

一种新的低温固相法选择性制备单斜相钒酸铋

肖强华¹ 朱 毅¹ 郭 佳² 王 姣¹ 张渊明^{*,1}

(¹暨南大学化学系,²暨南大学生态学系,广州 510632)

摘要: 以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4VO_3 为原料,采用一种新的低温固相法,通过控制研磨时间选择性制备高质量的单斜相 BiVO_4 。并采用 X-射线粉末衍射(XRD),扫描电子显微镜(SEM),傅立叶红外光谱(FTIR)和紫外-可见漫反射吸收光谱(DRS)技术对产物进行分析表征。同时,实验结果表明研磨时间、干燥时间和水含量对单斜相 BiVO_4 的形成有很重要的作用。该方法具有合成温度较低,能耗较少,工艺简单,操作简便,环境友好等优点。最后,对低温固相法的机理进行了初步的探讨。

关键词: 钒酸铋; 低温固相反应; 选择性制备

中图分类号: O614.51+1; O614.53+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)01-0019-06

A New Low-Temperature Solid-State Reaction for Selectively Preparation of Monoclinic BiVO_4

XIAO Qiang-Hua¹ ZHU Yi¹ GUO Jia² WANG Jiao¹ ZHANG Yuan-Ming^{*,1}

(¹Department of Chemistry, ²Department of Ecology, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Highly crystalline BiVO_4 were prepared through a new low-temperature solid-state reaction (LSSR) by using $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and NH_4VO_3 as raw source and monoclinic BiVO_4 can be selectively prepared via such a reaction by controlling rubbing time. The as-prepared BiVO_4 particles were characterized by XRD, SEM, FTIR and DRS. Meanwhile, controlled experiments show that rubbing time, drying time and water content play important roles in the formation of monoclinic BiVO_4 . In addition, this method has advantages such as relatively low synthesis temperature, low power consumption, simple operation and environment friendly. Finally, the mechanism of LSSR has been primarily discussed.

Key words: BiVO_4 ; low-temperature solid-state reaction; selectively prepared

0 引 言

近年来,钒酸铋(BiVO_4)作为一种新型的可见光催化剂而越来越受到人们的关注^[1],它在可见光下催化分解水和有机污染物的特性引起了人们极大的兴趣^[2-5]。 BiVO_4 的可见光光催化性能主要依赖于其晶相结构^[6]。目前文献报道的 BiVO_4 主要有 3 种晶相,即四方锆石相(z-t)、单斜白钨矿相(s-m)和四方

白钨矿相(s-t)^[7]。不同结构的 BiVO_4 具有不完全相同的性质,其中单斜相 BiVO_4 由于带隙较窄,比相应的四方相具有更高的可见光催化活性^[8]。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^[9]。迄今为止, BiVO_4 的制备方法主要有固相法^[7,9-10]、溶胶-凝胶法^[11]、化学共沉淀法^[12]、水热法^[13-15]、金属有机化合物热分解法^[18]、液相沉淀法^[6,8,16]

收稿日期:2010-07-05。收修改稿日期:2010-08-26。

国家自然科学基金资助项目(No.20676050)。

*通讯联系人。E-mail: tzhangym@jnu.edu.cn

和微乳液法^[17]等。然而,这些制备方法均存在一些缺陷:或者需要使用复杂或昂贵的原材料,或者需要高温或高压,或者需要使用酸碱溶液或有机试剂。因此探索一种简便有效、成本低廉、环境友好的制备方法具有很重要的意义。比较而言,固相法是一种简便、常用的制备方法,但其反应温度高,能耗大。因此发展温和的固相制备方法,对 BiVO_4 材料的性质和应用研究具有一定意义。但是,至今尚未有在低温条件下采用固相法制备 BiVO_4 的报道。

