

水热法可控制备铋铁系化合物材料

李 波¹ 孙华君¹ 陈 文^{*1} 张成勇¹ 王一擘¹ 沈 杰¹ 周 静¹ 刘晓芳²

(¹ 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

(² 武汉理工大学化学与工程学院, 武汉 430070)

摘要: 本文以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为反应原料, 以 NaOH 为矿化剂, 利用水热方法制备出几种纯相的铋铁系化合物材料, 通过调节 NaOH 的浓度范围可以很容易的控制铋铁系化合物的物相。在 NaOH 浓度为 $0.1 \sim 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 区间, 可以得到立方相的软铋矿 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, 当 NaOH 浓度提高到 $0.8 \sim 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 区间, 可以得到六方钙钛矿结构的 BiFeO_3 , 再提高 NaOH 浓度至 $8.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上可以得到正交相的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, 在 NaOH 浓度为 $12.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时可以获得纳米片状 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 。同时探讨了铋铁系化合物的生长机理。

关键词: 铋铁系化合物; 可控水热合成; 矿化剂; 生长机理

中图分类号: O614.53²; O614.81¹; O611.65; O782¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)10-1848-05

Tunable Hydrothermal Synthesis of Bismuth Ferrites

LI Bo¹ SUN Hua-Jun¹ CHEN Wen^{*1} ZHANG Cheng-Yong¹

WANG Yi-Bo¹ SHEN Jie¹ ZHOU Jing¹ LIU Xiao-Fang²

(¹ School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

(² School of Chemical Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract: Various purity-phase of bismuth ferrites can be fabricated with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ using the hydrothermal method, while NaOH is used as pH adjuster and mineralizer. The phase of bismuth ferrites is controllable easily by adjusting the concentration range of the NaOH solution. The sillenites $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ can be synthesized when $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \leq C_{\text{NaOH}} \leq 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The perovskite bismuth ferrites BiFeO_3 can be obtained when the NaOH concentration was from 0.8 to $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The orthorhombic $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ can be synthesized when $C_{\text{NaOH}} \geq 8.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The highly oriented $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ nanosheets can be synthesized using the NaOH concentration of $12.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. At the same time, the growth mechanism of the bismuth ferrites was also discussed.

Key words: bismuth ferrites; tunable hydrothermal synthesis; mineralizer; growth mechanism

0 引 言

近年来, 铋铁系化合物由于其特有的结构性能及广阔的应用前景受到各方面越来越多的关注。铋铁系化合物具有多种结构形式。软铋矿 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 晶体结构为无对称中心结构, 空间点群为 $I23$, 其晶体

结构中存在的大量缺陷导致其具有非线性光学效应和压电效应, 在光传导和可见光催化领域具有良好的应用前景^[1]。 BiFeO_3 是一种具有结构扭曲的钙钛矿结构(属于 $R3c$ 空间群)的铁电材料, 室温下同时具有两种结构有序, 即铁电有序($T_c=1103 \text{ K}$)和 G 型反铁磁有序($T_N=643 \text{ K}$), 是单相中同时具有铁

收稿日期: 2009-03-30。收修改稿日期: 2009-07-20。

国家自然科学基金资助项目(No.50602032, 50802066)。

*通讯联系人。E-mail: chenw@whut.edu.cn; Tel: 027-87864580; 会员登记号: E494102681S。

第一作者: 李 波, 男, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 铁电纳米材料。

电性和铁磁性的多铁性材料的典型代表,其多铁性在磁性和铁电器件领域具有重要的应用前景^[2-4],同时研究发现其在可见光范围内具有良好的光学吸收谱,禁带宽度大约为 2.12 eV。通过对 RhB 及 MO 的光降解研究发现纳米级 BiFeO_3 的存在可以大大增加此两种物质的光降解速率,其光催化性能非常良好^[5,6]。另外, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 是一种优良的气敏材料,对乙醇及丙酮等气体具有良好的响应,可以用作半导体气敏传感器,也可以作为工业氨氧化为 NO 的催化剂^[7-10]。通过对其光学性能研究可以发现,在可见光范围内具有良好的光响应,可以大大增强 MO 的光降解速率,其在光催化领域的应用价值非常巨大^[11]。但在这些化合物合成过程中,由于铋、铁两种原子价态易变及铋原子的挥发导致合成此类物质的纯相非常困难,往往是两相或多相共存。目前制备纯相铋铁系化合物的方法主要采用高温固相法和溶胶-凝胶法,其反应可控性差,容易生成几个物相共存的产物,往往要借助其他手段去除杂相,这样又可能引进其他杂质,而且还使制备过程变得繁琐。水热法是一种均匀可控的材料制备方法,具有环保、耗能低、易控制等优点,常用来制备各种多元体系的产物,也是一种纳米材料常用的制备方法^[12,13]。目前水热法制备 BiFeO_3 的研究越来越多,但是制备条件比较苛刻,反应 pH 值需要精确控制^[14-16],水热法制备 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 材料才刚刚开始。迄今为止利用水热法很难实现几种纯相铋铁系化合物材料的可控制备,在几种物质的生长机理方面的报道更是少见。本文采用水热方法在不同矿化剂浓度下可控制备出了几种纯相铋铁系化合物,并探讨了各种物相及形貌的生长机理。

