

文章编号:1007-2985(2011)04-0107-03

# pH 值对水热合成纳米钒酸铟的影响及表征\*

周志刚,彭丁栋,蒋剑波

(吉首大学生物资源与环境科学学院,湖南 吉首 416000)

**摘要:**探讨了 pH 值对水热法合成纳米  $\text{InVO}_4$  的影响.以  $\text{InCl}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{VO}_3$  为原料于  $150\text{ }^\circ\text{C}$  下反应 4 h,水热合成纳米  $\text{InVO}_4$ ,以  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和盐酸调节反应体系的 pH 值,以 XRD,FTIR 为表征手段对产物进行表征,考察了反应体系 pH 值分别为 6.0、7.0、8.0 时对产物生成的影响.结果表明:pH 值对纳米  $\text{InVO}_4$  的生成具有影响,在 pH 值为 7.0 时,可制得纯度较高的正交相纳米  $\text{InVO}_4$ ,而 pH 为 6.0 时得到的是  $\text{InVO}_4$  和  $\text{In}(\text{OH})_3$  的混合物,pH 为 8.0 时得到的是  $\text{In}(\text{OH})_3$ .

**关键词:**纳米  $\text{InVO}_4$ ;水热法;pH 值的影响

**中图分类号:**O782;O611.4

**文献标志码:**A

金属钒酸盐是一类优良的功能材料.研究表明,某些钒酸盐在光催化领域有着巨大的应用潜力<sup>[1]</sup>,正交晶系的纳米  $\text{InVO}_4$  由于其带隙仅为 2.0 eV,在小于 650 nm 的波长范围内均有响应,近年来在太阳能利用、环境保护等领域已引起人们的关注<sup>[2]</sup>.纳米  $\text{InVO}_4$  的制备工艺是决定其应用的前提,因而开展纳米  $\text{InVO}_4$  的制备工艺研究具有现实意义.

目前, $\text{InVO}_4$  的合成方法主要有固相合成法<sup>[3]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[4]</sup>以及水热法<sup>[5-8]</sup>等.其中:固相法合成存在温度高、反应时间长的不足;溶胶-凝胶法因其前驱体的不稳定性而受到限制.水热法具有所需温度较低、反应条件温和的优点,因而成为具有应用前景的液相化学合成方法.关于纳米  $\text{InVO}_4$  的水热制备方法研究近年取得了一些进展.例如:文献<sup>[5]</sup>以  $\text{InCl}_3$  和  $\text{NaVO}_3$  为原料,在 pH 值为 7.9~8.0 条件下,以水热法制备了粒径介于 20~40 nm 的正交相  $\text{InVO}_4$ ;文献<sup>[6]</sup>报道了用  $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  为反应起始物,在 pH 值为 5~8 条件下,添加 CTAB 和 EDTA 等分散剂,水热法制备了不同形貌的纳米  $\text{InVO}_4$ ;文献<sup>[7]</sup>则以  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  为原料,在 pH 值为 9~10 条件下,以乙醇作溶剂,水热法制备了纳米  $\text{InVO}_4$ .对这些研究结果的分析发现,对于水热法制备纳米  $\text{InVO}_4$  的 pH 值条件存在不一致的地方.pH 值是水热法制备纳米晶体的关键因素之一,因而考察不同 pH 值对水热法制备纳米  $\text{InVO}_4$  的影响,将有助于纳米  $\text{InVO}_4$  的制备工艺的优化.

本实验以  $\text{InCl}_3$  和  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  为原料水热合成纳米  $\text{InVO}_4$ ,以  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和盐酸调节反应体系的 pH 值,以 XRD 和 FTIR 为表征手段对产物进行表征,考察不同 pH 值时对产物生成的影响,以期获得水热合成纳米  $\text{InVO}_4$  的 pH 值条件.