本工作研究在低温条件下采用固相法制备 BiVO_4 。与固相法^[10]合成的 BiVO_4 相比较。该方法合成温度低、产物颗粒尺寸较小且均匀。更重要的是,低温固相法通过控制研磨时间可以选择性制备单斜相 BiVO_4 。我们同时研究了反应条件对 BiVO_4 形成的影响并初步探讨了低温合成的机理。本工作研究的目的希望能在温和、简便、环境友好的条件下制备高质量单斜相 BiVO_4 , 从而为大规模工业化生产提供实验依据。

1 实验部分

1.1 低温固相法制备钒酸铋样品

实验中所用的化学试剂均为分析纯。将 5.0 mmol (2.45 g) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 5.0 mmol (0.58 g) NH_4VO_3 混合均匀后在玛瑙研钵中充分研磨直至形成红褐色浆状液。停止研磨后,将红褐色浆状液转移至氧化铝坩埚,然后放置于烘箱中在 120 °C 下烘 12 h。待反应结束后,从坩埚中取出产物,用蒸馏水、无水乙醇各洗 3 次,离心分离后所得产物在真空中 60 °C 干燥 4 h 即得到钒酸铋样品。

作为对比,按相同量将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 NH_4VO_3 混合均匀直至白色粉末全部变成橙黄色,在 120 °C 下干燥 24 h 以除去吸附的水和反应生成的部分结晶水。最后,在马弗炉中 700 °C 煅烧 8 h 即得到产物^[10]。

1.2 测试表征

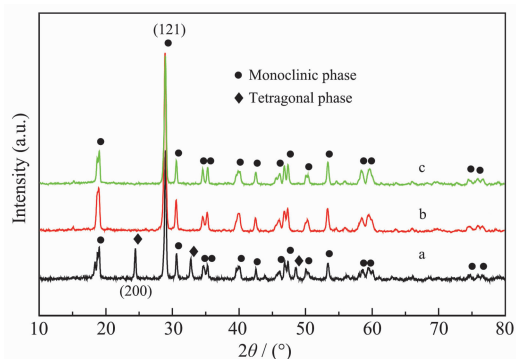
采用 X 射线衍射仪(布莱格科技北京有限公司 MSAL XD-2 型 X 射线衍射仪, Cu 靶 $K\alpha$ 线辐射, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$, 射线管电压 36 kV, 电源电流 20 mA, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$)、红外光谱(德国布鲁克公司 EQUINOX 55 型傅立叶变换红外光谱仪)、紫外-可见漫反射吸收光谱(日本岛津公司 Shimadzu UV-2550 紫外-可见分光光度计)、扫描电镜(日本日电公司 JEOL JSM-T 300 扫描电子显微镜)等手段对钒

酸铋样品进行表征。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1(a 和 b)是低温固相法合成样品的 XRD 图。作为对比,用固相法合成了单斜相 BiVO_4 (图 1c)样品。根据单斜相(PDF-2 No.14-0688)与四方相标准数据(PDF-2 No.14-0133)的比较可知:在 XRD 图中,四方相与单斜相之间的主要差别在于是否存在 (200) 晶面($2\theta = 24.55^\circ$)与 (121) 晶面($2\theta = 28.95^\circ$)。分析图 1(a 和 b)所显示的 XRD 结果可知,研磨时间为 15 min 时,产物为单斜相和四方相的混合相,其中单斜相较多。而研磨时间为 30 min 时,产物全为单斜相。从它们的衍射峰尖而窄可以看出,所得 BiVO_4 结晶性良好。由上述分析结果可知:低温固相法可通过控制研磨时间,选择性制备混合相(单斜相、四方相)和单斜相 BiVO_4 。



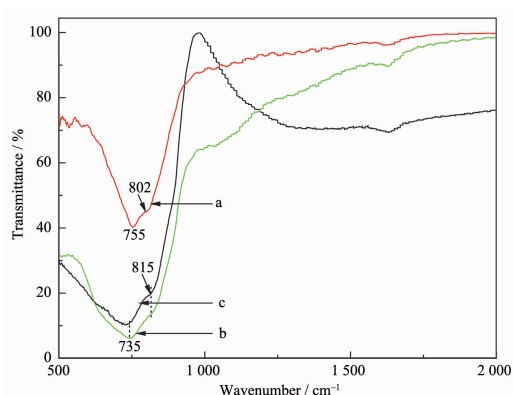
a: Rubbing 15 min by LSSR; b: Rubbing 30 min by LSSR; c: SSR; LSSR: low-temperature solid-state reaction, SSR: solid-state reaction

