

沉淀法制备不同形貌和结构的纳米 BiVO_4

高善民^{*,1,2} 乔青安¹ 赵培培¹ 陶芙蓉¹ 张 江¹ 戴 瑛² 黄柏标²

(¹ 鲁东大学化学与材料科学学院, 烟台 264025)

(² 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

摘要: 采用液相沉淀法, 通过选择不同起始原料并控制反应温度和 pH 值, 制备得到不同形貌和结构的纳米 BiVO_4 。采用 X-射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)技术对产物进行分析表征。结果表明, 采用 NH_4VO_3 作 V 源, 室温下可直接制备得到结晶好的四方晶系硅铈型 BiVO_4 球形纳米颗粒, 提高反应液 pH 值或升高温度, 可得到单斜晶系白钨矿型 BiVO_4 , 采用 NaVO_3 作为 V 源, 室温下可直接得到单斜晶系白钨矿型片状 BiVO_4 。加入不同类型表面活性剂则得到不同形貌的 BiVO_4 。

关键词: 钒酸铋; 沉淀法; 纳米; 形貌

中图分类号: O614.51⁺1; O614.53⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)07-1153-06

Synthesis of Different Morphologies and Structures of Nano-sized BiVO_4 by Precipitation Method

GAO Shan-Min^{*,1,2} QIAO Qing-An¹ ZHAO Pei-Pei¹ TAO Fu-Rong¹

ZHANG Jiang¹ DAI Ying² HUANG Bai-Biao²

(¹School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, Yantai, Shandong 264025)

(²State Key Lab of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract: The nano-sized BiVO_4 with different morphologies and structures was synthesized by precipitation method through choosing different raw materials and controlling the reaction temperature and pH value. X-ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscope (TEM) and UV-Vis absorbance spectroscopy were used to characterize the products. The results showed that highly crystalline tetragonal zircon-type structure of nano-sized BiVO_4 with spherical particles was obtained at room temperature using NH_4VO_3 as the reactant. Monoclinic scheelite structure of BiVO_4 was obtained through increasing the reaction temperature or the pH value. By choosing NaVO_3 as the raw materials, monoclinic scheelite structure BiVO_4 with a plate or rod-like shape was obtained directly at room temperature. BiVO_4 with different morphologies was obtained when using different surfactants.

Key words: BiVO_4 ; precipitation method; nano-sized; morphologies

由于传统的无机黄色颜料含有铅、铬(VI)和镉等危害人类健康和污染环境的金属元素, 因此应用领域受到越来越严格的限制。虽然有一系列的有机黄色颜料可作为替代品, 但不能满足对遮盖力、耐久性

等性能的要求。其他如钛镍黄和钛铬黄等金红石型混相颜料, 因为透明度低、着色力和遮盖力差, 也不是理想的替代品。而钒酸铋颜料以及近些年来出现的更具红相的钒酸铋复合颜料, 具有无毒、色饱和度

收稿日期: 2006-12-28。收修改稿日期: 2007-04-05。

国家自然科学基金资助项目(No.20603030, 10374060), 鲁东大学中青年自然科学基金资助项目(No.21000301)。

*通讯联系人。E-mail: gaosm@ustc.edu

第一作者: 高善民, 男, 34 岁, 教授; 研究方向: 纳米材料的制备、性质与应用。

高等优点,已逐步成为铬黄、镉黄颜料的替代品^[1,2]。同时, BiVO_4 具有优良的可见光光催化性能,在水的催化分解、有机污染物的催化降解领域越来越受到重视^[3,4]。

BiVO_4 的性质强烈依赖于其结构。钒酸铋是多晶型化合物,主要有3种不同晶型,分别为四方晶系白钨矿型(高温相)、四方晶系硅酸锆型和单斜晶系变形白钨矿型(褐钨铋矿型)^[5,6]。不同结构的 BiVO_4 具有不完全相同的性质,因此研究 BiVO_4 的制备、结构与性质具有重要意义。