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器和试剂

1.1.1 实验仪器 KH-100 水热反应釜(陕西常仪实业有限公司);DF-101S 集热式恒温磁力搅拌器(郑州长城工贸有限公司);KQ-250E 超声波振荡仪(昆山市超声仪器有限公司);Y-2000 型 X 射线衍射仪(中国丹东射线仪器有限公司);WGH-340A 傅里叶红外光谱仪(天津市港东科技有限公司);DHS-

\* 收稿日期:2011-05-14

基金项目:湖南省大学生研究性学习与创新性实验项目(2010226)

通讯作者:蒋剑波(1970-),男,湖南双牌人,吉首大学副教授,博士生,主要从事功能材料在环境工程中的应用研究.

3D 数字式酸度计(上海华岩仪器有限公司)。

1.1.2 实验试剂 氯化铟(分析纯,天津市化学试剂三厂);偏钒酸铵(分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心);无水乙醇(分析纯,长沙安泰精细化工实业有限公司);盐酸(分析纯,长沙方华化工有限公司试剂厂);氨水(分析纯,天津市光复精细化工研究所);去离子水。

## 1.2 实验方法

1.2.1 不同 pH 值下的水热反应 取 20 mL  $\text{InCl}_3$  溶液(浓度为  $0.2261 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )于洗净的酸式滴定管中,20 mL 相同浓度的  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  溶液于干净的 150 mL 烧杯中,烧杯置于超声波清洗器中,调节好仪器。开启超声波并开始计时,开启滴定管阀门并调节好流速,使  $\text{InCl}_3$  溶液逐滴缓慢滴入  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  溶液中。滴定结束后以浓盐酸、浓氨水调节溶液 pH 值分别为 6.0,7.0,8.0(以酸度计测定)。保持超声为 40 min 后将反应混合物转移至干净的高压反应釜 Teflon 瓶中,加入少量去离子水使瓶中填充度为 70%~80%。将反应釜置于恒温干燥箱中,设置恒温温度为  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,加热 4 h 后关闭干燥箱电源。待温度稍冷却后,取出反应釜继续冷却至室温。取出 Teflon 瓶,立即将瓶中混合物过滤,以少量去离子水分 5 次洗涤沉淀,转入 50 mL 烧杯中,于  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中烘干。

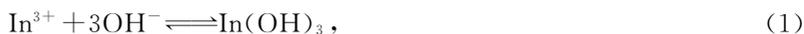
1.2.2 纳米  $\text{InVO}_4$  的表征 (1)XRD 表征。取适量产品于 X 射线衍射仪上测试分析。测试时使用 Cu 靶( $K\alpha$ ),设置测试电压为 30 kV,管电流为 20 mA,狭缝宽度 0.4 mm,以  $0.1 \text{ }^\circ/\text{s}$  速度进行  $2\theta$  角扫描。

(2) FTIR 表征。取适量产品于傅里叶红外光谱仪上测试分析。测试条件为:扫描波数  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ,设置狭缝宽度、扫描速度、响应速度均为“正常”档。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 值对纳米 $\text{InVO}_4$ 生成的影响

pH 值为 6.0,7.0,8.0 时产物的 XRD 谱图见图 1。图 1 表明,当 pH 值为 6.0 时,出现了  $\text{InVO}_4$  的特征峰,且峰形窄而尖锐,说明水热处理过程  $\text{InVO}_4$  结晶较好。但最强峰却是  $\text{In}(\text{OH})_3$  的特征峰,说明物相中以  $\text{In}(\text{OH})_3$  为主。当 pH 值为 7.0 时样品的 X 射线特征峰基本和正交相  $\text{InVO}_4$  的标准峰(JCPDF48-0898)一致,只存在非常弱的  $\text{In}(\text{OH})_3$  特征峰,表明其含量非常低。而当 pH 值为 8.0 时,由图 1 可明显看出, $\text{In}(\text{OH})_3$  占主导地位,只有很少部分的  $\text{InVO}_4$  生成。这是由于在水热合成  $\text{InVO}_4$  时,体系发生如下的反应<sup>[6]</sup>:



由反应式可知,pH 值降低,不利于反应式(2)的进行,将抑制  $\text{VO}_4^{3-}$  的生成;虽可促进反应式(3)的正向进行,但由于  $\text{VO}_4^{3-}$  含量的降低又有使反应式(3)逆向进行的趋势;pH 值增高虽然利于  $\text{VO}_4^{3-}$  的生成,但却抑制了最终产物  $\text{InVO}_4$  的生成。同时, $\text{In}^{3+}$  在较高的 pH 值下会水解为  $\text{In}(\text{OH})_3$ ,文献[9]报道在氯化物稀溶液中开始沉淀出  $\text{In}(\text{OH})_3$  时的 pH 值为 3.7。因此,当反应体系处于 pH 值较低的 6.0 时,反应式(1),(2),(3)的综合结果导致生成  $\text{InVO}_4$  和  $\text{In}(\text{OH})_3$  的混合物;当体系处于 pH 值较高的 8.0 时,反应式(1)占主导地位,此时生成物主要是  $\text{In}(\text{OH})_3$ ;当体系 pH 值处于中间的 7.0 时,反应式(1),(2)达成动态平衡,此时反应式(3)占主导地位,因而生成的是高纯度的正交相纳米  $\text{InVO}_4$ 。

### 2.2 纳米 $\text{InVO}_4$ 的 FTIR 分析

纳米  $\text{InVO}_4$  的 FTIR 谱图见图 2。图 2 表明, $\text{InVO}_4$  分别在波数  $406.7 \sim 434.1 \text{ cm}^{-1}$ , $462.4 \text{ cm}^{-1}$  和

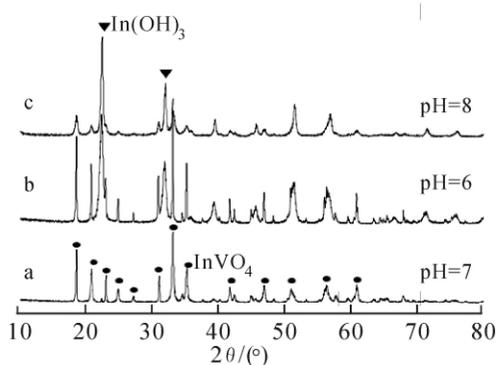


图 1 pH 值为 6.0,7.0,8.0 时产物的 XRD 图谱

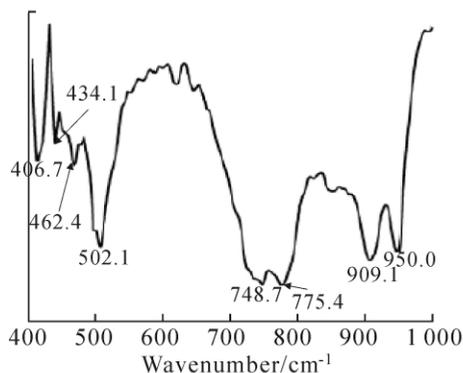


图 2 pH 值为 7.0 时产物的 FTIR 图谱

$502.1\text{ cm}^{-1}$ ,  $748.7\sim 909.1\text{ cm}^{-1}$ ,  $951.0\text{ cm}^{-1}$  各有 1 个吸收带. 其中  $406.7\text{ cm}^{-1}$  和  $434.1\text{ cm}^{-1}$  为 V—O—V 键的变形振动的特征峰, 而  $462.4\text{ cm}^{-1}$  和  $502.1\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰则归属 V—O—V 键的剪切振动特征峰, 在  $748.7, 775.1, 909.1\text{ cm}^{-1}$  处的吸收为 V—O—In 键的伸缩振动特征峰, 而  $951.0\text{ cm}^{-1}$  处的吸收则为末端的 V—O 键伸缩振动峰. 以上结果从分子结构角度说明了在 pH 值为 7.0 时所合成的产物是  $\text{InVO}_4$ .

