

水热法制备不同形貌和结构的 BiVO_4 粉末*

张爱平[†] 张进治

(北方工业大学理学院, 北京 100144)

(2008 年 7 月 7 日收到, 2008 年 8 月 14 日收到修改稿)

采用水热合成法, 选择不同比例的起始原料、反应温度、反应时间、pH 值和表面活性剂, 制备出不同形貌和结构的 BiVO_4 粉末. 采用 X 射线衍射、透射电子显微镜、扫描电子显微镜、拉曼、傅里叶红外和紫外-可见吸收光谱技术对产物进行分析表征. 结果表明, 提高 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{V}}$ 或反应液 pH 值, 可得到纯的单斜晶系白钨矿型 BiVO_4 粉末. 水热温度和水热时间的不同则得到不同尺寸和内部结构的 BiVO_4 粉末. 另外, 不同表面活性剂的加入则主要影响 BiVO_4 的微观形貌.

关键词: BiVO_4 , 水热法, 光催化

PACC: 3220, 6160, 7830

1. 引言

自 1972 年 Fujishima 和 Honda^[1] 提出在 TiO_2 电极上光分解 H_2O 以来, 人们对半导体多相光催化反应方面的研究不断深入^[2-4]. 在去除各种环境介质中难降解的污染物方面, 半导体光催化表现出了强氧化性、污染物矿化完全、可直接利用太阳光等优点. 相关研究近年来取得了较大进展.

作为一种不含铅、铬等有毒元素的黄色颜料^[5], 钒酸铋 (BiVO_4) 已备受关注. 不仅如此, BiVO_4 的良好电性^[6] 和离子导电性^[7] 也拓展了其在技术上的应用. 同时, 它在可见光下能分解 H_2O 和有机污染物的特性也引起人们的极大兴趣^[8-10]. 迄今为止, BiVO_4 的制备方法主要有固相合成^[11]、超声化学合成^[8]、水相沉淀法^[12] 和金属有机化合物热分解法^[13] 等. 然而, 这些方法大都需要较高的反应温度、复杂的前处理或昂贵的原料, 且产品颗粒往往尺寸较大也不均匀. 水热合成作为一种制备无机材料的可控方法显示出极大的优势: 材料的尺寸和形貌可通过调节不同的水热条件控制; 一步处理的便捷性使得水热制备法既迅速又易于重复^[14-17]. 目前文献报道的 BiVO_4 主要有三种不同晶型, 分别为四方晶系白钨矿型、四方晶系硅酸铋型和单斜晶系变形白钨矿

型(褐钨铋矿型)^[12]. 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、结构与性质的关系具有重要意义.

本文利用水热合成法, 通过选择不同的反应原料比、反应温度、反应时间、pH 值和加入不同的表面活性剂, 制备出不同结构和形貌的 BiVO_4 粉末, 同时讨论了实验条件对制备结果的影响.

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

所用试剂 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NH_4VO_3 , 甲基橙, 聚乙烯醇 (PVA), 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), NaOH , HNO_3 均为分析纯试剂; 实验用水为二次蒸馏水. 产品组成表征在 XD-3 型 (普析通用公司生产) X-射线衍射仪上完成, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 扫描速度 $1.0^\circ/\text{min}$, 广角衍射测量范围 $10-65^\circ$, 测试在室温 (25°C) 下进行. 形貌和粒度的观测在 S-3500N 型 (Hitachi 公司生产) 扫描电子显微镜 (SEM) 和 H-7500 型 (Hitachi 公司生产) 透射电子显微镜 (TEM) 下进行. 紫外可见吸收光谱 (UV-Vis) 和紫外-可见漫反射光谱 (DRS) 的测量都在 TU-1901 型 (普析通用公司生产) 紫外-可见光谱仪上

* 北方工业大学科研基金 (批准号 20080501) 资助的课题.

[†] E-mail: kcutalex@126.com

进行漫反射谱测量时用 BaSO_4 做参比,同时根据 Kubelka-Munk 法^[18]进行反射和吸收的转换.样品的红外和拉曼检测分别在 Gx 型(Perkin-Elmer 公司生产)和 H13325 型(Renishaw 公司生产)光谱仪上进行.

2.2. 样品的制备

将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4VO_3 分别溶解在浓 HNO_3 溶液和 4 mol/l 的 NaOH 溶液中,然后在室温下将 NH_4VO_3 的 HNO_3 溶液加到 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的 NaOH 溶液中,先搅拌约 2 h 得澄清液,此过程可严格控制 V, Bi 的物质的量比,通过滴加 NaOH 和 HNO_3 溶液来调节 pH 值.然后将混合物加入到有聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热釜里进行静置加热,加热时控制不同的反应温度和反应时间.反应完毕后,将所得沉淀过滤、水洗三次,再用无水乙醇洗涤三次并在室温下真空干燥 10 h 得不同颜色的产品,然后进行分析表征和测试.

