

纺锤形 BiVO_4 微米管:低温离子熔盐合成及光催化性能

柳 伟* 于亚芹 曹立新 苏 革 张 岚 王永刚

(中国海洋大学材料科学与工程研究院,青岛 266100)

摘要:以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4VO_3 为原料,以氯化胆碱和尿素组成的低温离子熔盐为反应介质,采用离子热合成法成功制备出了具有纺锤状外形的 BiVO_4 微米管。利用 XRD, SEM, UV-Vis DRS, 光催化测试等手段考察了 BiVO_4 颗粒的物相、形貌和光催化性能。结果表明,在离子熔盐环境下可以制备出结晶良好的 BiVO_4 纺锤形微米管,该 BiVO_4 微米管长 10~15 μm , 直径为 1.5 μm 左右,管壁厚约为 200 nm。同时,研究了 pH 值对 BiVO_4 颗粒物相与形貌的影响,发现随着 pH 值的变化可分别合成出具有柱状、纺锤形微米管、柱状微米管和针柱状单斜相 BiVO_4 颗粒。光催化测试结果表明,这些单斜白钨矿 BiVO_4 颗粒在可见光范围都具有一定的光催化活性,其中纺锤状微米管对罗丹明 B 的降解效果最佳,可见光照射 4.5 h 后罗丹明 B 的降解率可达到 93%。

关键词: 钒酸铋; 离子热合成; 纺锤形微米管; 光催化

中图分类号: O614.53*2; O614.51*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)03-0379-06

Spindle Like BiVO_4 Microtubes: Synthesis in Deep Eutectic Solvent and Photocatalytic Properties

LIU Wei* YU Ya-Qin CAO Li-Xin SU Ge ZHANG Lan WANG Yong-Gang

(Institute of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266100)

Abstract: Spindle like crystalline bismuth vanadate(BiVO_4) microtubes were ionothermally synthesized in the deep eutectic solvent(DES) of choline chloride/urea mixture. The crystal phases, morphology and photocatalytic property of as-prepared products were characterized by XRD, SEM, UV-Vis DRS and photocatalytic tests. The results show that the crystalline monoclinic BiVO_4 spindle like microtubes with a length of 10~15 μm , a diameter of ca.1.5 μm and a wall thickness of 200 nm, were obtained at 150 $^\circ\text{C}$ for 15 h. In addition, the effect of pH value on the phase and morphology of samples was studied. The monoclinic BiVO_4 samples with rod, spindle like microtubes, microtubes or needle shapes could be obtained by controlling the pH value in the synthesis process. A much higher photocatalytic activity of the spindle like microtubes is found under visible light irradiation with a 93% degradation of rhodamin B after visible light irradiation for 4.5 h.

Key words: BiVO_4 ; deep eutectic solvent; spindle microtube; photocatalyst

0 引言

近年来,为了寻找具有可见光催化活性的光催化材料,人们从调控能带结构出发设计了多种新型可见光响应的光催化剂,如 Bi_2WO_6 , InVO_4 , $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$

($\text{M}=\text{Nb}$ and Ta)、 BiVO_4 等^[1-5],其中 BiVO_4 作为一种可见光响应型光催化材料,由于具有较窄能隙和高的可见光光催化活性得到广泛关注^[6-10]。 BiVO_4 的晶体结构有 3 种,分别是单斜白钨矿、四方锆石和四方白钨矿,其中只有单斜相白钨矿 BiVO_4 表现出较高的

收稿日期:2009-10-16。收修改稿日期:2009-12-28。

教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-08-0511)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: weiliu@ouc.edu.cn

第一作者:柳 伟,男,33 岁,博士,副教授;研究方向:新型光催化材料。

可见光催化活性。目前,已经采用多种制备技术包括固态反应法、液相合成法、水热法、超声化学法、微波法等对 BiVO_4 粉体进行了制备研究,先后合成出片状、梳状、柱状、管状等多种形态的 BiVO_4 颗粒,并伴随着不同程度上光催化活性的改善^[11-14]。

