

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2022.06.013

化学共沉淀法低温合成高显色 BiVO_4 黄色颜料

张筱君¹, 李文², 徐彦乔¹, 吴倩¹

(1. 国家日用及建筑陶瓷工程技术研究中心, 江西 景德镇 333001;

2. 景德镇陶瓷大学, 江西 景德镇 333403)

摘要: 以五水硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 和偏钒酸铵 (NH_4VO_3) 分别为铋源和钒源, 以去离子水为溶剂, 在无任何模板剂的条件下, 采用化学共沉淀法低温合成了钒酸铋黄色颜料。分别通过 X 射线衍射、拉曼和场发射扫描电子显微镜分析了颜料的晶体结构和显微形貌, 同时采用 CIE- $L^* a^* b^*$ 色度仪和 UV-vis 表征了该颜料的呈色性能。实验结果表明, 该颜料为单斜白钨矿型钒酸铋(m- BiVO_4), 呈碎块状形貌, 粒径尺寸约为 $1.7 \mu\text{m}$ 。同时, 采用化学共沉淀法能够实现 BiVO_4 颜料的低温合成, 合成温度远低于传统固相法的 700°C 。当前驱体溶液浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 6 时, 制得颜料色度最佳, 色度值 $L^*=76.66$ 、 $a^*=0.22$ 、 $b^*=76.12$, 优于目前商业钒酸铋黄色颜料的色度值。此外, 将其应用于聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中, 颜料在基质中具有良好的呈色稳定性和分散性。

关键词: 黄色颜料; 钒酸铋; 化学共沉淀法; 低温合成; 高显色

中图分类号: TQ174.4⁺5

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2022)06-1059-09

Low-temperature Synthesis of High Rendering BiVO_4 Yellow Pigment via Chemical Co-precipitation

ZHANG Xiaojun¹, LI Wen², XU Yanqiao¹, WU Qian¹

(1. National Engineering Research Center for Domestic & Building Ceramics, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China;

2. Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China)

Abstract: BiVO_4 yellow pigment was synthesized by using a template-free chemical co-precipitation method at low temperatures, with bismuth nitrate pentahydrate $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ and ammonium metavanadate (NH_4VO_3) as Bi and V resources and deionized water as solvent. Phase composition and morphological characteristics of the samples were studied by means of X-ray diffraction (XRD), Raman and field emission scanning electron microscope (SEM). CIE- $L^* a^* b^*$ color system and UV-vis diffuse reflectance spectra were employed to characterize chromatic properties of the BiVO_4 pigment. It is found that the resulting products have monoclinic scheelite-structure and irregular bulk-like morphology with an average particle size of $1.7 \mu\text{m}$. Meanwhile, the formation temperature is much lower than that of the conventional solid state method (700°C). When the concentration of precursor solution and pH value are $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and 6, the BiVO_4 yellow pigment shows excellent chromatic performance, with $L^*=76.66$, $a^*=0.22$, $b^*=76.12$, which is much higher than that of the commercial BiVO_4 . Importantly, the as-prepared BiVO_4 pigment is applied in polymethyl methacrylate (PMMA) and exhibits excellent color and dispersion properties in the matrix.

Key words: yellow pigment; BiVO_4 ; co-precipitation method; low-temperature synthesis; high rendering

收稿日期: 2022-08-03。

修订日期: 2022-09-20。

基金项目: 江西省自然科学基金(20202BABL214013); 江西省教育厅基金(GJJ211343, GJJ211315, GJJ201345, GJJ190736); 景德镇市科技计划项目(20212GYZD009-06)。

通信联系人: 张筱君(1991-), 女, 博士, 助理研究员。

Received date: 2022-08-03.

Revised date: 2022-09-20.

Correspondent author: ZHANG Xiaojun (1991-), Female, Ph.D., Assistant researcher.