2.3. 染料的褪色实验

称取 0.1 g 制备产物加入到 100 ml, 10 mg/l 的甲基橙溶液中,隔光搅拌 15 min 以达吸附平衡,然后将其置于 500 W 的氙灯下进行光催化降解.灯的底部距液面约 10 cm,在实验过程中不断磁力搅拌,每隔一段时间取样一次,离心分离除去催化剂粉末后,取上层清液测试其紫外-可见吸收光谱.

3. 结果与讨论

3.1. 初始物的比例不同对产物结构和形貌的影响

图 1 是调节初始物比例为 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{V}} = 1/2, 1/1, 2/1$ 时 160℃ 下水热反应 10 h 所得粉末的 XRD 图. XRD 结果表明 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{V}} = 1/2$ 时得到的产物既有单斜晶系

白钨矿结构(JCPDS No. 14-0688)的 BiVO_4 ,也有四方晶系硅酸锆结构(JCPDS No. 14-0133)产物,同时还存在少许杂质成分(图 1 中 * 所示);当增加 Bi 的量为 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{V}} = 1/1$ 和 $2/1$ 时, XRD 结果显示制备出了纯的单斜 BiVO_4 粉末.这说明 V 的过量不利于得到组分单一的产物,而增加 Bi 的量则有利于制备较纯的单斜 BiVO_4 .

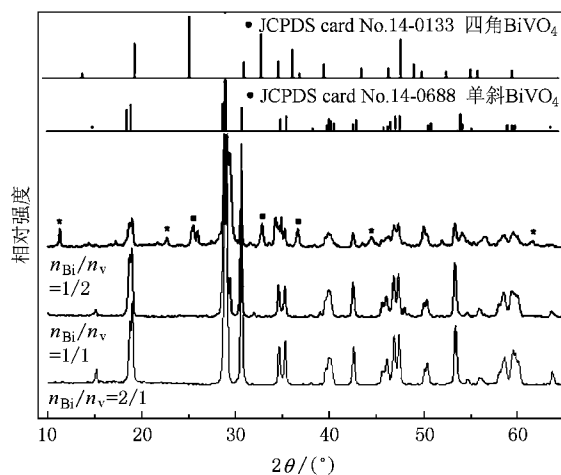


图 1 不同原料比制备的 BiVO_4 样品的 XRD 图

图 2 是上述三个产物的 SEM 测试结果.从照片上可以看出,不同原料比制备出的 BiVO_4 在形貌上有较大差异.当 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{V}} = 1/2$ 时,所得产物既有颗粒也有片状结构,且颗粒的尺寸大小不均;而当 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{V}} = 1/1$ 和 $2/1$ 时所得 BiVO_4 形貌较统一,均为多个 200 nm 左右的小颗粒团聚在一起形成 2—8 μm 的聚集体.

此法合成 BiVO_4 的化学反应可表示为^[19]



通常,将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶于浓 HNO_3 中以抑制 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 的水解.首先, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 与 H_2O 反应生成微

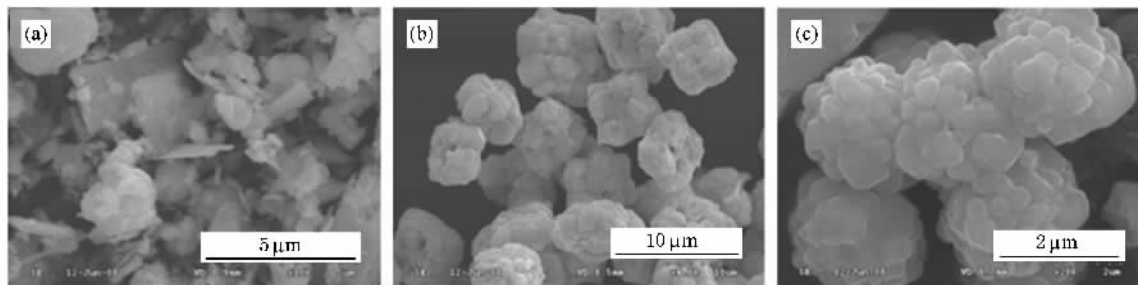


图 2 不同原料比制备的 BiVO_4 样品的 SEM 图 (a) $n_{\text{Bi}}/n_{\text{V}} = 1/2$ (b) $n_{\text{Bi}}/n_{\text{V}} = 1/1$ (c) $n_{\text{Bi}}/n_{\text{V}} = 2/1$

溶物 BiONO_3 , 然后 BiONO_3 再与 VO_3^- 反应生成黄色沉淀 BiVO_4 , 足量的 BiONO_3 与 VO_3^- 反应易得到热力学稳定的单斜产物^[9,19], 而 VO_3^- 的过量则易引起其他组分的生成. 由此可知, 混合液中 Bi 的量直接影响 BiONO_3 的生成, 进而决定了产物的组分. 因此, 后续实验均选择初始物 $n_{\text{Bi}}:n_{\text{V}}=1:1$ 来制备产物.