图 1 BiVO_4 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of BiVO_4 samples

2.2 FTIR 光谱

图 2 是所制备 BiVO_4 样品的红外谱图。图 2a 为低温固相法下研磨 15 min 制备的混合相 BiVO_4 样品的红外谱图,其在 755 cm^{-1} 处有一个宽而强的峰应为 VO_4^{3-} 的振动吸收峰,同时在 802 cm^{-1} 处有一个肩峰应为 V-O 的振动吸收峰^[10];图 2b 为低温固相法下研磨 30 min 制备的单斜相 BiVO_4 样品的红外谱图,一个更强的 VO_4^{3-} 振动吸收峰蓝移至 735 cm^{-1} ,而 V-O 振动吸收峰则红移到 815 cm^{-1} 。这种吸收峰的差异可能是由于 BiVO_4 的晶体结构从四方相到单斜相的转化而引起的^[9]。这也与上述 XRD 结果一致。

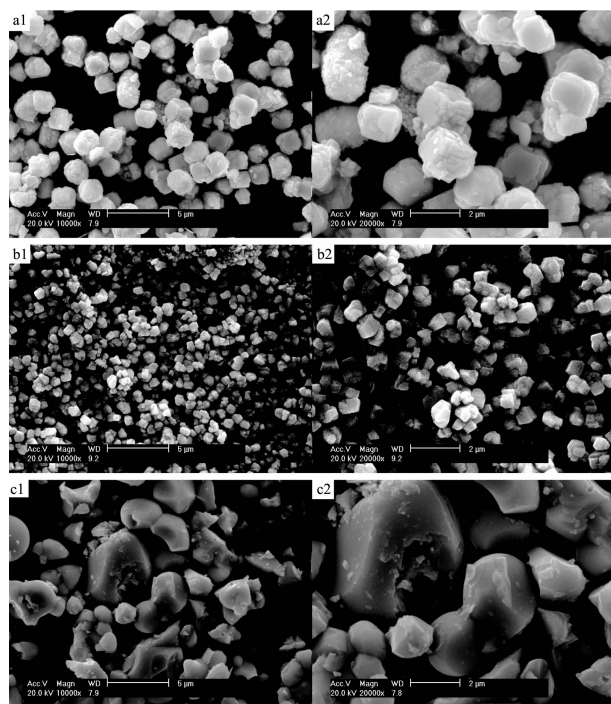


a: Rubbing 15 min by LSSR; b: Rubbing 30 min by LSSR; c: SSR

图 2 BiVO₄ 样品的 FTIR 图Fig.2 FTIR spectra of the BiVO₄ samples

2.3 BiVO₄ 颗粒的形貌

图 3 显示的是所制备 BiVO₄ 颗粒的扫描电子显微镜(SEM)图像。图 3a1、a2 为研磨 15 min 低温固相法制备的混合相 BiVO₄ 颗粒的扫描电镜图,其样品表面较粗糙,颗粒大小较均匀,尺寸范围约为 0.9~1.6 μm。图 3b1、b2 为研磨 30 min 低温固相法制备的单斜相 BiVO₄ 颗粒的扫描电镜图,颗粒大小较均匀,尺寸范围约为 0.5~0.8 μm。图 3c1、c2 为固相法制备的 BiVO₄ 颗粒的扫描电镜图,颗粒形状没有规则、大小不一,少许颗粒烧结在一起,尺寸范围