### 3 结论

以  $\text{InCl}_3$  和  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  为原料水热合成纳米  $\text{InVO}_4$ , 以  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和盐酸调节反应体系的 pH 值, 以 XRD, FTIR 为表征手段对产物进行表征, 考察了不同 pH 值时对产物生成的影响. 结果表明, 在 pH 值为 7.0 时, 可制得纯度较高的正交相纳米  $\text{InVO}_4$ , 而 pH 为 6.0 时得到的是  $\text{InVO}_4$  和  $\text{In}(\text{OH})_3$  的混合物, pH 为 8.0 时得到的是  $\text{In}(\text{OH})_3$ .

#### 参考文献:

- [1] YE J, ZOU Z, ARAKAWA H, et al. Correlation of Crystal and Electronic Structures with Photophysical Properties of Water Splitting Photocatalysts  $\text{InMO}_4$  ( $M = \text{V}^{5+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$ ) [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 2002, 148(1-3): 79-83.
- [2] YE J, H, ZOU Z, G, OSHIKIRI M, et al. A Novel Hydrogen-Evolving Photocatalyst  $\text{InVO}_4$  Active Under Visible Light Irradiation [J]. Chemical Physics Letters, 2002, 356(3-4): 221-226.
- [3] LIN H Y, CHEN Y F, CHEN Y W. Water Splitting Reaction on  $\text{NiO}/\text{InVO}_4$  Under Visible Light Irradiation [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(1): 86-92.
- [4] OREL B, VUK A, SURCA, KRASOVEC U, OPARA, et al. Electrochromic and Structural Investigation of  $\text{InVO}_4$  and Some Other Vanadia-Based Oxide films [J]. 2001, 46(13/14): 10.
- [5] XIAO G C, LI D Z, FU X Z, et al. Synthesis for Single Dispersing Nano-Crystalline  $\text{InVO}_4$  (Orthorhombic) at Low Temperature [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2004, 20(2): 195-198.
- [6] CHEN L, LIU Y N, LU Z G, et al. Shape-Controlled Synthesis and Characterization of  $\text{InVO}_4$  Particles [J]. Journal of Colloid Interface Science, 2006, 295(2): 440-444.
- [7] XU L X, SANG L X, MA C F, et al. Preparation of Mesoporous  $\text{InVO}_4$  Photocatalyst and Its Photocatalytic Performance for Water Splitting [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(2): 100-102.
- [8] LI Y, CAO M H, FENG L Y. Hydrothermal Synthesis of Mesoporous  $\text{InVO}_4$  Hierarchical Microspheres and Their Photoluminescence Properties [J]. 2009, 25(3): 8.
- [9] [俄]费多洛夫. 钒化学手册 [M]. 张启运, 徐克敏, 编译. 北京: 北京大学出版社, 2005: 23-59.

## Effect of pH on Hydrothermal Preparation of Nano-Structured $\text{InVO}_4$ and its Characterization

ZHOU Zhi-gang PENG Ding-dong JIANG Jian-bo

(College of Biological Resources and Environmental Science, Jishou 416000, China)

**Abstract:** The effect of pH value on preparation of nano-structured  $\text{InVO}_4$  by hydrothermal method was studied. Using  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  as raw material to prepare nano- $\text{InVO}_4$  by hydrothermal method under  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , adjusting the pH value of reaction system by  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and hydrochloric acid, and characterizing the products by XRD and FTIR, the effect of pH on products' generation was investigated when pH value of reaction system was 6.0, 7.0, 8.0, respectively. The results show that pH value influences generation of nano- $\text{InVO}_4$ . When it is 7.0, a higher purity orthorhombic nano- $\text{InVO}_4$  can be prepared; when it is 6.0, the product obtained is a mixture of  $\text{InVO}_4$  and  $\text{In}(\text{OH})_3$ ; when it is 8.0, the product obtained is  $\text{In}(\text{OH})_3$ .

**Key words:** nano- $\text{InVO}_4$ ; hydrothermal method; effect of pH value

(责任编辑 易必武)