不同的制备方法对 BiVO_4 的结构和性能有重要影响。 BiVO_4 的制备方法主要有固相合成^[7]、超声化学合成^[7]、水热合成^[8,9]、水相沉淀法^[6,10,11]和金属有机化合物热分解法^[12]。通常,单斜晶系 BiVO_4 采用高温固相反应、水热反应或金属醇盐水解法制备得到^[5,9,13],而四方晶系硅酸锆型 BiVO_4 可用水相沉淀法制备得到^[6,11,14]。通常水相沉淀法很难获得单斜晶系或四方晶系白钨矿结构,虽然通过选择特殊的反应原料(如 $\text{K}_2\text{V}_5\text{O}_{14}$, KV_3O_8)能够在较低的温度获得不同结构的 BiVO_4 材料,但需要很长的反应时间^[10]。因此发展温和的制备方法,并灵活控制形貌和结构,对 BiVO_4 材料的性质和应用研究具有一定意义。

目前,国内也越来越重视对 BiVO_4 的研究,已有这方面的综述^[15]和制备方面的报道。但一般是采取简单的方法得到单纯的微米级 BiVO_4 ^[16]或包核法得到微米级的 BiVO_4 颜料^[17,18]。对于纳米级 BiVO_4 的制备研究还没见文献报道。同时,还未见制备过程中各种因素对产物的影响的文献报道。

本文报道在水相体系中,通过选择不同的反应原料并控制适宜的pH值和反应温度,在较低的反应温度和较短的反应时间内,应用沉淀法制备得到了不同晶型和形貌的 BiVO_4 ,研究了反应温度、pH值、起始原料对结果的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4VO_3 、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、氨水、硝酸均为分析纯试剂。实验用水为二次蒸馏水。物相组成表征在Rigaku DMax-2500型X-射线衍射仪上完成, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.15418\text{ nm}$),Ni滤波,石墨单色器,扫描速度 $0.02^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,广角衍射测量范围 $10^\circ \sim 70^\circ$,测试在室温(16°C)下进行。形貌和粒度的观测

通过Hitachi H-800型透射电子显微镜进行,测试时加速电压200 kV,测试前样品在无水乙醇中超声分散5~10 min,然后取悬浮液滴在附有碳膜的铜网上,干燥后进行TEM观察。紫外可见吸收光谱测量在仪器型号为GBC 916 UV/Visible型紫外-可见光谱仪(GBC916 UV/Visible Spectrophotometers, Australia)上进行,吸收池为1 cm的石英槽,所有的吸收光谱都用参比法减去了溶剂的吸收。

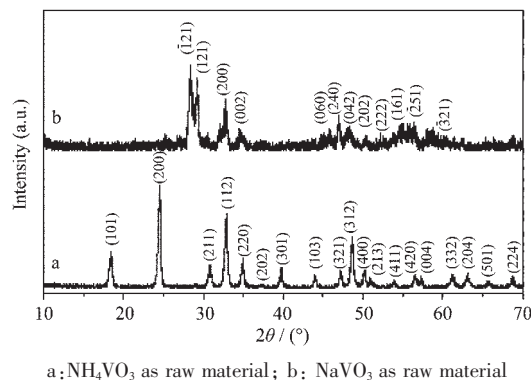
1.2 实验步骤

将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4VO_3 分别溶解在 $4\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液中,使其浓度在 $0.05 \sim 0.20\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,然后在室温(16°C)下将 NH_4VO_3 的硝酸溶液加到 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的溶液中,并控制V、Bi物质的量比为1:1,通过滴加用蒸馏水稀释1倍的氨水溶液调节pH值。为了考察不同温度对结果的影响,通过水浴加热控制反应温度;为了考察不同起始原料对结果的影响,制备 NaVO_3 溶液作为V源与 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液进行反应。反应完毕后,将沉淀过滤、水洗、乙醇洗涤,并在 80°C 下真空干燥2 h,然后进行分析表征。