1 实验部分

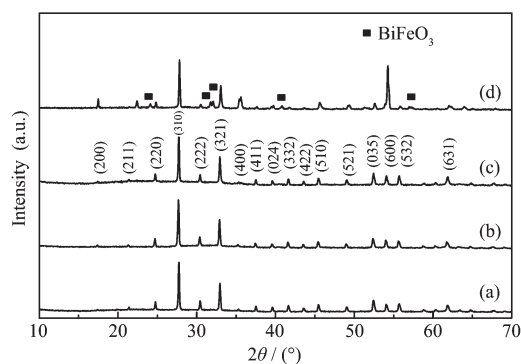
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 分别为反应的铁源和铋源,以 NaOH 溶液为反应的 pH 值调节剂和反应矿化剂,所有的反应原料均为分析纯。首先称取 1 mmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 1 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 25 mL 稀硝酸中,形成澄清溶液。然后在缓慢搅拌的情况下,逐滴加入 NaOH 溶液直到沉淀完全。所得沉淀用去离子水冲洗,去掉杂质及游离态离子,直到其 pH 值呈中性。再将沉淀与配好的有一定浓度 NaOH 溶液混合,匀速搅拌 30 min,再按 80% 填充率的比例倒入反应釜中,此时加入 2 mL H_2O_2 ,盖好反应釜并放入烘箱,180 °C 条件下反应 24

h, 反应产物通过去离子水和乙醇洗涤之后放入 80 °C 恒温干燥箱干燥。

采用 X'per MPD Pro System X 射线衍射仪对粉体产物物相进行分析[Cu $K\alpha$ 射线($\lambda=0.15406$ nm),管压 40 kV,管流 30 mA,扫描速率 $0.1^\circ \cdot \text{s}^{-1}$, $|\Delta 2\theta| \leq 0.02^\circ$],用日本电子株式会社生产的 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜研究产物微观形貌。

2 结果与讨论

图 1 是在 180 °C 条件下,反应 24 h,以 NaOH 溶液为反应矿化剂,在 NaOH 浓度为 0.1、0.3、0.4 和 0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时得到的粉末的 XRD 图。按照 PDF 数据库标准卡片 46-0416 对实验数据指标化,NaOH 浓度为 0.1、0.3 和 0.4 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时得到的产物所有衍射峰均能指标化且与标准衍射峰位吻合的非常好,表明通过水热反应在 NaOH 浓度为 0.1~0.4 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内能获得纯的立方相 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$,当 NaOH 浓度升高到 0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,出现了六方相 BiFeO_3 的衍射峰,此时反应产物为立方相 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 和六方相 BiFeO_3 共存。



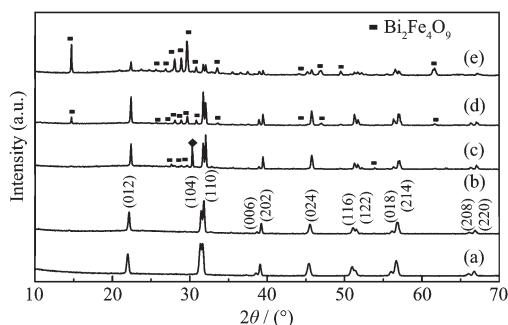
(a) 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (b) 0.3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (c) 0.4 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (d) 0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 1 不同 NaOH 浓度条件下的产物的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the prepared samples with different NaOH concentrations