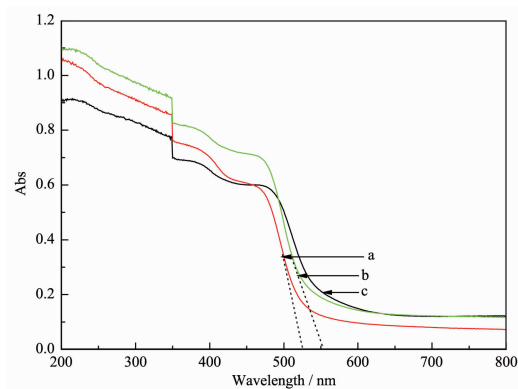
a: Rubbing 15 min by LSSR; b: Rubbing 30 min by LSSR; c: SSR

图 3 BiVO₄ 样品的 SEM 图Fig.3 Typical SEM images of BiVO₄ samples

约为 1.4~5 μm。其原因可能是由于一方面高温煅烧,分子扩散速率快,晶核迅速生长,造成颗粒较大;而另一方面在高温下颗粒容易发生烧结,从而使颗粒增大。与高温煅烧相比,低温固相法研磨其分子扩散速率慢,晶核不能迅速生长,从而使合成的 BiVO₄ 颗粒尺寸更小。

2.4 紫外-可见漫反射吸收光谱(DRS)

图 4 是所制备 BiVO₄ 颗粒的紫外-可见漫反射吸收光谱图。从 DRS 光谱图分析,所制备的 BiVO₄ 颗粒均显示较好的可见光吸收,在可见区有明显的特征吸收峰。混合相 BiVO₄ 颗粒的吸收边(图 4a)为 524 nm,比四方相 430 nm 的吸收边^[6]有近 94 nm 的红移。根据公式 $E=1240/\lambda$ eV 计算,混合相 BiVO₄ 带隙约为 2.37 eV,比四方相(2.88 eV)的带隙窄。而单斜相 BiVO₄ 颗粒的吸收边(图 4b)则红移到 550 nm,其带隙(2.26 eV)也变得更窄。带隙变窄可见光响应更好,同时也更有利于吸收可见光。显然,钒酸铋颗粒的晶体结构从四方晶相、混合晶相到单斜晶相其吸收边发生了明显的红移,带隙显著变窄。



a: Rubbing 15 min by LSSR; b: Rubbing 30 min by LSSR; c: SSR

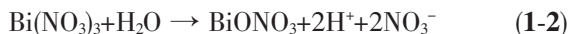
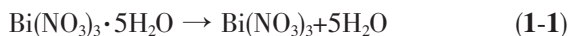
图 4 BiVO₄ 样品的 DRS 图Fig.4 UV-Vis diffuse reflectance absorption spectra (DRS) of BiVO₄ samples

四方相 BiVO₄ 位于 430 nm 的吸收边归因于其从 O2p 价带顶到 V3d 导带底^[6]的电子跃迁,而单斜相 BiVO₄ 的价带顶是由 O2p(64%)与 Bi6s(18%)组成,即其价带是由 Bi6s 与 O2p 共同组成的(Bi6s-O2p)杂化轨道,价带顶存在 Bi6s 使价带能级更低,因此价带顶与导带底之间的禁带宽度变窄^[20](即带隙变窄),在 DRS 中显示出来就是吸收边红移。这种控制价带顶导致吸收边红移的现象为发展新型可见光催化剂提供了有价值的信息。

3 单斜相 BiVO_4 形成的影响因素及机理

3.1 BiVO_4 的形成过程

在实验过程中,将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 NH_4VO_3 两种反应物混合均匀并充分研磨后,得到的前驱物是红褐色浆状液。由此推测,其反应过程可能与液相法合成 BiVO_4 的过程类似,即实验所用原料可能是在反应过程中逐渐失去结晶水并发生水解反应。基于该合成路线并结合文献报道的液相合成法中 BiVO_4 的形成过程^[21],低温固相法合成 BiVO_4 的过程,可能是 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 先逐渐失去结晶水并发生水解反应生成 BiONO_3 , 然后 BiO^+ 与 VO_3^- 反应生成 BiVO_4 。用化学反应方程式表示如下:



尽管已有大量文献报道了 BiVO_4 的形成过程,但由于 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 的水解产物 (BiONO_3) 很难检测,因此至今没有文献用实验证实 BiONO_3 中间物的存在从而进一步证实整个反应的过程。为了证实 BiONO_3 的存在,我们用 NaCl 代替 NH_4VO_3 与 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 研磨进行类似反应,同时对其产物进行 XRD 表征。分析 XRD (图 5) 结果并与标准卡 (PDF-2 No.73-2060) 比对,可知产物确实为 BiOCl 。由此可佐证 BiVO_4 的形成过程是 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 先水解生成

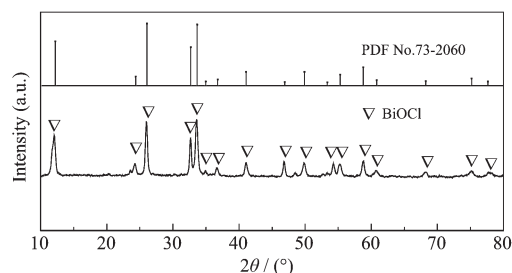


图 5 用 NaCl 与 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 研磨获得 BiOCl 产物的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of BiOCl derived by reaction of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ with NaCl

BiO^+ , 再与 VO_3^- 反应生成 BiVO_4 。

3.2 合成温度低的原因

研磨在低温固相法制备单斜相 BiVO_4 中起了很重要的作用。这可能是由于一方面研磨有利于脱去结晶水,而另一方面研磨加快了分子扩散,从而加快了水解反应速率。为了验证研磨的作用,我们考察了研磨时间与干燥温度的关系。如表 1 所示:研磨时间为 5 min 时,即使在 200 °C 下干燥也不能获得单斜相 BiVO_4 ; 而当研磨时间为 30, 40 和 50 min 时,合成单斜相 BiVO_4 的温度分别为 120, 100 和 90 °C。可见,随着研磨时间的增加,单斜相 BiVO_4 的合成温度有下降的趋势。由此,我们可以初步推断,研磨的作用是实验能在低温条件下制备单斜相 BiVO_4 的重要原因。

表 1 研磨时间与干燥温度的关系

Table 1 Relationship between rubbing time and dried temperature

Rubbing time / min	5	10	25	30	40	50
Temperature / °C	200	200	120	120	100	90
Crystal forms	Monoclinic+ tetragonal	Monoclinic+ tetragonal	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic

3.3 研磨时间的影响

为了考察研磨时间对 BiVO_4 晶相的影响,我们采用低温固相法在不同研磨时间下合成 BiVO_4 。分析其 XRD (图 6) 结果可知,较短的研磨时间 (≤ 20 min),产物是混合相 BiVO_4 ; 而当研磨时间增加到 25 min 时,四方相衍射峰消失,产物全是单斜相

BiVO_4 。根据公式 $V_{\text{Mono}} = I_{\text{Mono}(121)} / (I_{\text{Mono}(121)} + I_{\text{Tetra}(200)})$ 可以计算出单斜相 BiVO_4 的百分含量,其中 V_{Mono} 代表的是单斜相 BiVO_4 的百分含量, $I_{\text{Mono}(121)}$ 代表的是单斜相 BiVO_4 (121) 峰的强度, $I_{\text{Tetra}(200)}$ 代表的是四方相 BiVO_4 (200) 峰的强度。研磨时间与单斜相 BiVO_4 含量之间的关系如表 2 所示。随着研磨时间的增加,单斜相

表 2 低温固相法在不同研磨时间下制备的产物中单斜相 BiVO_4 的百分含量

Table 2 *m*- BiVO_4 percentages in the products prepared with different rubbing times by LSSR

Rubbing time / min	5	10	15	20	25	30
<i>m</i> - BiVO_4 percentage / %	70.5	76.4	79.1	89.8	100	100