2 结果与讨论

2.1 样品的分析表征

采用普通水相沉淀法,在室温(16°C)下,通过改变反应原料,即可制备不同结构和形貌的 BiVO_4 。图1中a、b分别是采用 NH_4VO_3 的硝酸溶液和自制的 NaVO_3 溶液与 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的硝酸溶液反应得到的沉淀的XRD结果。其中反应最终pH值为1。XRD结果表明采用 NH_4VO_3 的硝酸溶液作V源,得到的产物为四方晶系硅酸锆结构(JCPDS No:14-0133),而采用 NaVO_3 溶液作V源,制备得到的产物为单斜



a: NH_4VO_3 as raw material; b: NaVO_3 as raw material

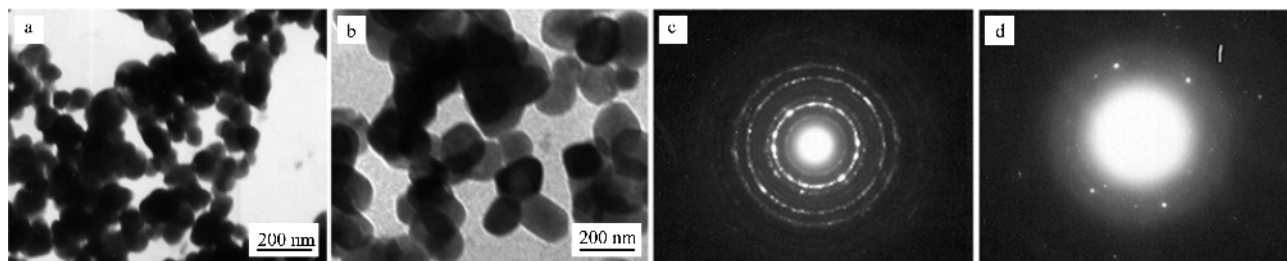
图1 室温下不同V源所得产物的XRD图

Fig.1 XRD patterns of products obtained using different V salts as raw material at 16°C

晶系白钨矿结构(JCPDS No:14-0688),但从 XRD 结果看,室温下得到的单斜晶系白钨矿结构的 BiVO_4 结晶较差。

图2是上述2个样品的 TEM 测试结果和各自的选区电子衍射结果。从照片上可以看出,不同的 V 源制备得到的 BiVO_4 的形貌有较大差异。采用 NH_4VO_3 做 V 源,产物为球形颗粒,颗粒的平均尺寸

在 100 nm 左右,而采用 NaVO_3 做 V 源制备得到的 BiVO_4 为长为 200 nm, 宽为 100 nm 左右的片状结构。SAED 结果表明采用 NH_4VO_3 为 V 源得到的产物为多晶,产物为四方晶系锆石结构,而采用 NaVO_3 作 V 源得到的产物出现电子衍射斑点,说明片状结构的 BiVO_4 为单晶,但由于样品结晶差,因此从其 SAED 结果上不能准确判断单晶的生长方向。



a: NH_4VO_3 as raw material; b: NaVO_3 as raw material; c, d: Selected area electron diffraction patterns for sample a and b, respectively

图2 室温下不同 V 源所得产物的 TEM 照片及电子衍射花样

Fig.2 TEM images and SAED results for BiVO_4 obtained using different V salts as raw material at 16 °C

尽管已有大量文献报道 BiVO_4 的制备与光催化性能研究,但由于 BiVO_4 的结构较为复杂,因此文献中很少解释产物结构和形貌的形成因素。在 BiVO_4 的制备过程中,不同的 V 源、不同的温度和 pH 值都会对产物的形貌和结构产生影响,这与 BiVO_4 本身的结构和 V 盐的结构密切相关^[9,10]。我们的实验结果也充分证明 BiVO_4 形成过程的复杂性。