随着绿色化学概念的提出,离子液体作为制备无机材料的反应介质受到越来越多的关注,例如朱英杰等^[15]利用微波辅助离子液体方法成功地合成出多种纳米棒和纳米线,包括 Au、Ag 等金属、Te、Se 等非金属及 ZnO 氧化物半导体等。虽然离子液体具有优良的溶剂性能,但同时也具有制备复杂,成本高等缺点。目前,作为离子液体潜在替代物的低温离子熔盐逐渐进入人们的视野。低温离子熔盐是由两种或多种化合物构成的混合物,往往比组成成分具有更低的熔点。该混合物主要由具有有机铵盐和可与其形成氢键的各种有机化合物构成,例如以物质的量的比 1:2 混合的氯化胆碱与尿素在室温下就可变为液态。这种低温离子熔盐不但具有与离子液体非常相似的溶剂特性,而且容易制备,原料廉价,从而使其不仅在学术上有很高的研究价值,在工业大规模制备功能材料上也具有良好的应用前景^[16-18]。目前其在无机材料的制备上的相关文献报道还很少,相关领域有待进一步研究。

本工作以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4VO_3 为原料,以氯化胆碱和尿素组成的低温离子熔盐为反应介质,采用离子热合成法成功制备出了 BiVO_4 纺锤形微米管,并对其形成机理进行了探讨。同时,研究还发现在合成过程中 pH 值的改变可有效对 BiVO_4 颗粒形状进行调控,得到了多种具有不同形态的 BiVO_4 颗粒,并探讨了不同形貌 BiVO_4 颗粒的光催化性能。

1 实验部分

实验所用试剂均为分析纯。将尿素、氯化胆碱以物质的量之比为 2:1 混合均匀,在 60°C 下搅拌至透明液体,即得低温离子熔盐。取 2 g 该熔盐,加入 1 g 去离子水,搅拌均匀,依次加入 0.011 7 g 偏钒酸铵和 0.048 5 g 五水硝酸铋,溶液变为橙色,搅拌 30 min 直至体系分散均匀。将制备好的前驱液倒入聚四氟乙烯反应釜中,放入恒温箱中在 150°C 保温一定时间。待恒温箱温度降至室温后取出反应釜,将生成的黄色沉淀取出,用去离子水 and 无水乙醇各洗涤 3 遍,离心后放入恒温箱中 80°C 恒温干燥 6 h,备用。

采用 X 射线粉末衍射仪 (德国布鲁克公司 D8-ADVANCE 型) 进行物相分析, X-射线源为石墨单色器滤波的 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 采用系统自带的固体探测器, 扫描范围为 $10^\circ\sim 70^\circ$ 。样品形貌由高分辨场发射扫描电镜 (日本 Hitachi 公司 S-4800 型) 进行分析; Thermo Evolution 500 型紫外分光光度计 (美国 Thermoelectron 公司) 测定 BiVO_4 粉末的 UV-Vis 漫反射光谱 (硫酸钡作为标准参比样品)。催化活性测试实验在自制光催化反应仪中进行, 光源采用 500W 的氙灯。光催化试验的过程如下: 用 1 000 mL 的容量瓶配置 $5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的罗丹明 B 溶液并放在遮光处稳定一天。稳定后分别取 100 mL 配置好的罗丹明 B 溶液加入玻璃反应器中, 然后加入 0.2 g BiVO_4 粉体, 在光照下, 每隔 0.5 h 取样。采用日立 U23010 紫外可见分光光度计在 300~700 nm 波长范围内扫描测定罗丹明 B 溶液的吸光度来测定其脱色率。

2 结果与讨论

2.1 制备样品时反应时间与材料结构性能的关系

图 1 为 150°C 处理反应不同时间 (1、5、10 和 15 h) 后所得产物的 X 射线衍射图。从图中可以看出, 处理时间为 1 h 时, 样品为 BiOCl (PDF-2 标准卡 No.06-0249) 和单斜相 BiVO_4 (PDF-2 标准卡 No.14-0133) 的混合相, 结晶度较差。随着保温时间延长至 5 h, BiOCl 的衍射峰消失, 而单斜相 BiVO_4 的衍射峰强度进一步增加, 表明保温 5 h 后即可初步形成 BiVO_4 晶体; 当保温 10 h 后, BiVO_4 晶体的结晶程度