3.2. 不同水热温度对产物结构和形貌的影响

文献报道^[12]单斜和四角白钨矿型 BiVO_4 的晶型转变温度为 255°C , 本文选择了 255°C 以下共 100°C 的温度窗口, 来考察温度对产物的影响. 图 3 是在不同温度下进行水热合成所得产物的 XRD 图. 由图可知, 在 $140\text{--}240^\circ\text{C}$ 内制备的产物均为单斜晶系白钨矿结构. 而许多其他方法在该温度窗口内无法保证所得产物结构的单一性^[20]. 通过 Scherrer 公式^[9]可计算产物的平均粒径

$$d = k\lambda(\beta \cos\theta), \quad (3)$$

其中, d 为晶粒的平均粒径, k 为常数 (0.89), λ 为 X 射线波长 (0.154178 nm), θ 为布拉格角. 根据单斜晶系白钨矿结构 (1 2 1) 晶面 (图谱中最强峰的 θ 值, 即 $2\theta = 28.82^\circ$) 半峰宽计算 140, 160, 180, 200, 220,

240°C 下水热所得样品, 通过 Scherrer 公式计算得平均晶粒尺寸分别为 43, 44, 46, 47, 49 和 51 nm, 其尺寸依次呈递增趋势. 这与图 4 中 TEM 照片所示颗粒尺寸呈递增趋势的结果一致.

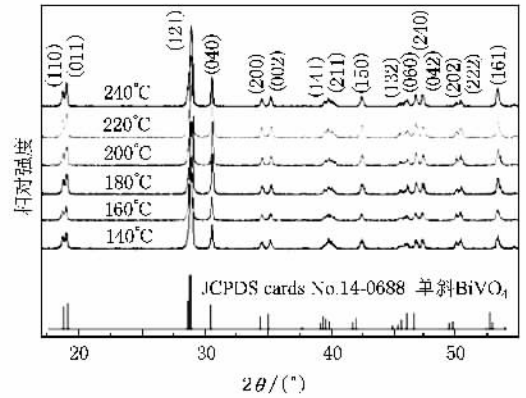


图 3 不同水热温度下所得 BiVO_4 样品的 XRD 图谱

由于实验所用方法是先将两种原料室温下混合搅拌约 30 min 再水热, 故粒子的尺寸主要受晶核的生长情况影响. 当水热温度较低时, 晶核生长的速度相对较慢, 体系达团聚平衡时形成的颗粒不大 (图 4 (a)). 随着水热温度的升高, 晶核的生长速度加快,