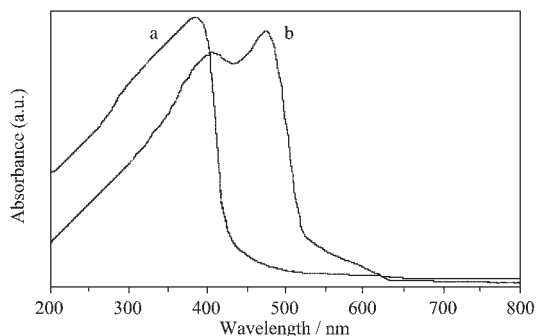
图3中 a、b 分别是采用 NH_4VO_3 和 NaVO_3 作 V 源,室温下制备的 BiVO_4 样品的紫外-可见反射光谱。四方晶系硅酸锆结构的 BiVO_4 为浅黄色,根据其吸收边估算其带隙约为 2.9 eV,在紫外-可见区有吸收带,单斜晶系白钨矿结构的 BiVO_4 为鲜黄色,带隙约为 2.4 eV,在可见光区可看到出现明显的特征吸收峰,

因此单斜晶系白钨矿结构的 BiVO_4 具有良好的可见光催化性能,这和文献^[9]中报道的相一致。同时,由于 BiVO_4 结构复杂,只有单斜晶系白钨矿型和四方晶系白钨矿型 BiVO_4 适宜做黄色颜料使用^[1]。从样品的反射光谱可以看出,单斜晶系白钨矿结构的 BiVO_4 在黄色区域有较强的发射,说明这一结构的 BiVO_4 可以作为黄色颜料使用。因此,无论从光催化性能,还是作为黄色颜料使用,单斜晶系白钨矿结构的 BiVO_4 都要优于四方晶系硅酸锆结构 BiVO_4 。

2.2 pH 值和温度对结果的影响

通过控制氨水的滴加量来考察终点 pH 值对结果的影响。图4是采用 NH_4VO_3 作 V 源,在室温下通过滴加氨水控制不同终点 pH 值所得产物的 XRD 图。a、b、c、d 依次是终点 pH 值为 1、3、7、10 时的结果。从中看出,在较低的 pH 值下,产物为四方晶系硅酸锆结构,随着 pH 值的升高,产物逐渐向单斜晶系白钨矿结构转变,图 4b 中用●标记的峰即为单斜晶系 BiVO_4 的衍射峰。但是令人意外的是,当反应体系的 pH 值为中性时,产物基本上为非晶,只是在单斜晶系最强峰($\bar{1}21$)晶面的衍射峰位置出现一个谷包,说明产物向单斜晶系转化趋势增强。当反应体系 pH 值为强碱性时,产物为单斜晶系白钨矿结构。通过 Scherrer 公式,根据四方晶系(200)晶面和单斜晶系($\bar{1}21$)晶面半峰宽计算所得样品的平均晶粒尺寸分别为 98、56、6 和 76 nm。

为了考察温度对 BiVO_4 结构的影响,分别在不



a: NH_4VO_3 as raw material; b: NaVO_3 as raw material

图3 室温下不同 V 源所得产物的紫外-可见反射光谱

Fig.3 UV-Vis diffuse reflectance curves of BiVO_4 obtained using different V salts as raw material at 16 °C

同的温度下进行沉淀反应。图 5 是采用 NH_4VO_3 作 V 源, 控制终点 pH 值为 1, 在不同温度下进行沉淀所得产物的 XRD 图。a、b、c 依次是终点反应温度为 16、50、70 $^{\circ}\text{C}$ 时所得产物的 XRD 图。和 pH 值对产物结构的影响类似, 在较低的反应温度下, 产物为四方晶系硅酸铋结构, 随着温度的升高, 产物逐渐向单斜晶系白钨矿结构转变, 当反应温度超过 50 $^{\circ}\text{C}$ 时, 产物基本全部为单斜晶系白钨矿结构。通过 Scherrer 公式, 根据四方晶系(200)晶面和单斜晶系(121)晶面半峰宽计算所得样品的平均晶粒尺寸分别为 98、32 和 48 nm。

