、料筒自转和公转转速不能分别调节,造成粉磨效率低的问题,完全适合纳米粉体的规模生产。并提出了一种操作简单,成本低廉,易于工业化生产的高能球磨法制备纳米氧化铋新工艺,所得产品粒径小、单分散性好、纯度高。该方法的关键在于高能球磨机的设计及球磨机工艺参数的选取。

采用水冷却双传动卧式行星球磨机,设 4 个水平布置的行星研磨罐,公转和自转各配置一台电机,采用变频调速,公转转速 100~400 r/min,自转转速 200~600 r/min。纳米氧化铋制备过程包括:①将低温氧化获得的氧化铋颗粒与磨球按 1:(10~50)的比例混合加入研磨罐中,通过合理配置公转与自转的转速、调整磨球的级配等工艺参数,进行较长时间的机械研磨作用和反应;②采用水力分离方法,获得纳米氧化铋产品,较大颗粒的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和金属铋则分别返回球磨和低温氧化过程。纳米氧化铋产品的平均粒径 50~80 nm,经表面处理后成为一种纳米氧化铋粉体材料。

## 3 纳米超细氧化铋在阻燃剂方面的应用前景

阻燃剂是用以改善材料抗燃性、阻止材料被引燃及抑制火焰传播的物质,主要用于合成高分子材料和天然高分子材料(包括塑料、橡胶、纤维、木材、纸张、涂料等)的阻燃。选用阻燃剂时主要考虑:用量少,阻燃效率高;使用简便,成本低廉;无毒或基本无毒,燃烧时产生的有毒和腐蚀性气体量及烟量少。

20 世纪 30 年代发现的卤系阻燃剂(如氯化石蜡)与氧化铋的协同阻燃效应,奠定了现代阻燃化学的基础,使氧化铋成为最重要的阻燃(助)剂。但铋

有毒性,发烟量大,限制了其在高档产品或特定环境的应用。

按阻燃机理,当氯化物的沸点和金属元素与Cl形成的化学键强度都比较低时,氧化物的阻燃能力较强。在298 K时,Sb和Bi与氯与形成化学键的键能分别为 $(360 \pm 50)$ 、 $(305 \pm 8)$  kJ/mol,SbCl<sub>3</sub>和BiCl<sub>3</sub>的沸点分别为506.2、720 K。可见与常用的Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>一样,Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>是一种阻燃能力较强的阻燃剂。

而铋是一种环境友好的金属,铋阻燃剂不仅能阻燃,而且有消烟作用,着火时不会产生大量有毒烟雾。在另一方面,虽然铋比锑贵,但铋的用量仅为锑的1/6。氧化铋正部分替代氧化锑用于阻燃剂行业。

从塑料行业众多助剂的消费量看,阻燃剂已成为仅次于增塑剂的第二大品种。目前美国、日本两国铋系阻燃剂的产量已为全球锑系阻燃剂的1/3,年用铋量达720 t。发达国家的环境保护法和对于高档高分子材料的防火规范将来可能禁止使用锑系阻燃剂,这意味着铋系阻燃剂具有极好的应用前景,市场潜力巨大。

纳米超细氧化铋由于其粒度细小使高分子材料具有特殊的延展性,如果采用纳米氧化铋对高分子材料进行阻燃处理,可以实现难燃性和自熄性,其阻燃性能比微米级提高1个数量级,尤其是纳米氧化铋粒子直径小于化纤纤维的直径,可加入到化纤原料母粒中,这样纺丝后在化纤中均匀分布阻燃材料,从而使得纤维本身具有高效阻燃性。纳米氧化铋不影响材料的机械性能,用纳米氧化铋制备的聚合物/层状无机物纳米复合材料既具有阻燃性能,着火时又能有效控制有毒气体的释放及大量烟雾的生成。

### 参考文献

- [1] 倪天增,罗冬冬,范力仁,等.纳米氧化铋的制备及应用[J].中南民族大学学报:自然科学版,2004,23(1):26-29.
- [2] 何伟明,潘庆谊,刘建强,等.氧化铋系超细粉体制备研究进展[J].材料导报,2003,17:46-49.
- [3] 李清文,李娟,夏熙,等.纳米Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒的固相合成及其电化学

- 性能的研究[J].化学学报,1999,57:491-495.
- [4] 陈建龙,罗元香,刘效衡,等.室温固相法制备纳米氧化铋[J].材料导报,2003,17(7):82-83.
- [5] 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.
- [6] 段学臣.超细氧化铋的制备与结构特性[J].中南工业大学学报,1997,28(2):164-166.
- [7] 李卫.单分散纳米氧化铋的制备[J].中南大学学报:自然科学版,2005,36(2):175-178.
- [8] 孙璐薇,何永.纳米氧化铋研究[J].传感器技术,2000,19(1):21-22.
- [9] 陈代荣,谢经雷. Bi(OR)<sub>3</sub> 作前驱体合成 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粉(R: CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, CMe<sub>2</sub>Et)[J]. 山东大学学报:自然科学版,1997,32(1):88-93.
- [10] 陈世柱,尹志民.快速制备纳米级金属氧化物的喷雾燃烧法[J].湖南有色金属,1998,14(1):24-27.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Madier L P, Sotiris E. Bismuth oxidenano-particles by flame spray pyrolysis[J]. Journal of American Ceramic Society, 2002, 85(7): 1713-1718.
- [14] 吴晓春,汤国庆.不同制备条件对纳米Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>发光的影响[J].化学学报,1996,54:146-151.
- [15] 郑波,庞爱红,顾建胜.低温制备超细γ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末[J].高等学校化学学报,2005,26(4):628-630.
- [16] 郑波,任志刚,童剑英,等.电化学方法制备超细氧化铋粉末[J].化学研究与应用,2004,16(3):411-412.
- [17] 韩兵强,李楠.高能球磨法在纳米材料研究中的应用[J].耐火材料,2002,36(4):240-242.
- [18] Goya G F. Handling the particle size and distribution of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles through ball milling[J]. Solid State Communications, 2004, 130: 783-787.
- [19] 肖军,潘晶,刘新才.高能球磨法及其在纳米晶磁性材料制备中的应用(一)[J].磁性材料及器件,2005,36(1):6-10.
- [20] 郭永锋,丁春华,张洪涛,等.高能球磨制备PS304纳米复合材料[J].稀有金属材料及工程,2006,35(12):1995-1998.
- [21] 曲源,曲莱,曲少忠.多层次分级纳米球磨技术:中国,1426839A[P].2003-07-02.
- [22] 夏纪勇.水冷却双传动行星球磨机:中国,1660501A[P].2005-08-31. ■

### 中国法国工商会自2008年5月14日起筹集为援助四川大汶川地震受灾民众而成立专项基金

面对这次非同寻常的灾难,许多法国企业自发地组织起来踊跃捐款捐物,以表达他们对受灾民众的同情和慰问。在中国乃至亚洲,此次总动员将法国企业的外方和中国员工空前地团结起来,共同行动抗震救灾。

截止到5月26日,法国企业的捐赠总额已达到了1亿3000万元人民币。中国法国工商会特设的基金也已筹集到220万元人民币。为了方便来自企业及个人的捐赠,该基金帐户将开设至6月30日。

中国法国工商会旨在给灾区提供可持续的帮助。此次筹集的善款将优先用于灾区学校的重建。

中国法国工商会成立于1992年,目前有1200多家法国会员企业,有些企业自19世纪末就已进入中国。法国企业在中国拥有超过45万中国员工。作为中国社会和经济的一份子,法国企业希望同中国相关职能部门共同承担起社会责任。(邹)