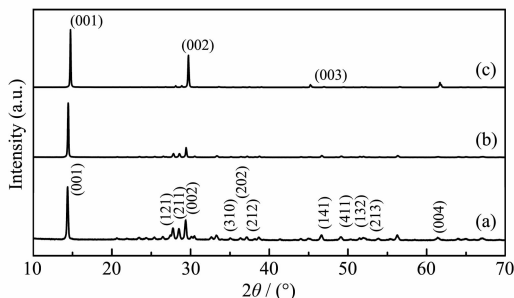
图 2 是在 180 °C 条件下,反应 24 h,NaOH 浓度为 0.8、2.0、3.0、4.5 和 7.0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时得到的粉末的 XRD 图。NaOH 浓度在 0.8~2.0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 区间时可以获得纯的六方相 BiFeO_3 (PDF No.71-2494)。当 NaOH 浓度升高至 3.0~7.0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 区间时,出现 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的衍射峰。此时反应产物为六方相的 BiFeO_3 和正交相 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 共存。

图 3 是在 180 °C 条件下,反应 24 h,在 NaOH 浓度为 8.0、10.0 和 12.0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时得到的粉末的 XRD 图。当 NaOH 浓度提高到 8.0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上时,



(a) 0.8 mol·L⁻¹, (b) 2.0 mol·L⁻¹, (c) 3.0 mol·L⁻¹, (d) 4.5 mol·L⁻¹, (e) 7.0 mol·L⁻¹

图 2 不同 NaOH 浓度条件下的产物的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of the prepared samples with different NaOH concentrations



(a) 8.0 mol·L⁻¹, (b) 10.0 mol·L⁻¹, (c) 12.0 mol·L⁻¹

图 3 不同 NaOH 浓度条件下的产物的 XRD 图
Fig.3 XRD patterns of the prepared samples with different NaOH concentrations

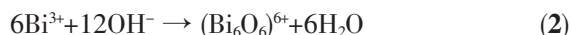
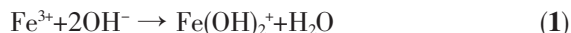
可以获得纯的正交相的 Bi₂Fe₄O₉ (PDF No.74-1098), 随着 NaOH 浓度升高, 衍射峰越来越强, 表明 Bi₂Fe₄O₉ 晶体的结晶度越来越高。当 NaOH 浓度为 12.0 mol·L⁻¹ 时, 从产物的 XRD 图中可以看出, Bi₂Fe₄O₉ 晶体发生了沿(00L)面的择优生长。

从以上实验数据中可以看出, 反应产物随 NaOH 浓度变化发生了规律变化。在低 NaOH 浓度时反应生成的是 Bi₂₅FeO₄₀, 提高 NaOH 浓度, 生成的是 BiFeO₃, 再提高 NaOH 浓度, 获得的产物为 Bi₂Fe₄O₉。即通过控制反应矿化剂浓度可以实现各种铋铁系化合物物相的可控制备。

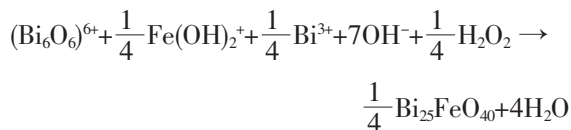
根据水热结晶学中的溶解结晶原理, 在水热反应过程中, 前驱物颗粒之间的团聚(包括软团聚)遭到破坏, 同时微粒自身在水热介质中溶解, 通过水解和缩聚反应生成不同的离子聚集体。如果离子聚集体的浓度相对于溶解度更小的结晶相过饱和, 此时开始析出晶体。随着结晶过程的进行, 水热介质中离子聚集体的浓度又变得低于前驱物溶解度, 使得前驱物溶解继续进行。如此反复, 在反应时间足

够的情况下生成相应的晶体结构。处于 NaOH 溶液中的氢氧化铁与氢氧化铋结合 OH⁻溶解形成羟基化离子团, 这些羟基离子团在水热过程中通过羟基桥连和氧基桥连的形式连接起来形成晶体结构, 从而完成晶体生长的溶解结晶过程。NaOH 作为矿化剂在反应体系中起到的作用是增加反应物的溶解度, 使得更多的反应物形成离子团的形式参与反应, 而此种溶解效应与矿化剂的浓度和反应物自身的性质是密切相关的, 文献表明矿化剂浓度越高和反应物自身的水溶性越强, 此种溶解效应越强^[17]。Fe(OH)₃ 在水溶液中的溶度积 2.8×10⁻³⁹ 比 Bi(OH)₃ 的溶度积 4×10⁻³¹ 小几个数量级, 这说明 Fe(OH)₃ 比 Bi(OH)₃ 更难溶解在水溶液中。由文献报道得知, 氢氧化铁和氢氧化铋两种沉淀在中性水溶液中各自主要的离子团形式分别是 Fe(OH)₂⁺ 和 (Bi₆O₆)⁶⁺, 其离子反应式如(1)、(2)。同时溶液中还有少部分游离态离子 Fe³⁺ 和 Bi³⁺, 其中 Bi³⁺ 很容易被 H₂O₂ 氧化生成 BiO₃⁻, 而 Fe³⁺ 则不易被氧化。

