

## 纳米钒酸铋的微波快速合成及光催化性能研究

刘晶冰\* 张慧明 汪 浩 张文熊  
(北京工业大学材料学院, 北京 100124)

**摘要:** 采用微波辅助加热法以  $\text{NaVO}_3$  溶液和  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的硝酸溶液为反应物, 在 10~40 min 内合成了纳米钒酸铋粉末。利用 XRD、FTIR、TEM、UV-Vis 等手段研究了反应时间对产物结构及形貌的影响。经测定反应 10 min 时, 得到纯的四方相  $\text{BiVO}_4$ , 随着反应时间的延长, 逐渐出现单斜相的衍射峰, 当反应 40 min 时, 获得纯的单斜相  $\text{BiVO}_4$ 。同时 XRD 和 IR 结果证明了相转变的过程。TEM 分析表明不同的反应时间条件下样品呈现不同的形貌。不同反应时间下获得样品的光催化性能的结果表明, 微波反应时间对  $\text{BiVO}_4$  结构的转变及光催化性能的改变起到了重要的作用。

**关键词:** 钒酸铋; 微波; 光催化

中图分类号: O614.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)05-0777-04

## Nanocrystalline $\text{BiVO}_4$ : Preparation by Microwave Irradiation and Photocatalytic Properties

LIU Jing-Bing\* ZHANG Hui-Ming WANG Hao ZHANG Wen-Xiong  
(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

**Abstract:** Nanocrystalline  $\text{BiVO}_4$  powders were prepared from aqueous  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  and  $\text{NaVO}_3$  solution by a rapid microwave-assisted method with accurate controlled of microwave irradiation time. The properties of the synthesized  $\text{BiVO}_4$  powders were investigated by XRD, FTIR, TEM and UV-Vis. When heating 10 min by microwave, pure tetragonal  $\text{BiVO}_4$  can be obtained. The highly crystalline phases converted irreversibly from tetragonal to monoclinic  $\text{BiVO}_4$  with prolonged irradiation time. When heating above 40 min by microwave, pure monoclinic  $\text{BiVO}_4$  can be obtained. X-ray diffraction and FTIR measurements proved the phase transition of  $\text{BiVO}_4$ . These variations in phase structures result in different photocatalytic properties under visible light.

**Key words:**  $\text{BiVO}_4$ ; microwave; photocatalytic

## 0 引 言

从 20 世纪 70 年代起,  $\text{BiVO}_4$  以其优越的技术性能受到各国学者越来越广泛的关注。人们发现  $\text{BiVO}_4$  不但具有铁磁性<sup>[1]</sup>, 同时还具有声光转换性、离子导电性等特性<sup>[2]</sup>, 因此在离子导电陶瓷领域具有良好的应用前景。同时研究发现, 具有白钨矿结构(单斜晶系)的  $\text{BiVO}_4$  在可见光照射下表现出极好的

催化活性。 $\text{BiVO}_4$  比典型的光催化剂  $\text{WO}_3$ (禁带 2.8 eV)具有更高放氧活性, 在 450 nm 处的量子效率可以达到 9%。这使得  $\text{BiVO}_4$  在可见光催化领域的研究越来越受到重视<sup>[3]</sup>。很多制备技术包括固态反应法<sup>[1]</sup>, 液相合成法<sup>[3]</sup>, 水热法<sup>[4]</sup>, 超声化学法等都曾用来制备  $\text{BiVO}_4$  粉体。但这些合成方法反应时间较长、反应设备较复杂。因此开发一种环境友好的快速合成工艺是十分必要的。微波合成是把某些能够被

收稿日期: 2007-12-10。收修改稿日期: 2008-02-24。

国家自然科学基金(No.50602002)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: liujingbing@bjut.edu.cn

第一作者: 刘晶冰, 女, 29 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 无机功能材料。

微波介电加热的物质置于微波场中进行加热,使之发生反应,从而得到所需产品的一种新技术。微波合成技术能够在短时间、低温下合成纯度高、粒度细的功能粉末,已引起广泛重视。本工作采用微波辅助加热法以预先配置好的  $\text{NaVO}_3$  溶液和  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的乙酸溶液为反应物 10~40 min 内合成了纳米钒酸铋粉末。利用 XRD、FTIR、TEM 等手段研究了反应时间对产物结构及形貌的影响,同时也研究了所得产物的光催化特性。此方法不仅可实现  $\text{BiVO}_4$  样品的快速合成,而且可通过微波辐照时间系统调变其晶相组成。