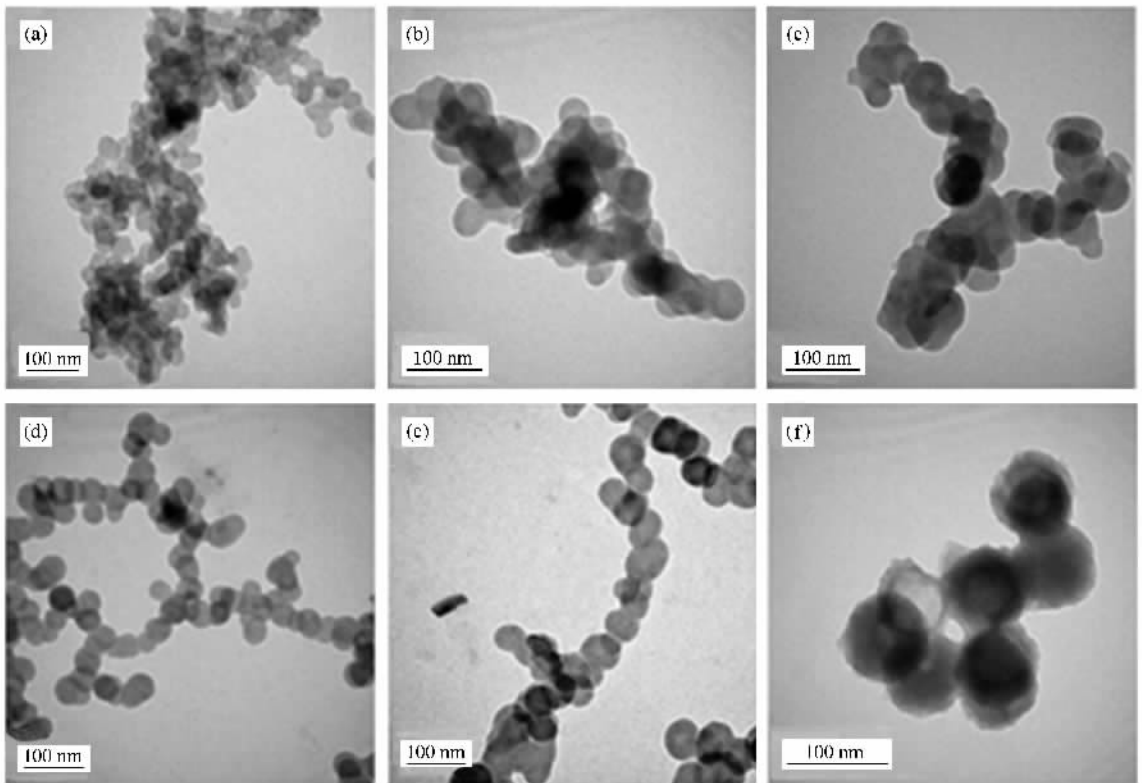


图 4 不同水热温度下制备的 BiVO_4 样品的 TEM 图 (a) $T=140^\circ\text{C}$ (b) $T=160^\circ\text{C}$ (c) $T=180^\circ\text{C}$ (d) $T=200^\circ\text{C}$ (e) $T=220^\circ\text{C}$ (f) $T=240^\circ\text{C}$

3.4. 不同 pH 值对产物结构、形貌和催化性能的影响

通过滴加稀 HNO_3 和 NaOH 溶液来考察初始母液的 pH 值对产物的影响. 图 6 是不同 pH 值下所得产物的 XRD 图. 在较低的 pH 值下 ($\text{pH} = 2.75$), 根据化学反应式 (1) 可知, 中间产物 BiONO_3 不易生成, 且 Bi 源初始物在加热过程中易发生分解, 致使此时产物多 Bi 源初始物分解后的产物 Bi_2O_3 (图 6 中用 * 标示). 随着 pH 值的升高, BiONO_3 的生成变得相对容易 (反应式 (1) 的化学平衡向右移动), BiVO_4 的生成也随之增加, 但由于反应式 (1) 中化学平衡的作用造成产物中既有四方晶系硅酸铋结构的 BiVO_4 , 也有单斜晶系白钨矿结构的组分.

单斜组分的百分比借助单斜 (1 2 1) 和四方 (2 0 0) 峰的相对强度计算得出, 计算式为

$$\eta_{\text{mono}} = \frac{I_{\text{mon}(121)}}{I_{\text{mon}(121)} + I_{\text{tet}(200)}}, \quad (5)$$

其中, η_{mono} , $I_{\text{mon}(121)}$ 和 $I_{\text{tet}(200)}$ 分别代表单斜相的百分比、单斜相 (1 2 1) 峰和四方相 (2 0 0) 峰的相对强度. 由 (5) 式可计算出, 当 $\text{pH} = 2.75, 4.72, 7.35, 9.45, 11.12$ 和 13.59 时, 单斜相 BiVO_4 在各产物中所占百分比分别为 0, 71.2%, 93.5%, 99.8%, 100.0% 和 100.0%. 由此可知, 当反应体系的 pH 值由酸性逐渐增加时, 产物由四方晶系向单斜晶系转化的趋势也增强, 直至体系 pH 呈碱性时, 所得产物才为纯的单

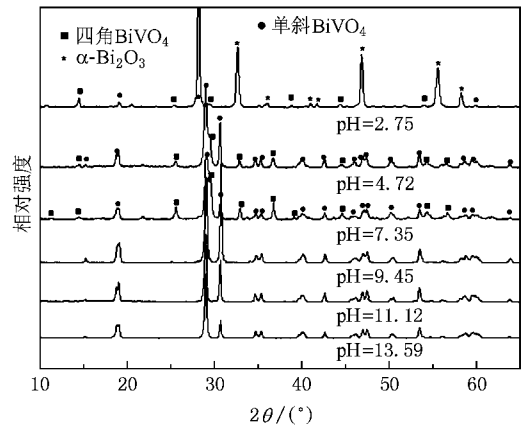


图 6 不同 pH 值下制备的 BiVO_4 样品的 XRD 图

斜组分. 这也预示着可通过调节母液的 pH 值选择合成不同晶型的 BiVO_4 粉末.