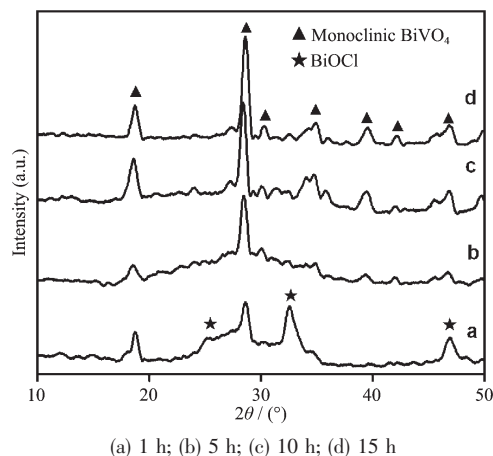
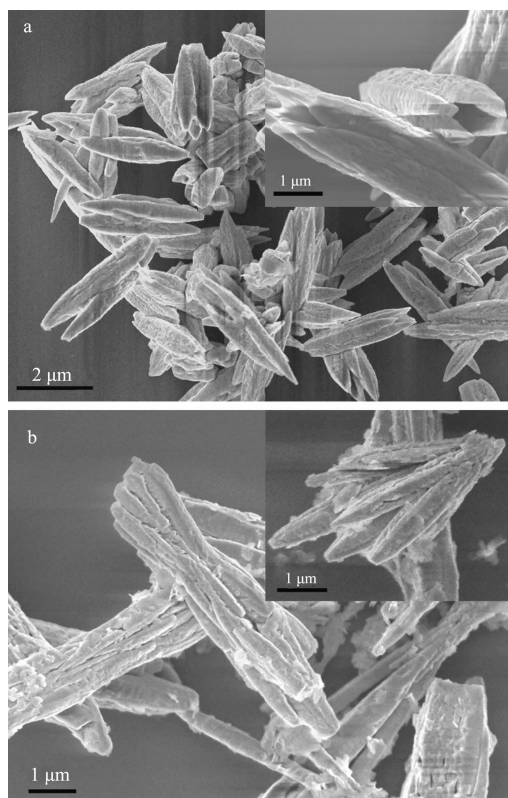


图 1 不同处理时间后所得 BiVO_4 粉体的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of as-prepared BiVO_4 powders at various treatment time

进一步提高,所有衍射峰与单斜相 BiVO_4 的标准图谱一一对应;继续延长保温时间至 15 h,颗粒结晶趋于完整,所得样品为结晶良好的单斜白钨矿 BiVO_4 纯相。

图 2 为 150 °C 保温 15 h 后所得 BiVO_4 样品的 SEM 照片。由图 2a 可知,所得 BiVO_4 颗粒以纺锤状微米管存在,这些微米管长 5~10 μm ,直径为 1~1.5 μm ,管壁厚为 200 nm 左右。不同于已往报道的氧化物微/纳米管,该微米管的外形并不呈规则的柱状,而是具有中间粗两头细的类纺锤状结构。同时,该空心管的两端并不平整,沿着微米管的径向生长方向出现了对称分布的 4 个锥状突起(图 2a 内嵌小图),因此整个微米管颗粒可以看作由 4 个两头尖的柱状颗粒包裹而成。为了进一步了解该 BiVO_4 微米管的生长过程,对保温 5 h 得到的 BiVO_4 粉体进行了 SEM 测试(图 2b)。从图 2b 内嵌小图中可以看出,4 个 BiVO_4 柱状小晶粒从晶核中沿同一方向生长出来,每个柱状晶粒中间粗两头尖,表面粗糙,相互间以特定角度生长,由此推测该纺锤状微米管可能由 4 个小柱晶以四方对称方式平行生长而得到。



(a) 15 h; (b) 5 h; inset images are the high-magnification SEM photos

图 2 不同处理时间所得 BiVO_4 粉体的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of as-prepared BiVO_4 powders treated