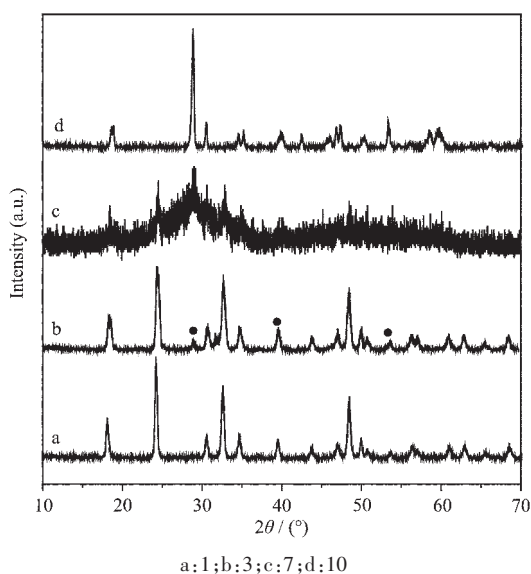


图 4 不同终点 pH 值所得产物 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of products obtained at different pH values

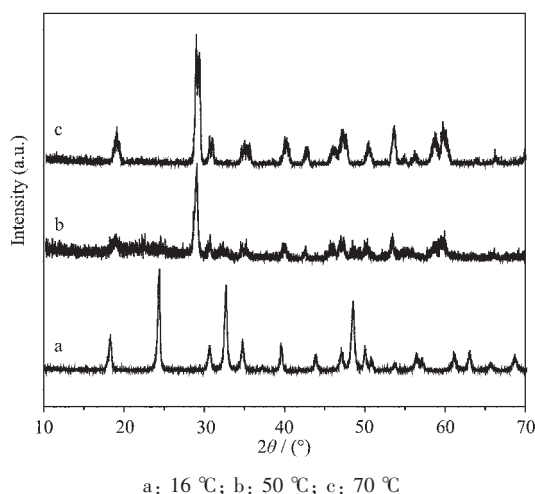


图 5 不同温度下所得产物 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of products obtained at different temperature

以上的结果说明, 采用水相沉淀法, 在反应的初始阶段, 直接得到四方晶系硅酸铋结构 BiVO_4 , 而且颗粒尺寸较大, 随着氨水的继续滴加, 即随着时间的延长和 pH 值的升高, 颗粒逐渐减小, 而且逐步转化为单斜晶系白钨矿结构。有文献认为^[9], 在室温下, 与四方晶系硅酸铋结构比较, 单斜晶系白钨矿结构 BiVO_4 为热力学稳定体系, 但是, 在沉淀法制备过程中, 在反应动力学上, 更倾向于形成较大颗粒的四方晶系结构的 BiVO_4 , 此时四方晶系 BiVO_4 不易转化为热力学稳定的单斜晶系 BiVO_4 。随着反应液 pH 值的提高或反应温度的升高, 四方晶系的 BiVO_4 颗粒又会发生分解而重结晶为单斜晶系 BiVO_4 , 而且颗粒尺寸减小, 从而降低颗粒内部的应力而稳定存在。以上不同 pH 值和不同温度下产物的结果也充分证明了这一结论。

2.3 表面活性剂对结果的影响

在液相法制备纳米材料的过程中, 表面活性剂和微乳液技术能够很好地控制产物的形貌^[20,21]。文献报道在采用水热合成法制备 BiVO_4 纳米结构材料时, 加入表面活性剂 CTAB 和 SDBS, 可分别制备得到线状和片状结构的 BiVO_4 ^[8,19]。我们以前的研究发现, 在采用液相法制备纳米结构材料时, 加入 CTAB 有利于得到纳米线^[22]。 BiVO_4 结构复杂, 在水相制备过程中, 条件的微小变化即会对材料的结构和形貌产生较大的影响, 从而影响到最终产物的性质和使用性能。因此, 为了充分研究不同条件下产物的结构和形貌, 我们在常压条件下分别加入表面活性剂 CTAB 和 SDBS, 考察其对产物结构和形貌的影响。