由于 Bi 源初始物 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) 的浓 HNO_3 溶液) 酸性极强, 与等物质的量的 NH_4VO_3 溶液混合后, 体系 pH 值依然低于 2.0, 此时大量的 H^+ 游离于溶液中, 会造成一定量的 Bi^{3+} 未能参加反应而游离于剩余的溶液中, 不但影响产率, 而且造成产品成分不均匀. pH 值对晶体的影响主要包括: pH 值会影响晶体的溶解度, 使体系中离子平衡发生改变; pH 值能改变杂质的活度, 使杂质活化或钝化; pH 值还能改变晶面的吸附能力以及晶体的生长速度. 所以选择某一合适的 pH 值, 使溶液中的杂质钝化, 使晶体表面

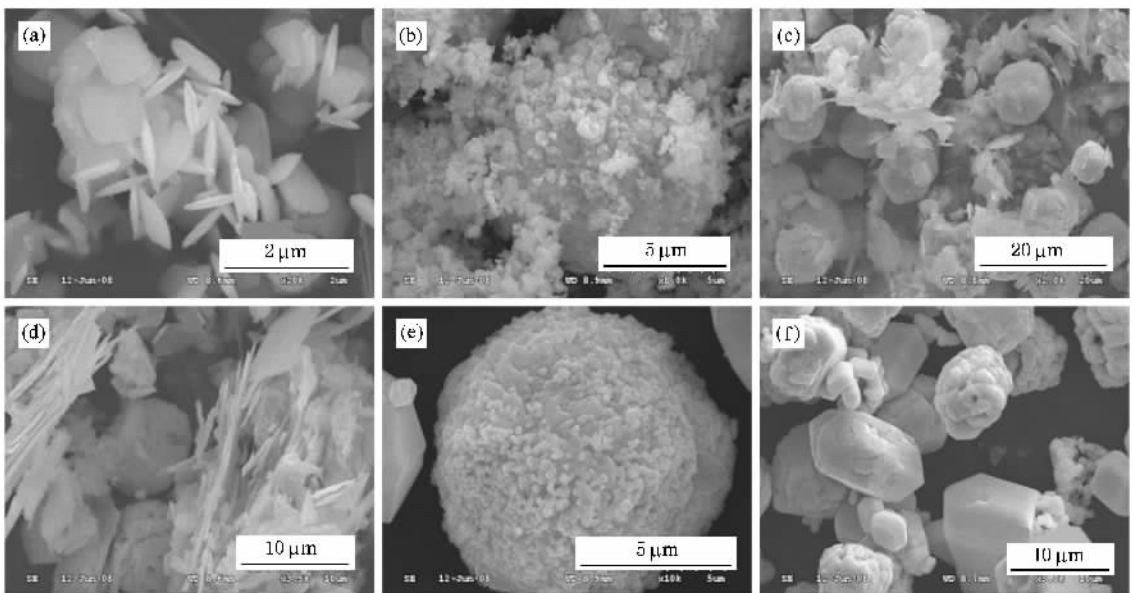


图 7 不同 pH 值下所得 BiVO_4 样品的 SEM 图 (a) $\text{pH} = 2.75$ (b) $\text{pH} = 4.72$ (c) $\text{pH} = 7.35$ (d) $\text{pH} = 9.45$ (e) $\text{pH} = 11.12$ (f) $\text{pH} = 13.59$

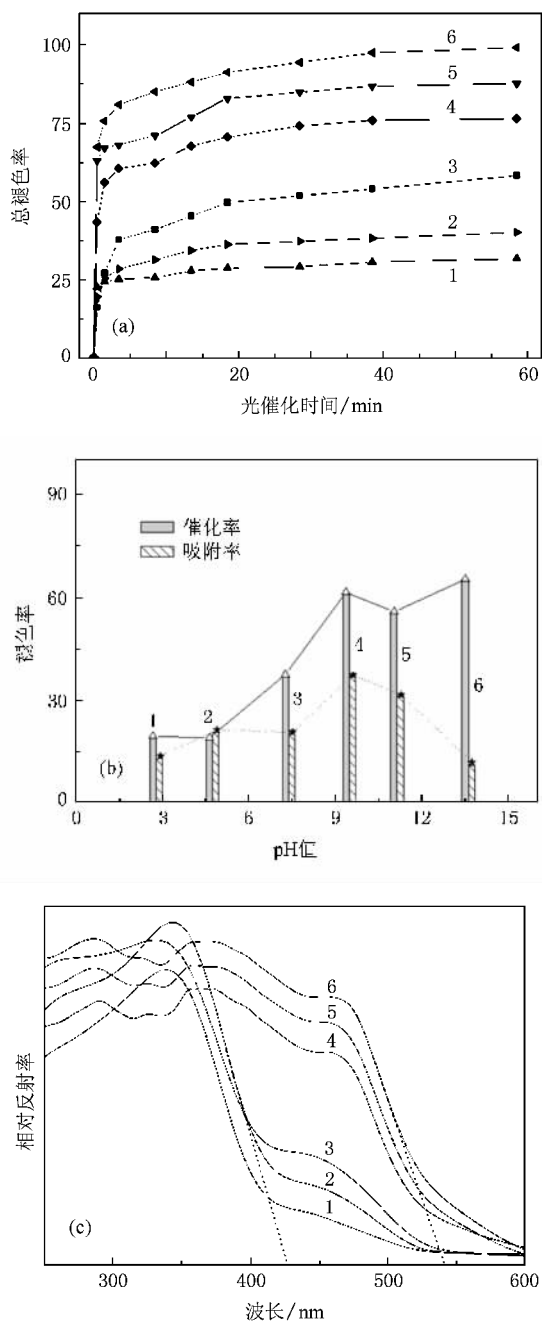


图 8 不同 pH 值下所得 BiVO_4 样品降解染料随时间的总褪色情况 (a) 各自总催化率和总吸附率对比 (b) 以及其紫外-可见漫反射光谱图 (c). 1 pH=2.75 2 pH=4.72 3 pH=7.35 4 pH=9.45 5 pH=11.12 6 pH=13.59