当溶液碱浓度升高时, 溶液中游离态的离子 Fe³⁺ 和 Bi³⁺ 逐渐减少, (Bi₆O₆)⁶⁺ 易形成 (Bi_nO_n)ⁿ⁺, Fe(OH)₂⁺ 则结合更多的羟基形成 Fe(OH)₄⁻, 最后变成 Fe(OH)₆³⁻^[18,19]。



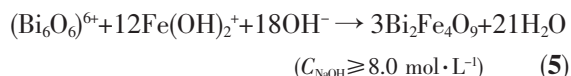
以水洗过后 2 种沉淀在溶液中的存在形式 Fe(OH)₂⁺ 和 (Bi₆O₆)⁶⁺ 离子团作为反应物, 再综合 OH⁻ 低浓度情况下存在 H₂O₂ 把 Bi³⁺ 氧化形成 BiO₃⁻ 的情况, 推导得到不同 NaOH 浓度条件下水热合成不同化学计量比的铋铁系化合物的化学反应方程式如下:



$$(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \leq C_{\text{NaOH}} \leq 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (3)$$



$$(0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \leq C_{\text{NaOH}} \leq 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (4)$$



$$(C_{\text{NaOH}} \geq 8.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (5)$$

由以上 3 个方程式可以看出, 随着 OH⁻ 浓度的升高参加反应的铁离子相对铋离子的量是增加的。在低 NaOH 浓度条件下, 溶度积差异使得 (Bi₆O₆)⁶⁺ 浓度较 Fe(OH)₂⁺ 高, 其做布朗运动时相互之间碰撞的几率更大, 优先通过反应结合在一起, 形成 Bi-O 网络, 少量的 BiO₃⁻ 和 Fe-OH 基团再经过脱水结合形

式进入 Bi-O 网络结构,发生反应(3)生成 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 。随着 OH^- 浓度的升高, $(\text{Bi}_6\text{O}_6)^{6+}$ 形成的大分子基团 $(\text{Bi}_n\text{O}_n)^{n+}$ 在做布朗运动时速率不如 Fe-OH 小分子基团,另一方面反应溶液体系中的 Fe-OH 基团浓度却逐渐升高。 $(\text{Bi}_n\text{O}_n)^{n+}$ 大分子运动的阻滞效应和 Fe-OH 基团的布朗运动速率升高效应共同导致参加反应的铁离子量与铋离子量之比增加,从而发生反应(3)和(4),出现 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 和 BiFeO_3 的混合相。随着 OH^- 浓度的进一步升高,溶液中的游离态离子 Bi^{3+} 越来越少,产物中的 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 也越来越少,直到只发生反应(4)生成 BiFeO_3 。同理发生反应(5)生成 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 。

通过对 NaOH 浓度为 $12.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的反应产物进行 SEM 分析,发现制备出的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 为纳米片状形貌,其厚度大约为 50~60 nm,长宽大约为 $1 \mu\text{m}$,如图 4 所示。

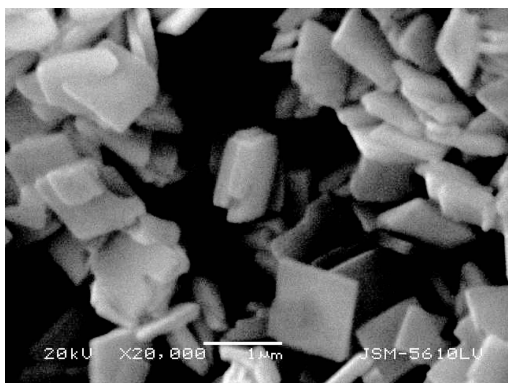


图 4 NaOH 浓度为 $12.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时产物的 SEM 图像

Fig.4 SEM image of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sample synthesized with $C_{\text{NaOH}}=12.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

这也说明在 NaOH 浓度为 $12.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,产物晶体发生了择优生长,与图 3 的 XRD 图中的结果一致。