2.2 制备样品时 pH 值与材料结构性能的关系

图 3 为不同 pH 值条件下 150 °C 处理 15 h 后所得产物的 X-射线衍射图。从图中可以看出,在强酸性熔盐环境中,所得产物的衍射峰并不都归属于单斜相 BiVO_4 ,而是出现了 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 化合物的衍射峰(PDF-2 标准卡 No.41-1488)。这可能是由于在强酸环境下 BiVO_4 不能稳定存在,使大量游离的 Bi^{3+} 与部分尿素水解所产生的 CO_3^{2-} 发生反应而生成了 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 。随着酸性条件的减弱, BiVO_4 在离子熔盐中大量生成,使得 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 在产物中的含量大大减少。从 XRD 测试结果中也可证实,随着 pH 值不断增加, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的衍射峰明显减弱,在 pH=7 时即可得到纯的单斜相 BiVO_4 颗粒。当离子熔盐环境为碱性时,所得产物的物相没有发生任何改变,仍为单斜 BiVO_4 纯相,但当 pH 值为 9 时,产物衍射峰的强度有所降低,表明产物的结晶程度变差,而 pH=12 时其晶化程度又明显增加。

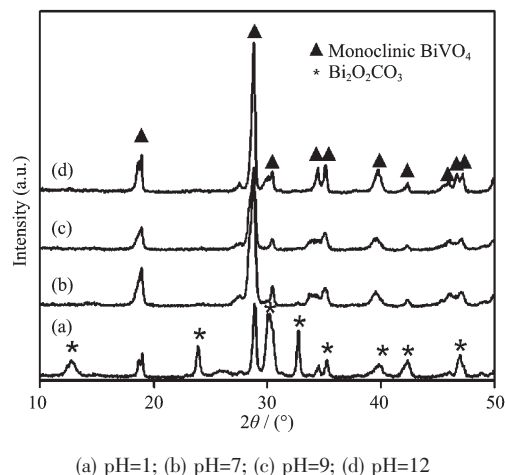
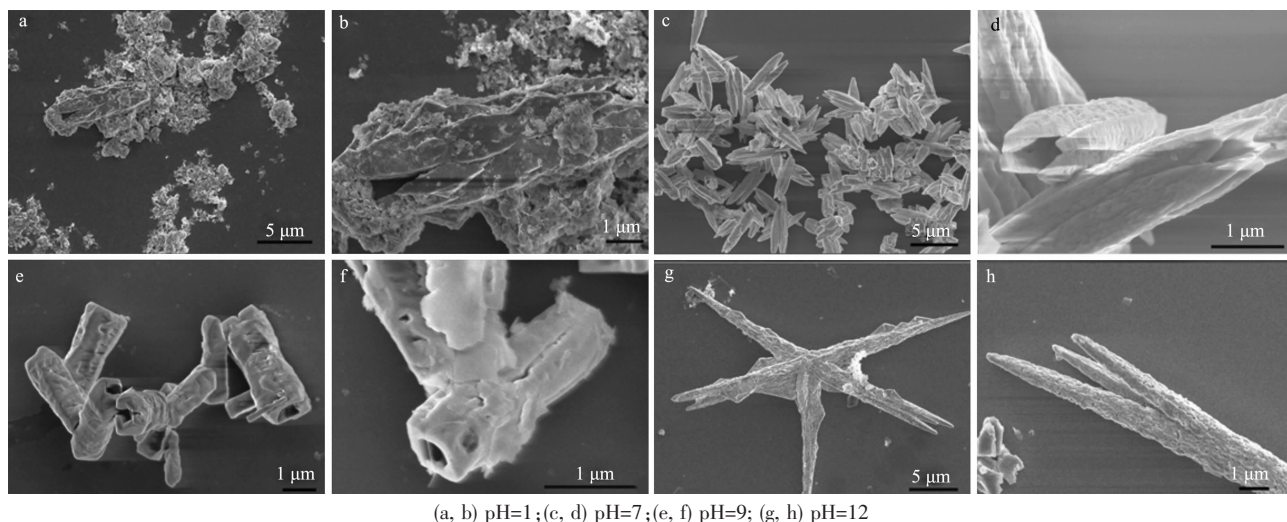


图 3 不同 pH 值条件下所得 BiVO_4 粉体的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of as-prepared BiVO_4 powders under various pH values