吸附杂质的能力降低,则形成的 BiVO_4 晶体将达到最佳的溶解度和最佳的晶体生长速度.实验结果表明,制备纯组分单斜 BiVO_4 的最佳 pH 值应在碱性区.图 7 为不同 pH 值下所得 BiVO_4 的 SEM 照片,图片显示母液的 pH 值对产物的形貌和尺寸都有较大的影响,这也说明了 BiVO_4 形成过程的复杂性.

所得产物对偶氮染料分子甲基橙在可见光光源氙灯辐照下的降解褪色情况如图 8(a) 所示;柱状图 8(b) 代表各 pH 值产物对等量染料的催化降解和吸附褪色情况.不同 pH 值下所得 BiVO_4 样品在 60 min 内降解染料的催化率、吸附率及其能带数据见表 2.图 8(c) 是不同 pH 值下制备的 BiVO_4 样品的 DRS 光谱.根据其吸收边可估算各产物的带隙.估算公式为

$$E_g = 1240/\lambda_g, \quad (6)$$

其中 E_g 和 λ_g 分别表示材料的带隙(单位: eV) 和其漫反射边延长线与横轴交点处的波长值(单位: nm).根据(6)式计算所得各产物的带隙列于表 2 中.所得数据与产物组成和四方晶系硅酸锆结构 BiVO_4 带隙(2.9 eV)及单斜晶系白钨矿结构 BiVO_4 带隙(2.4 eV)的数值大致相符.由图 8 和表 2 可知,产物对染料的褪色由降解和吸附两种作用决定,染料的催化降解主要受样品的内部结构(包括带隙和表面微观结构)控制;而产物的表面形貌、尺寸是影响染料吸附的主要原因.

表 2 不同 pH 值下所得 BiVO_4 样品 60 min 降解染料的催化率、吸附率及其能带 (E_g) 数据

pH	催化率	吸附率	能带 (E_g/eV)
2.75	19.30	1.31	2.92
4.72	18.90	20.90	2.83
7.35	37.40	20.20	2.75
9.45	61.50	37.30	2.29
11.12	55.80	31.40	2.40
13.59	65.30	11.20	2.51

3.5. 表面活性剂对产物形貌和染料褪色现象的影响

在水热法制备 BiVO_4 的过程中,表面活性剂的合理应用能够很好地控制产物的形貌^[22,23].本文选择加入相同剂量的表面活性剂 PVA、CTAB 和 PVP,在 160℃ 水热 10 h 来考察其对产物结构和形貌的影响.图 9 的 XRD 结果显示,表面活性剂的加入并未影响产物的结构,所得样品均为纯的单斜 BiVO_4 .通常认为,加入的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,或者通过其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^[24].由 BiVO_4 样品的 SEM 照片图 10 可看出,加入 PVA 可以制得尺寸较小(约 50—200 nm)的颗

粒 CTAB 的加入则导致较大颗粒(约 $3\ \mu\text{m}$)和花状团聚(团聚体尺寸约 $12\ \mu\text{m}$)的生成;不同的是,加入 PVP 时所得产物为尺寸约 $8\ \mu\text{m}$ 面包状扁平的分散大颗粒.