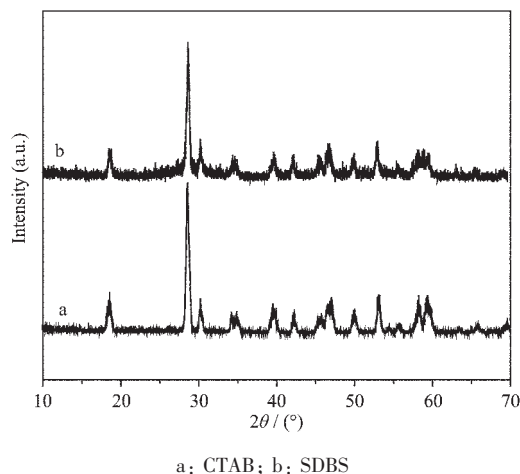
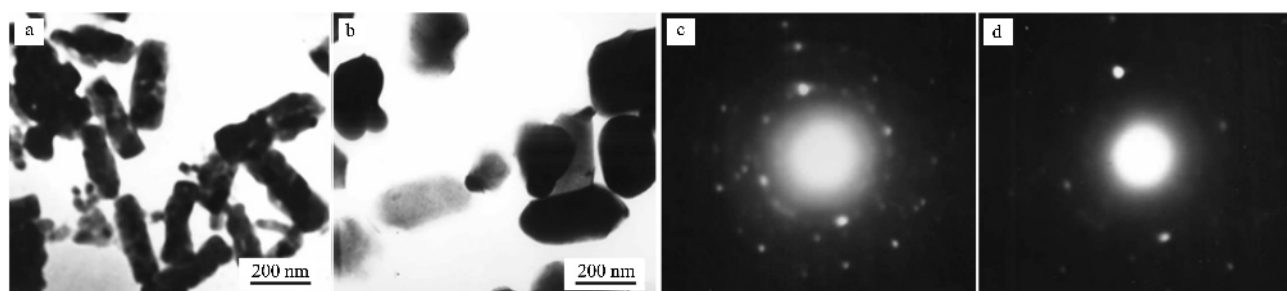


图 6 70 $^{\circ}\text{C}$ 时加入不同表面活性剂所得产物 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of products obtained using different surfactants at 70 $^{\circ}\text{C}$

图6中a、b是在70℃下,采用 NH_4VO_3 作V源,分别加入CTAB和SDBS所得产物的XRD图。证明产物为单斜晶系白钨矿结构,但加入SDBS所得样品的结晶度稍差。图7中a、b是样品的TEM测试结果,c、d是样品a、b的SAED衍射花样。从TEM结果看出,加入CTAB所得样品为棒状结构,棒的直径在50~80 nm之间,棒的长度为200~300 nm,而加入SDBS所得样品为较厚的片状结构。这一结果和采用水热法制备的类似,但水热法制备 BiVO_4 时,加入CTAB所得产物为直径约100 nm,长为数微米的线

状结构^[8],加入SDBS所得样品为厚约10~40 nm左右片状结构^[19],水相沉淀法和水热法制备的样品有一定差异。这可能是因为沉淀法在常压下进行,而且反应时间相对较短,和水热法制备的机理有所不同造成的。但是,无论是采用沉淀法还是水热法制备 BiVO_4 ,加入表面活性剂时,表面活性剂或者通过吸附在产物表面,从而使产物发生取向生长,得到一定形貌的颗粒;或者表面活性剂的有效配位离子或分子与反应原料离子发生配位作用,从而改变反应机理,得到一定形貌的产物^[20,22]。



a: CTAB; b: SDBS; c, d: Selected area electron diffraction patterns for sample a and b, respectively