## 1 实验部分

实验中所用的化学试剂均为分析纯。将  $\text{V}_2\text{O}_5$  按  $\text{Na}/\text{V}$  物质的量比 1:1 溶于  $\text{NaOH}$  溶液( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )中,制得  $\text{NaVO}_3$  溶液,将  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶于浓硝酸中。分别向上述两种溶液中,添加十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)。将上述两种溶液按照  $n_{\text{V}}/n_{\text{Bi}}$  为 1:1 混合搅拌均匀,制成  $\text{BiVO}_4$  的前驱体。将前驱体放入微波炉中(Galanx WP 700, 700 W),在 17% 额定输出功率(约为 119W)下加热 10~40 min 后,冷却,用去离子水洗涤、干燥。

采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker Advance D-8,  $\text{Cu K}\alpha$  辐射,  $\lambda=0.15406 \text{ nm}$ , 石墨单色器,加速电压为 40 kV, 电源电流为 40 mA)、红外分光光度计(FTIR, Nicolet Magna-IR 560 spectroscopy)、透射电镜(TEM, JEOL Ltd. JEM-2010)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis DRS, Shimadzu UV-3101PC)等手段对产物的晶体结构、红外光谱、表面形貌等性能进行测试。

$\text{BiVO}_4$  粉体的光催化实验是在自行组装的可见光辐射装置上进行。采用 300 W 的 Xe 灯进行可见光辐射。基质溶液为  $\text{AgNO}_3$  水溶液,初始浓度为  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,在 150 mL 溶液中分别加入 0.5 g 的纯四方相和纯单斜相的  $\text{BiVO}_4$  粉体。充分搅拌后,置于 Xe 灯下进行照射,照射时间定为 150 min,每隔 30 min 测定产氧量,产生的气体通过气相色谱分析。采用岛津 GC-14C 型气相色谱仪检测光催化反应气相产物成份,其分析条件:色谱柱固定相为 0.5 nm 的分子筛(60~80 目,即 177-250  $\mu\text{m}$ ),内径为 3 mm,不锈钢柱长 2 m,柱温 60  $^{\circ}\text{C}$ ,进样口温度 55  $^{\circ}\text{C}$ ,载气为氮气,柱头压为 90 kPa,检测器为 TCD,检测器温度 60  $^{\circ}\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

图 1 为微波处理反应不同时间(10、20、30、35 和 40 min)后所得产物的 X-射线衍射图。从 XRD 衍射图中可以看出:微波处理时间为 10 min 时,样品的衍射谱与四方锆石型  $\text{BiVO}_4$ (PDF-2 标准卡 No.14-0133)的标准谱完全重合,所得的样品为纯的  $\text{BiVO}_4$  四方相;当反应时间为 20 min 时,已经出现单斜相白钨矿结构的  $\text{BiVO}_4$  衍射峰(PDF-2 标准卡 No.14-0688),并且随着反应时间的延长,单斜相  $\text{BiVO}_4$  衍射峰的强度随之增强,而四方相  $\text{BiVO}_4$  衍射峰逐渐消失;当反应时间为 40 min 时,图中只出现单斜相的  $\text{BiVO}_4$  衍射峰,所得的样品为纯的  $\text{BiVO}_4$  单斜相,并且结晶性良好。由此可以看出,在反应初始阶段,先生成四方相的  $\text{BiVO}_4$ ,随着微波处理时间的延长,四方相的  $\text{BiVO}_4$  逐渐向单斜相的  $\text{BiVO}_4$  转变,并最终形成纯的单斜相。可见,在微波合成  $\text{BiVO}_4$  的反应过程中,反应时间对于控制  $\text{BiVO}_4$  的相结构起到了关键的作用。与其它的化学法合成  $\text{BiVO}_4$  粉体相比<sup>[3-7]</sup>,本实验所采用的微波合成技术能够在短时间、低温下合成纯度高的  $\text{BiVO}_4$  粉体,并且能够通过调节反应时间,来控制合成纯的四方相和单斜相,合成方法十分简单,是一种环境友好的快速合成工艺。

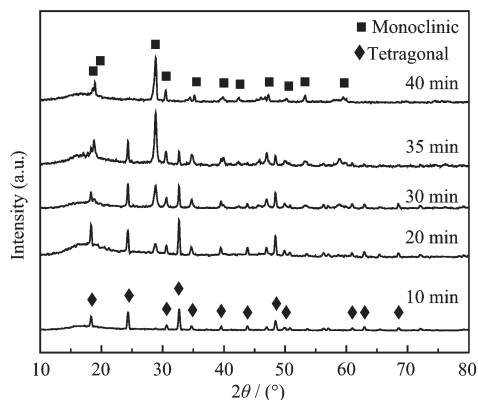


图 1 不同微波处理时间后所得  $\text{BiVO}_4$  粉体的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the  $\text{BiVO}_4$  powders as-prepared at different microwave irradiation times