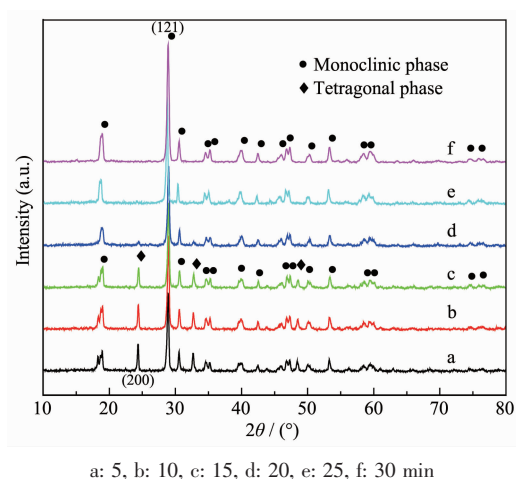


图 6 不同研磨时间低温固相法合成 BiVO_4 样品的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of the BiVO_4 were synthesized with different rubbing times by LSSR

含量也逐渐增加,直至达到 100%。由此可知,当研磨时间逐渐增加时,产物由四方相向单斜相转化的趋势也逐渐增强,而当研磨时间增加至 25 min 时,所得产物才为纯单斜相。这也意味着可通过控制研磨时间来合成不同晶相的 BiVO_4 。

3.4 干燥时间的影响

为了考察干燥时间的影响,我们设计了在研磨时间(30 min)和干燥温度(120 °C)相同的条件下控制干燥时间的实验。图 7a 是研磨 30 min 所得初始物的 XRD 图,由其衍射峰宽而强度弱可知晶体结晶性差。图 7(b~g)显示的是采用不同干燥时间所制备样品的 XRD 图。分析 XRD 结果可知,较短的干燥时间(≤ 6 h),产物是四方相较多而单斜相较少。随着干燥时间的增加,晶体结晶性逐渐变好。当干燥时间为 7 h 时,单斜相衍射峰显著增加,产物是单斜相较多而四方相较少;当干燥时间增加到 8 h 时,四方相衍射峰消失,产物是纯单斜相。由此可知,在单斜相 BiVO_4 的形成过程中,开始生成的是四方锆石相 BiVO_4 (3-1)和单斜相 BiVO_4 (3-2),随着干燥时间的

增加,四方锆石相 BiVO_4 逐渐转化为单斜相 BiVO_4 (4),最终得到的产物是纯单斜相 BiVO_4 。

根据以上分析结果,单斜相 BiVO_4 的形成过程应将(2)反应式分成如下不同的反应过程:

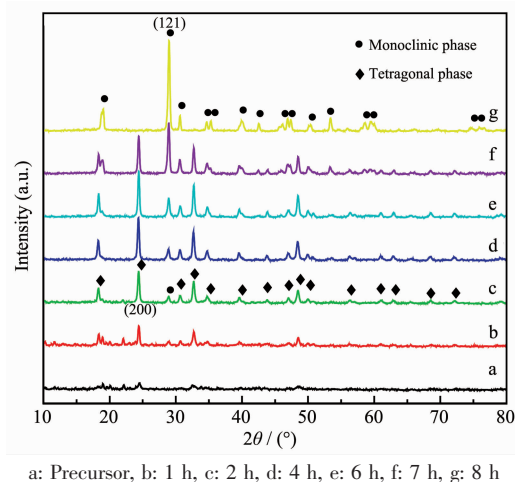
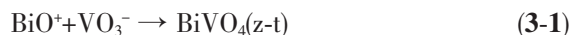


图 7 反应初始物(a)和 120 °C 下不同干燥时间低温固相法合成 BiVO_4 的 XRD 图

Fig.7 XRD patterns of precursor (a) and BiVO_4 synthesized by LSSR with drying temperature at 120 °C and different drying times