为了进一步表明 pH 值对 BiVO_4 颗粒形态的影响,对不同 pH 值条件下所得产物进行了电镜分析。由图 4 可以看出,不同 pH 值条件下得到样品的颗粒形貌和微观结构有明显区别。当 pH=1 时,所得产物为少量微米级 BiVO_4 柱状颗粒与大量 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 纳米片构成(图 4a)。如图 4b 所示,该 BiVO_4 柱状颗粒两头呈锥状,长 10~15 μm ,宽为 1 μm 左右,多个柱状颗粒并列生长在一起,并被大量纳米片状颗粒所包覆;当 pH=7 时产物已不存在 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 杂相, BiVO_4 颗粒长大形成发育良好的纺锤状微米管(图 4c,d)。随着反应体系逐渐变为碱性,虽然产物都为单



(a, b) pH=1; (c, d) pH=7; (e, f) pH=9; (g, h) pH=12

图 4 不同 pH 值条件下所得 BiVO_4 粉体的 SEM 照片和相应的高倍数照片Fig.4 SEM images and high-magnification photos of BiVO_4 powders prepared under various pH values

斜相 BiVO_4 , 但其颗粒形貌却发生了明显的变化。如当 pH 值为 9 时, 所得 BiVO_4 颗粒虽仍具有管状结构, 但其形态明显不同于酸性条件制备的纺锤状微米管(图 4e)。如图 4f 所示, 该微米管呈明显的空心柱状结构, 管径前后一致, 两端开口非常平整, 但相对于纺锤形微米管, 尺寸则明显变小, 长度只有 3~4 μm , 管壁表面存在大量褶皱; 当 pH 值增加为 12 时, 所得 BiVO_4 颗粒不再为管状, 而是由相互交叉的针状柱构成(图 4g)。该针柱颗粒在一维方向上明显长大, 每个针柱长约为 30~50 μm , 两端由 1 个或多个柱尖构成, 每根 BiVO_4 针柱的表面非常粗糙, 存在大量的纳米缝隙与孔洞(图 4h)。

这种现象可能是由于 pH 值的改变影响了有机分子在晶核表面的吸附和诱导作用而造成的。当 pH=1 时, BiVO_4 晶核在熔盐中不能稳定存在, 这一点从 pH=1 时前驱体溶液为透明溶液即可证实。在溶剂热反应过程中, 该溶液所含大量游离的 Bi^{3+} 与部分尿素水解产生的 CO_3^{2-} 发生反应生成 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, 而只有少部分 Bi^{3+} 与 VO_4^{3-} 生成 BiVO_4 。在中性条件下, BiVO_4 晶核在前驱体溶液中就已生成(前驱体溶液含有大量悬浮微粒)。从文献中可知^[19], 氯化胆碱的羟基基团和尿素的羰基基团极性很强, 易与 BiVO_4 晶核表面的不饱和键和羟基建立较强的氢键连接, 使有机分子在晶核表面产生定向吸附, 从而在 BiVO_4 成核和生长过程中诱导晶粒产生一维生长趋势。多个柱状晶粒从晶核中沿相同方向生长, 随着颗粒不断长大, 各晶粒边界相交, 并逐渐生长成为一个大柱体; 由于溶液中 Bi^{3+} 和 VO_5^- 的浓度不断降低, 不

能提供足够的反应物质来维持大柱体的生长, 而只能优先供给边界生长, 中心部分则由于欠饱和而形成内部空心结构, 最终形成具有纺锤形管状结构的微米管。随着 pH 值进一步增加, 由于部分 Bi^{3+} 在碱性条件下优先与 OH^- 生成 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 沉淀, 降低了熔盐体系中 Bi^{3+} 的浓度, 从而显著减小了小柱晶的生长速度, 有利于其所构成的微米管能够以均速生长, 而得到了相对短小但管口平整的微米管。另外, 强碱性熔盐中较高浓度的 OH^- 将与有机分子竞争 BiVO_4 表面的正电位置, 不能在晶粒表面形成均匀吸附, 而使管壁产生明显的褶皱结构。当 pH=12 时, 大量 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 的生成和较高浓度的 OH^- 破坏了有机分子的吸附性能和诱导作用, 从而得到了表面粗糙的针柱状颗粒。