采用傅立叶变换红外光谱仪对不同反应时间所得的  $\text{BiVO}_4$  样品进行测试,取波数为 400~2000  $\text{cm}^{-1}$  的范围(如图 2 所示)。其结果显示,当反应时间为 10 min 时,主吸收谱带位于 780  $\text{cm}^{-1}$  处,标定为  $\text{VO}_4^{3-}$  的 V-O 振动峰,这与四方相  $\text{YVO}_4$  的 V-O 振动峰相似<sup>[8]</sup>。在波数为 470  $\text{cm}^{-1}$  附近还发现了 Bi-O 振

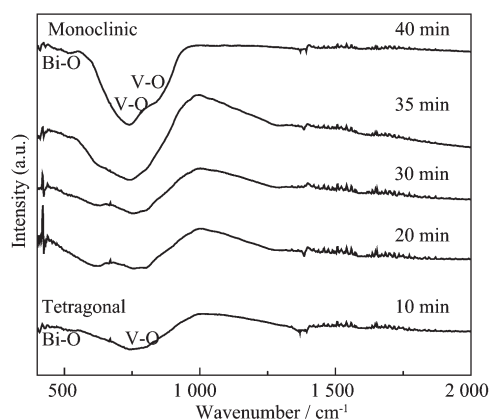


图2 不同微波处理时间后所得  $\text{BiVO}_4$  粉体的 FTIR 图

Fig.2 FTIR spectra of  $\text{BiVO}_4$  powders prepared at different microwave irradiation times

动峰。随着反应时间的延长,单斜相  $\text{BiVO}_4$  的红外特征峰也出现了,其中主吸收谱带位于  $843\text{ cm}^{-1}$  和  $736\text{ cm}^{-1}$  处,分别标定为  $\nu_1(\text{VO}_4)$  和  $\nu_3(\text{VO}_4)$  即  $\text{VO}_4^{3-}$  的对称伸缩振动( $\nu_1$ )和变形弯曲振动( $\nu_3$ )<sup>[9]</sup>。可见,随着反应时间的延长,四方相特征峰逐渐减弱,并向单斜相特征峰位漂移。这些红外结果再次证明了本实验中  $\text{BiVO}_4$  的相转变过程。

图3为利用微波液相合成法所获得的纯四方相和纯单斜相的  $\text{BiVO}_4$  样品的透射电子显微图像。我们可以看到,四方相的  $\text{BiVO}_4$  样品其形貌为许多分散比较均匀、直径约为  $10\sim 20\text{ nm}$  的球形小颗粒;而单斜相的  $\text{BiVO}_4$  样品则呈现片状。由此可见,采用微波辅助法合成出来的不同相结构的  $\text{BiVO}_4$  样品形貌相差很大。

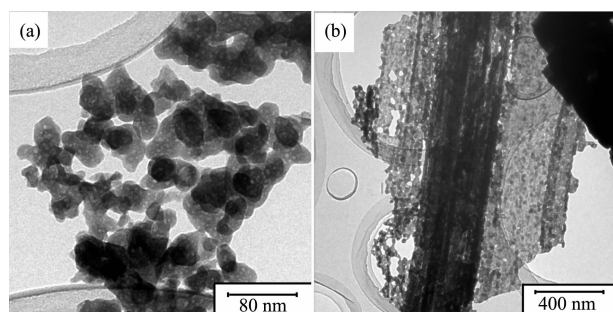


图3  $\text{BiVO}_4$  样品的透射电镜照片(a)四方相和 (b) 单斜相

Fig.3 TEM images of (a) tetragonal  $\text{BiVO}_4$  and (b) monoclinic  $\text{BiVO}_4$

四方相和单斜相  $\text{BiVO}_4$  样品的紫外-可见漫反射光谱如图4所示。从图中我们可以看出:四方相  $\text{BiVO}_4$  吸收边为  $428\text{ nm}$ , 根据吸收边估算四方相  $\text{BiVO}_4$  的带隙约为  $2.9\text{ eV}$ , 在紫外-可见区有吸收带;

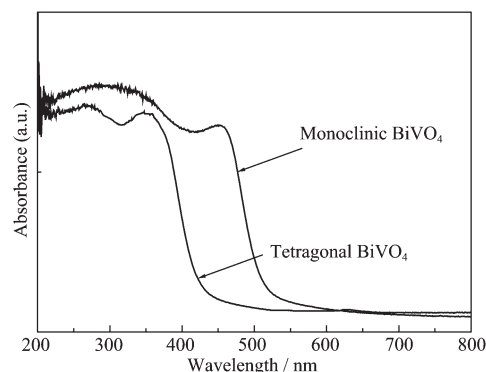


图4 四方相和单斜相  $\text{BiVO}_4$  样品的紫外-可见漫反射光谱

Fig.4 Whole UV-Vis DRS spectra of tetragonal  $\text{BiVO}_4$  and monoclinic  $\text{BiVO}_4$