3.5 研磨过程中水的影响

为了更详细地了解单斜相 BiVO_4 的形成机理,实验进一步考察了研磨过程中水的影响。我们将加入不同水量低温固相法合成的 BiVO_4 进行比较如表 3 所示:不加水干磨获得的产物是混合相 BiVO_4 ;而当加入 0.5、1、5 mL 水湿磨时,产物却是单斜相 BiVO_4 。这可能是水加快了 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 水解反应的速率,从而影响了 BiO^+ 的浓度。同时已有文献^[6]报道, BiO^+ 的浓度是影响单斜相 BiVO_4 形成的重要因素。因此, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 的水解速率是影响单斜相 BiVO_4 形成的重要因素。

表 3 在低温固相法下加入不同 H_2O 量合成 BiVO_4 的晶相

Table 3 Crystal forms of BiVO_4 synthesized by LSSR with different amounts of H_2O

Amount of H_2O / mL	0	0.5	1	5
Crystal forms	Monoclinic+tetragonal	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic

Rubbing time: 15 min, temperature and time: 120 °C, 12 h.

4 结 论

采用低温固相法可以通过控制研磨时间在温

和的条件下选择性制备出混合相和单斜相结构的 BiVO_4 。研磨时间、干燥时间、水含量对产物品相结构有很重要的影响,本实验条件下,较长的研磨及

干燥时间、水的存在均有利于制备高质量的单斜相 BiVO_4 ; 同时初步研究发现合成温度低的重要原因是研磨的作用。该机理的进一步研究目前正在进行中。

由于 BiVO_4 结构复杂, 在制备过程中, 许多因素都会影响到产物晶相的结构以及晶体的生长。因此, 我们还应该从晶体结构和结晶学原理出发, 对该反应的机理进行更深入的研究。

参考文献:

- [1] Wood P, Glasser F P. *Ceram. Int.*, **2004**, **30**(6):875-882
- [2] Ge L. *Mater. Lett.*, **2008**, **62**(6/7): 926-928
- [3] Zhou L, Wang W Z, Xu H L. *Cryst. Growth Des.*, **2008**, **8**(2): 728-733
- [4] Tucks A, Beck H P. *Dyes and Pigments*, **2007**, **72**(2):163-177
- [5] Kohtani S, Koshiko M, Kudo A, et al. *Appl. Catal. B*, **2003**, **46**(3):573-586
- [6] Kudo A, Omori K, Kato H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**(49): 11459-11467
- [7] Ae R L, Sung H C, Min S J. *J. Phys.-Condens. Matter*, **1995**, **7**(37):7309-7323
- [8] Tokunaga S, Kato H, Kudo A. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**(12): 4624-4628
- [9] Yu J Q, Zhang Y, Kudo A. *J. Solid State Chem.*, **2009**, **182**(2):223-228
- [10] Gotic M, Music S, Ivanda M, et al. *J. Mol. Struct.*, **2005**, **744-747**:535-540
- [11] Bhattacharya A K, Mallick K K, Hartridge A. *Mater. Lett.*, **1997**, **30**(1):7-13
- [12] Long M C, Cai W M, Kisch H. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(2):548-554
- [13] Yang T, Xia D G, Chen G, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2009**, **114**(1):69-72
- [14] Li H B, Liu G C, Duan X C. *Mater. Chem. Phys.*, **2009**, **115**(1):9-13
- [15] ZHANG Ai-Ping(张爱平), ZHANG Jin-Zhi(张进治). *Acta Phys. Sin.(Wuli Xuebao)*, **2009**, **58**(4):2336-2344
- [16] GAO Shan-Min(高善民), QIAO Qing-An(乔青安), ZHAO Pei-Pei(赵培培), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(7):1153-1158
- [17] GE Lei(戈磊), ZHANG Xian-Hua(张宪华). *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2009**, **24**(3):453-456
- [18] Galembeck A, Alves O L. *J. Mater. Sci.*, **2002**, **37**(10):1923-1927
- [19] Ke D N, Peng T Y, Ma L, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**, **48**(11): 4685-4691
- [20] Oshikiri M, Boero M, Kido G, et al. *J. Chem. Phys.*, **2002**, **117**(15):7313-7318
- [21] Yin W Z, Wang W Z, Zhou L, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, **173**(1/2/3):194-199