由图 5 所示的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 晶体结构^[20],可以看出

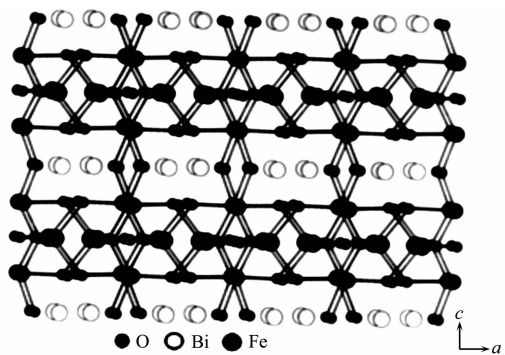


图 5 $2 \times 2 \times 2$ 个 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 晶胞 ac 面的投影图像

Fig.5 Projected image of ac plane in the $2 \times 2 \times 2$ unit cells of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

这是一种由铋氧层和铁氧层交替组成的层状化合物。 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 晶体的(00 l)面为晶面指数最简单面亦是原子密度最高面,为生长最稳定面,在晶体生长过程中很容易沿着(00 l)定向生长,即很容易生成片状形貌。

3 结 论

本文采用水热方法,通过改变矿化剂浓度实现了几种铋铁系氧化物材料的可控制备。随 NaOH 浓度由低到高,依次合成出了立方相的软铋矿 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 、六方相的 BiFeO_3 和正交相的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 。在 NaOH 浓度为 $12.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 沿着(00 l)定向生长形成片状形貌。在铋铁系化合物的制备过程中,氢氧化铁和氢氧化铋两种沉淀在矿化剂作用下部分溶解,以离子团的形式参与反应。由于自身溶度积的差异,参与反应的铋离子团与铁离子团的相对含量随 NaOH 浓度变化而改变,从而形成不同化学计量比的铋铁系化合物。

参考文献:

- [1] Borowiec M T, Majchrowski A, Zmija J, et al. *Proc. SPIE, Solid State Crystals 2002: Crystalline Materials for Optoelectronics*, **2003**,5136:26~30
- [2] Yun K Y, Noda M, Okuyama M, et al. *J. Appl. Phys.*, **2004**, 96(6):3399~3403
- [3] Kumar M M, Palkar V R, Srinivas K. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**,76(19):2764~2766
- [4] Wang J, Neaton J B, Zheng H, et al. *Science*, **2003**,299: 1719~1723
- [5] Chin M C, Jun H N, Cho I S, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2008**,91(11):3753~3755
- [6] Gao F, Chen X, Yin K, et al. *Adv. Mater.*, **2007**,19(19): 2889~2892
- [7] Zakharchenko N I. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2000**,73(12):2047~2051
- [8] Zakharchenko N I. *Kinet. Catal.*, **2002**,43(1):95~98
- [9] Poghosian A S, Abovian H V, Avakian P B, et al. *Sensors Actuators B*, **1991**,4:545~549
- [10] Zhang X Y, Lai C W, Zhao X, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87:143102
- [11] Ruan Q J, Zhang W D. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,113:4168~4173
- [12] Mai H X, Sun L D, Zhang Y W, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,109(51):24380~24385

- [13]Zhang C, Zhu Y F. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**:3537~3545
- [14]QIU Zhong-Cheng(邱忠诚), ZHOU Jian-Ping(周剑平), ZHU Gang-Qiang(朱刚强), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(4):751~755
- [15]Han J T, Huang Y H, Wu X J, et al. *Adv. Mater.*, **2006**,**18**: 2145~2148
- [16]Wang Y G, Xu G, Yang L L, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2007**, **90**(8):2615~2617
- [17]SHI Er-Wei(施尔畏), CHRN Zhi-Zhan(陈之战), YUAN Ru-Lin(元如林), et al. *Hydrothermal Crystallography*(水热结晶学). Beijing: Science Press, **2004**.45~56
- [18]XIANG Si-Fen(项斯芬), YAN Xuan-Shen(严宣申), CAO Ting-Li(曹庭礼), et al. *Inorg. Chem. Books, Vol.4*(无机化学丛书(第四卷)). Beijing: Science Press, **1998**.496
- [19]Cornell R M, Schwertmann U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. New York: Wiley-VCH, **2003**.201~211
- [20]Giaquinta D M, Papaefthymiou G C, Davis W M, et al. *J. Solid State Chem.*, **1992**,**99**:120~133