单斜相  $\text{BiVO}_4$  吸收边为  $517\text{ nm}$ , 带隙约为  $2.4\text{ eV}$ , 在可见光区可看到出现明显的特征吸收峰, 因此单斜相白钨矿结构的  $\text{BiVO}_4$  具有良好的可见光催化性能。

图5为微波合成的四方相和单斜相  $\text{BiVO}_4$  样品在可见光辐射下分解  $\text{AgNO}_3$  水溶液产氧的活性。从图中可以看出, 相结构能够影响  $\text{BiVO}_4$  催化剂的光催化活性。很明显的看出, 单斜相的  $\text{BiVO}_4$  在可见光辐射下分解  $\text{AgNO}_3$  水溶液产氧量远远大于四方相的  $\text{BiVO}_4$ 。虽然四方锆石型和单斜白钨矿型  $\text{BiVO}_4$  的晶体结构比较接近, 然而两者的光催化活性却有着很大的区别。这是因为四方相  $\text{BiVO}_4$  和单斜相  $\text{BiVO}_4$  的禁带宽度分别为  $2.9$  和  $2.4\text{ eV}$ , 前者主要在紫外光区( $300 < \lambda < 380\text{ nm}$ )有吸收带, 后者除在紫外光区有吸收带外, 在可见光区( $\lambda > 420\text{ nm}$ )亦有明显

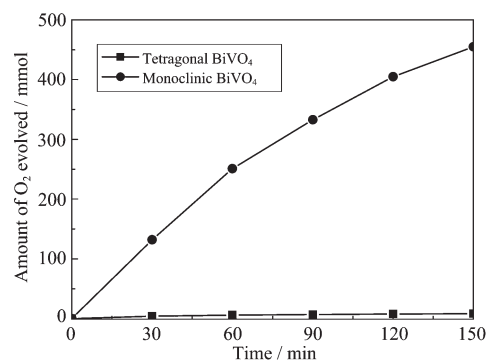


图5 四方相和单斜相  $\text{BiVO}_4$  样品可见光辐射下分解  $\text{AgNO}_3$  水溶液产氧的活性

Fig.5 Photocatalytic  $\text{O}_2$  evolution from  $\text{AgNO}_3$  solutions under visible light irradiation on tetragonal  $\text{BiVO}_4$  and monoclinic  $\text{BiVO}_4$

的吸收带。这是  $\text{Bi}^{3+}6s$  轨道上的孤对电子致使 Bi-O 的部分形变所造成的<sup>[3]</sup>。四方相  $\text{BiVO}_4$  和单斜相  $\text{BiVO}_4$  紫外区的吸收主要是借助于电子从  $\text{O}2p$  轨道跃迁到  $\text{V}3d$  轨道,而可见光的吸收则是借助于电子从  $\text{Bi}6s$  轨道或者  $\text{Bi}6s$  和  $\text{O}2p$  的杂化轨道跃迁到  $\text{V}3d$  轨道。

### 3 结 论

采用微波辅助加热合成出结晶性良好的  $\text{BiVO}_4$  纳米粉体。反应时间对所得产物的结构、形貌及光催化性能起了很重要的影响。本实验条件下,微波反应时间越长越有利于单斜相  $\text{BiVO}_4$  的制备。与其他合成方法相比,反应时间大大缩短,提高了合成效率。并且能够通过调节反应时间,来控制合成纯的四方相和单斜相,合成方法十分简单,是一种环境友好的快速合成工艺。

### 参考文献:

- [1] Bierlein J D, Sleight A W. *Solid State Commun.*, **1975**,**16**: 69~70
- [2] Harota K, Komatsu G, Yamashita M, et al. *Mater. Res. Bull.*, **1992**,**27**:823~830
- [3] Kudo A, Omori K, Kato H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**,**121**: 11459~11467
- [4] Liu J B, Li K W, Wang H, et al. *Chem. Phy. Lett.*, **2004**, **396**:429~432
- [5] Bhattacharya A K, Mallick K K, Hartridage A. *Mater.Lett.*, **1997**,**30**:7~13
- [6] Lim A R, Choh S H, Jang M S. *J. Phys. Condens. Matter.*, **1995**,**7**:7309~7323
- [7] Roth R S, Waring J L, *Am. Miner.*, **1963**,**48**:1348~1356
- [8] Sun Y J, Liu H J, Wang X, et al. *Chem. Mater.*, **2006**,**18**: 2726~2732
- [9] Frost R L, Dermot A, Henry M L, et al. *J. Raman Spectrosc.*, **2006**,**37**:722~732