图7 70℃时加入不同表面活性剂所得产物的TEM照片及电子衍射花样

Fig.7 TEM images and SAED results for BiVO_4 obtained using different surfactants at 70℃

3 结 论

(1) 通过控制沉淀反应条件和选择不同的起始原料,可制备得到四方晶系或单斜晶系结构的纳米 BiVO_4 。pH值和温度对产物的结构有重要影响,随pH值的增大或温度的升高,产物逐渐由四方晶系硅酸铋型向单斜晶系白钨矿型转化。而且采用不同的反应原料,产物的形貌不同。

(2) 表面活性剂的加入有利于制备得到不同形貌的纳米 BiVO_4 。这是因为表面活性剂或吸附在颗粒的表面,使之发生取向生长;或者与反应物离子发生配位作用,从而改变其生长机理造成的。

(3) 由于 BiVO_4 结构复杂,在制备过程中,许多因素都会影响产物的结构以及形貌,进而影响到产物的性质,因此,在制备过程中,对影响产物结构和形貌的因素,还应该从晶体结构和结晶学原理上,通过理论分析,进行更深入的研究。

参考文献:

[1] TANG An-Ping(唐安平). *Youse Jinshu(Nonferrous Metals)*, **2005**,57(4):43~46

[2] Galembeck A, Alves O L. *J. Mater. Sci.*, **2002**,37(10):1923~1927
 [3] Akihiko Kudo. *Inter. J. Hydrogen Energy*, **2006**,31(2):197~202
 [4] Tühcks A, Beck H P. *J. Solid State Chem.*, **2005**,178(4):1145~1156
 [5] Lim A R, Choh S H, Jang M S. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **1995**,7(37):7309~7323
 [6] Tokunaga S, Kato H, Kudo A. *Chem. Mater.*,**2001**,13(12):4624~4628
 [7] Zhou L, Wang W Z, Liu S W, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**,252(1-2):120~124
 [8] Yu J Q, Kudo A. *Chem. Lett.*, **2005**,34(6):850~851
 [9] Liu J B, Wang H, Wang S, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2003**, **104**(1):36~39
 [10] Kudo A, Omori K, Kato H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**,121(49):11459~11467
 [11] Bhattacharya A K, Mallick K K, Hartridge A. *Mater. Lett.*, **1997**,30(1):7~13
 [12] Galembeck A, Alves O L. *Thin Solid Films*, **2000**,365(1):90~93
 [13] Hirota K, Komatsu G, Yamashita M, et al. *Mater. Res. Bull.*, **1992**,27(7):823~830
 [14] Gotic M, Music S, Ivanda M, et al. *J. Mol. Structure*, **2005**, **744~747**:535~540

- [15]TANG An-Ping(唐安平), ZHOU Ru-Mei(周如梅). *Tuliao Gongye(Paint & Coatings Industry)*, **2002,32**(6):27~28
- [16]LI Wei-Zhou(李伟洲), LI Shao-Bo(李少波). *Guizhou Huagong (Guizhou Chemical Industry)*, **2003,28**(1):21~23
- [17]WANG Fan(王 凡), ZHANG Gai-Lian(张改莲), YANG Ling-Lu(杨凌露), et al. *Beijing Shifan Daxue Xuebao(J. Beijing Normal Univ.)*, **2001,37**(2):221~224
- [18]TANG An-Ping(唐安平), YIN Gang-Cheng(殷钢城), YANG Hui-Le(杨惠乐). *Tuliao Gongye(Paint & Coatings Industry)*, **2004,34**(10):8~10
- [19]Zhang L, Chen D R, Jiao X L. *J. Phys. Chem. B*, **2006,110**(6):2668~2673
- [20]Li Y D, Li X L, Deng Z X, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002,41**(2):333~335
- [21]Liu S W, Yue J, Gedanken A. *Adv. Mater.*, **2001,13**(9):656~658
- [22]Xiong Y J, Xie Y, Li Z Q, et al. *Chem. Eur. J.*, **2004,10**(3):654~660