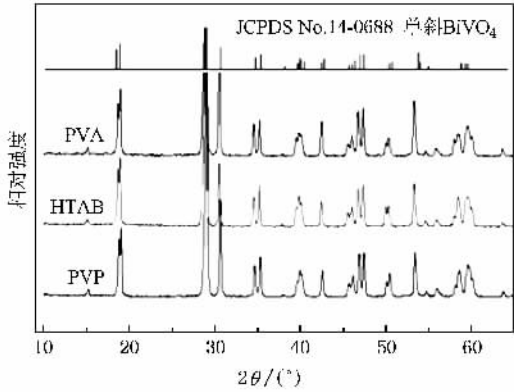


图 9 不同表面活性剂下制备的 BiVO_4 样品的 XRD 图

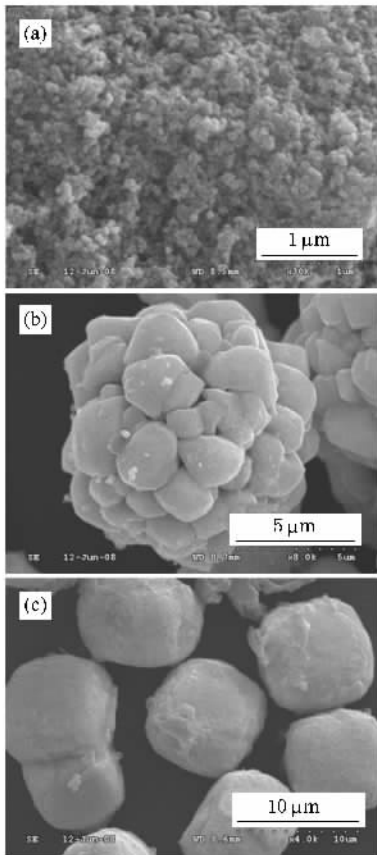


图 10 不同表面活性剂下制备的 BiVO_4 样品 SEM 图 (a) PVA, (b) HTAB (c) PVP

不同表面活性剂作用下制备的 BiVO_4 对染料的褪色情况如图 11 所示. 三个组分虽然结构相同,但

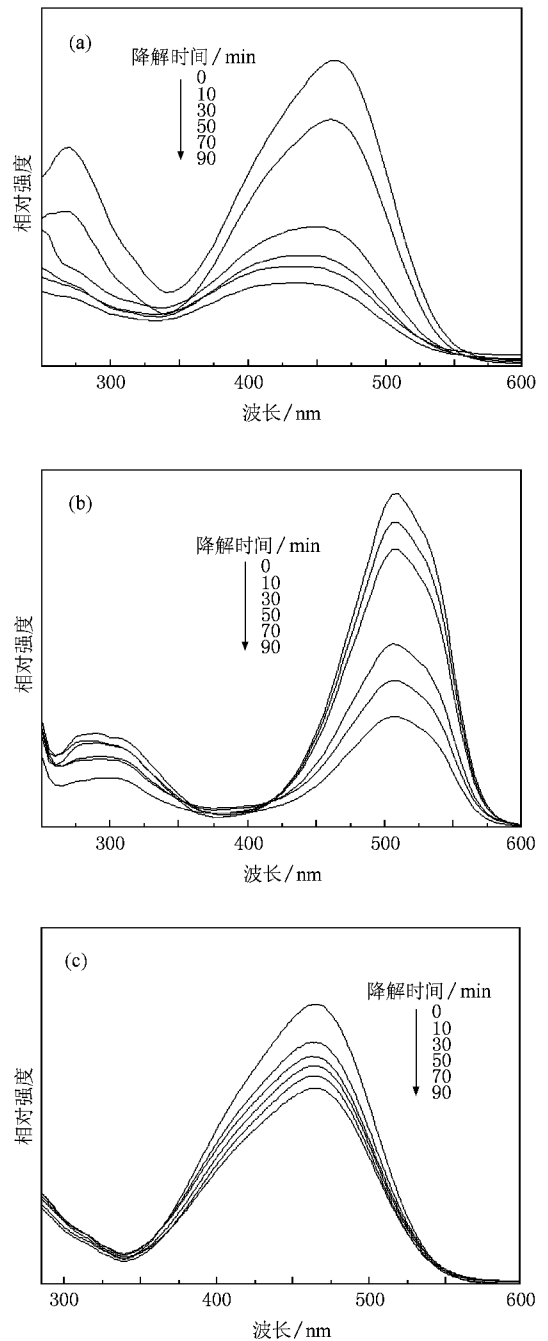


图 11 甲基橙在不同表面活性剂下制备的 BiVO_4 样品中光照褪色情况的紫外-可见吸收谱图.(a) PVA (b) HTAB (c) PVP

形貌的巨大差异预示其比表面积和表面微观结构的不同,致使其对染料分子的吸附和降解的差异,并最终导致对染料的不同褪色效果.颗粒尺寸最小,且分散性较好的样品(表面活性剂为 PVA)使染料的褪色现象最明显(图 11(a));而尺寸较大、表面较光滑的产物对染料的褪色效果较差(图 11(c)).另外,由于使用 CTAB 制备的 BiVO_4 加入甲基橙溶液后,混合

液呈弱酸性,故图 11(b)中溶液的最大吸收峰红移至 505 nm 处.

4. 结 论

通过控制水热反应条件,制备出不同结构和形貌的 BiVO_4 粉末.反应初始物比和 pH 值对产物的结构有重要影响,随 pH 值的增大或 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{V}}$ 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,而且产物的形貌也发生变化.不同的反应温度、反应时间和表面活性剂的加入都能不同程度的影响 BiVO_4 产物的形貌.利用表面活性剂或吸附在颗粒的表面使之发生取向生长,或与反应物离子发生配位作用而改变其生长机理的特性,可控制合成所需形貌的 BiVO_4 产物.由于制备 BiVO_4 过程中,许多条件因素都会影响产物的结构和形貌,进而影响到产物的性质,因此在制备过程中应根据需要选择不同的实验条件制备所需的目标产物.