2.3 样品对罗丹明 B 的光催化性能

图 5 是不同 pH 条件下合成的 BiVO_4 粉体的 UV-Vis 漫反射光谱图。从图中可以看出, 不同 pH 条件下制备的 BiVO_4 样品在 400~600 nm 的可见光区都有明显的吸收, 吸收曲线表现出典型的阶梯特征, 这主要是由于 BiVO_4 能带中电子受到光激发, 由价带跃迁到导带造成的。当 pH=7 和 pH=9 时制备的样品在可见光区表现出很强的吸收, 其吸收强度明显高于 pH=1 和 pH=12 时所制备的样品, 吸收边分别约在 558 和 535 nm。尤其 pH=7 制备的样品, 在整个波长范围内均有很强吸收, 说明纺锤状 BiVO_4 微米管具有良好的可见光吸收性能。单斜白钨矿 BiVO_4 晶体的光吸收对应的是直接跃迁过程, 其本征吸收的吸收函数 $F(R)$ 与光子能量 ($h\nu$) 有如下

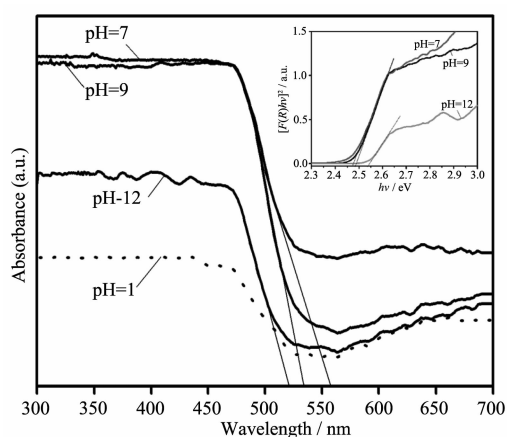


图5 不同形貌的 BiVO₄ 样品的紫外可见漫反射光谱图

Fig.5 UV-Vis DRS of BiVO₄ samples with different morphologies

关系^[20]:

$$[F(R)hv]^2 = c(h\nu - E_g) \quad (1)$$

其中: c 为常数; E_g 为带隙宽度。按式(1)作出 $[F(R)hv]^2 - h\nu$ 的曲线图(图5内嵌小图),将光谱吸收边的切线延长即可估算出不同 pH 值条件下制备 BiVO₄ 颗粒的光学带隙和吸收阈值,可以估算出不同 pH 值制备的 BiVO₄ 的 E_g , 分别约为 2.47 eV(pH=7), 2.48 eV(pH=9)和 2.54 eV(pH=12)(由于 pH=1 合成的样品非 BiVO₄ 纯相,不适合该公式)。其中 pH=12 制备的样品与文献报道的值相比偏大,这可能是由于样品晶粒尺寸较大和存在表面缺陷造成的。因此,对于太阳能的利用而言,pH=7 和 9 时合成的 BiVO₄ 微米管比 pH=12 时合成的柱状颗粒更能有效吸收入射光的能量。

图6为可见光照射下不同光催化剂样品对罗丹

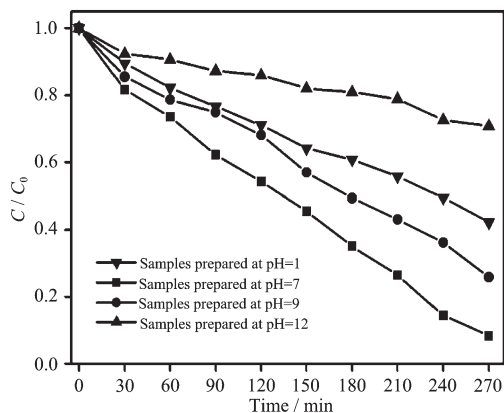


图6 不同 pH 值条件下制备 BiVO₄ 的可见光催化性能
Fig.6 Photocatalytic activity of BiVO₄ samples prepared under various pH values

明 B 脱色率的曲线。从图中可以看出, pH=1 时制备的样品在可见光照射下对罗丹明 B 的降解速度较慢, 270 min 后降解率只有 58%, 这可能与样品中含有大量 Bi₂O₂CO₃ 而降低了 BiVO₄ 的相对含量有关; 对于 pH=12 时制备的样品, 其对罗丹明 B 的降解能力进一步下降, 经可见光照射 4.5 h 后, 罗丹明 B 的脱色率只有 30% 左右, 说明该针柱状单斜结构的 BiVO₄ 可见光催化活性较低, 这可能源于其较大的晶粒尺寸和大量的表面缺陷。当加入具有管状结构的 BiVO₄ 光催化剂后, 罗丹明 B 溶液的脱色率随时间的延长而明显增大, 其中 pH=7 时合成的纺锤形 BiVO₄ 微米管的脱色速率和降解效果最佳, 光照时间达到 4.5 h 时, 罗丹明 B 溶液的颜色几乎变为无色, 脱色率达到 93%, 罗丹明 B 大部分降解, 表明 BiVO₄ 纺锤形微米管对罗丹明 B 有显著的光催化降解作用, 这可能与纺锤形 BiVO₄ 微米管的良好结晶性能有关。虽然 pH=9 时制备的 BiVO₄ 也具有管状结构, 但由 XRD 结果可知其结晶性能比纺锤形 BiVO₄ 微米管差, 从而影响了其光催化活性。

3 结 论

采用低温离子熔盐法制备出了纺锤形单斜相 BiVO₄ 微米管。该微米管长 10~15 μm, 直径为 1.5 μm 左右, 管壁厚为 200 nm 左右, 两端成锯齿状, 并在可见光照射下对罗丹明 B 表现出优良的光降解活性。同时, 发现在反应过程中调节 pH 值可对产物形貌进行有效调控, 并成功制备了柱状、纺锤状微米管、柱状微米管和针柱状 BiVO₄ 颗粒。由于以氯化胆碱和尿素组成的低温熔盐体系具有溶解性好、无毒、可降解、容易制备、原料廉价等优点, 因此 BiVO₄ 微米管在低温离子熔盐体系中的成功制备为合成新型氧化物功能材料开辟了一条崭新的绿色途径。

参考文献:

- [1] Zhang C, Zhu Y F. *Chem. Mater.*, **2005**, *17*:3537-3545
- [2] XIAO Guang-Can(肖光参), LI Dan-Zhen(李旦振), FU Xian-Zhi(付贤智), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, *20*:195-198
- [3] Kudo A, Kato H, Nakagawa S. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 571-575
- [4] GE Lei(戈 磊), ZHANG Xian-Hua(张宪华). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, *3*:453-456
- [5] LIU Jing-Bing(刘晶冰), WANG Hao(汪 浩), ZHANG Hui-

- Ming(张慧明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, *7*:1300-1302
- [6] Bierlein J D, Sleight A W. *Solid State Commun.*, **1975**, *16*: 69-70
- [7] Kudo A K, Omori H K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*:11459-11460
- [8] Shantha K, Subbanna G N, Varma K B R. *J. Solid-State Chem.*, **1999**, *142*:41-47
- [9] LIU Jing-Bing(刘晶冰), ZHANG Hui-Ming(张慧明), WANG Hao(汪浩), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, *5*:777-780
- [10] TAN Jing(谭静), HUANG Wei-Gang(黄维刚), TU Ming-Jing(涂铭旌). *J. Func. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2007**, *38*: 272-274
- [11] Zhang L, Chen D R, Jiao X L. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*: 2668-2671
- [12] Zhou L, Wang W Z, Zhang L S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*:13659-13663
- [13] Zhang H M, Liu J B, Wang H. *J. Nanopart. Res.*, **2008**, *10*: 767-771
- [14] Ren Lu, Jin Lei, Wang J B, et al. *Nanotechnology*, **2009**, *20*: 115603-115606
- [15] Zhu Y J, Wang W W, Qi R J, et al. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2004**, *43*:1410-1014
- [16] Andrew P A, Glen C, David L D, et al. *Chem. Commun.*, **2003**:70-71
- [17] Andrew P A, David B, Glen C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*:9142-9147
- [18] Mara C G, Mara L F, Mateo C R, et al. *Langmuir*, **2009**, *10*,5509-5515
- [19] Liu Y Q, Gao L, Guo J K. *J. Colloid Interface Sci.*, **2000**, *227*:164-168
- [20] Jiang H, Masayuki N, Koichi K. *J. Alloys. Compd.*, **2009**, *479*:821-827