- [1] Fujishima A ,Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [2] Zou Z G ,Ye J H ,Sayama K ,Arakawa H 2001 *Nature* **414** 625
- [3] Lee J S 2005 *Catal. Surv. Asia* **9** 217
- [4] Zhao Z Y ,Liu Q J ,Zhu Z Q ,Zhang J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3760 (in Chinese) [赵宗彦、柳清菊、朱忠其、张 瑾 2008 物理学报 **57** 3760]
- [5] Wood P ,Glasser F P 2004 *Ceram. Int.* **30** 875
- [6] Lu T ,Steele B C Y 1986 *Solid State Ion.* **21** 339
- [7] Harota K ,Komatsu G ,Yamashita M ,Takemura H ,Yamaguchi O 1992 *Mater. Res. Bull.* **27** 823
- [8] Zhou L ,Wang W Z ,Liu S W ,Zhang L S ,Xu H L ,Zhu W 2006 *J. Mole. Cata.* **252** 120
- [9] Yu J Q ,Kudo A 2006 *Adv. Funct. Mater.* **16** 2163
- [10] Tücks A ,Beck H P 2007 *Dyes Pigments* **72** 163
- [11] Lim A R ,Choh S H ,Jang M S 1995 *J. Phys.* **7** 7309
- [12] Kudo A ,Omori K ,Kato H 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 11459
- [13] Galembeck A ,Alves O L 2000 *Thin Solid Films* **365** 90
- [14] Liu J B ,Wang H ,Wang S ,Yan H 2003 *Mater. Sci. Engin. B* **104** 36
- [15] Gotic M ,Music S ,Ivanda M ,Šoufek M ,Popovic S 2005 *J. Mole. Struc.* **744—747** 535
- [16] Huang H ,Luo H J ,Yao X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1881 (in Chinese) [黄 晖、罗宏杰、姚 熹 2002 物理学报 **51** 1881]
- [17] Duan H ,Zheng Y F ,Zhang X G ,Sun Y F ,Dong Y Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1659 (in Chinese) [段 鹤、郑毓峰、张校刚、孙言飞、董有忠 2005 物理学报 **54** 1659]
- [18] Kubelka P ,Munk F 1931 *Tech. Z. Phys.* **12** 593
- [19] Zhou L ,Wang W Z ,Zhang L S ,Xu H L ,Zhu W 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 13659
- [20] Gao S M ,Qiao Q A ,Zhao P P ,Tao F R ,Zhang J ,Dai Y ,Huang B B 2007 *Chin. J. Inorg. Chem.* **23** 1153 (in Chinese) [高善民、乔青安、赵培培、陶芙蓉、张 江、戴 瑛、黄柏标 2007 无机化学学报 **23** 1153]
- [21] Frost R L ,Henry D A ,Weier M L ,Martens W 2006 *J. Raman Spectrosc.* **37** 722
- [22] Yu J Q ,Kudo A 2005 *Chem. Lett.* **34** 850
- [23] Zhou L ,Wang W Z ,Xu H L 2008 *Cryst. Growth Des.* **8** 728
- [24] Xiong Y J ,Xie Y ,Li Z Q ,Li X X ,Gao S M 2004 *Chem. Eur. J.* **10** 654

Hydrothermal synthesis of BiVO_4 powder with different morphologies and structures^{*}

Zhang Ai-Ping[†] Zhang Jin-Zhi

(College of Science ,North China University of Technology ,Beijing 100144 ,China)

(Received 7 July 2008 ; revised manuscript received 14 August 2008)

Abstract

BiVO_4 powders with different morphologies and structures were synthesized by hydrothermal method by controlling the $n_{\text{Bi}}/n_{\text{V}}$, reaction temperature, reaction time and pH value. X-ray diffraction, transmission electron microscope, scanning electron microscope, Raman, Fourier transform infrared and ultraviolet-visible absorbance spectroscopy were used to characterize the products. The results showed that highly crystalline monoclinic scheelite structure of BiVO_4 was obtained through increasing the $n_{\text{Bi}}/n_{\text{V}}$ or the pH value. By controlling different reaction temperature and reaction time, monoclinic scheelite structure BiVO_4 with different grain sizes and different internal structures were obtained. Besides, BiVO_4 with different morphologies can be controllably synthesized when using different surfactants.

Keywords : BiVO_4 , hydrothermal method, photocatalysis

PACC : 3220, 6160, 7830

^{*} Project supported by the Scientific Research Foundation of North China University of Technology (Grant No. 20080501).

[†] E-mail : ncutalex@126.com