E-mail: zhangxiaojun@jci.edu.cn

0 引言

钒酸铋(BiVO_4 , 简称铋黄)是一种新型黄色无机颜料, 具有色泽艳丽、耐候性优异、耐酸碱性好及遮盖力强等优点^[1-2]。更重要的是, 该类材料环境友好、无毒, 并在动物实验中无不良反应, 因而有望替代传统含 Cr、Cd 和 Pb 等有毒重金属元素的铬黄(PbCrO_4)、镉黄(CdS)和锑黄($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{PbO}$)等颜料^[3], 在食品包装、高级汽车面漆、儿童玩具、环保塑料、陶瓷、玻璃等对颜料性能要求较高的领域有着广阔的应用前景^[4]。此外, BiVO_4 还具有优异的光催化活性^[5]、离子导电性^[6]和铁弹性^[7]等, 在光催化降解有机污染物^[8]、分解水和消毒杀菌^[9]、离子导电陶瓷^[10]、超级电容器^[11]等领域也得到了广泛的应用。

BiVO_4 材料的各种优良性能主要依赖于其晶体结构^[12]。 BiVO_4 主要有 3 种晶体结构, 分别为单斜白钨矿型(m- BiVO_4)、四方白钨矿型(t- BiVO_4)和四方硅酸锆型。 BiVO_4 在可见光下呈色性能和光催化性能强烈依赖于它的晶体结构。其中, 仅有 m- BiVO_4 结构能呈现鲜艳的黄色色调和优异的可见光催化活性, 适合作为黄色颜料和光催化剂, 成为新型环保颜料和光催化热门材料之一^[13]。不同的制备方法对 BiVO_4 颜料的结构和性能有着重要影响^[14]。目前, 合成 BiVO_4 黄色颜料的方法主要有固相法^[15]、水热法^[16]、化学浴沉积法^[17]、沉淀法^[18]、溶胶—凝胶法^[19]和非水解溶胶—凝胶法^[20]等。Li 等^[21]以氧化铋(Bi_2O_3)和五氧化二钒(V_2O_5)为原料, 通过传统固相法于 700 °C 煅烧后制得了 m- BiVO_4 黄色颜料, 呈不规则椭圆状形貌, 粒径约 2 μm ~ 30 μm , 色度值为 $L^* = 80.19$ 、 $a^* = 12.08$ 、 $b^* = 69.76$ 。Wang 等^[18]以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4VO_3 分别为 Bi 源和 V 源, 采用沉淀法合成 BiVO_4 前驱物, 经 700 °C 热处理后获得了 m- BiVO_4 黄色颜料, 色度值为 $L^* = 68.65$ 、 $a^* = 11.79$ 、 $b^* = 61.17$ 。Zhao 等^[22]以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用水热法经 180 °C 反应 24 h, 通过调控溶剂丙三醇和水的比例, 在不添加任何表面活性剂的条件下合成了片状 m- BiVO_4 黄色颜料, 色度值为 $L^* = 95.62$ 、 $a^* = -1.24$ 、 $b^* = 7.15$ 。本课题组前期采用非水解溶胶—凝胶法, 以 BiCl_3 和 VCl_3 为原料, 通过引入高沸点复合溶剂混合二元酸酯(DBE)有效调控出球形 BiVO_4 晶体, 同时改善了 BiVO_4 黄色颜料的呈色性能($L^* = 74.83$ 、 $a^* = -0.34$ 、 $b^* = 71.18$)^[20]。

然而, 这些制备方法均存在一些缺点, 如原料价格昂贵、实验条件苛刻(高压或者高温煅烧)、反应需要使用有毒的有机溶剂。同时, 上述方法制备 BiVO_4 黄色颜料仍然存在合成温度高、颜料的粒径大和呈色性能不佳等问题^[19]。目前, 纯相 m- BiVO_4 粉体通常采用高温固相反应、水热反应或溶胶—凝胶法制备获得, 水相化学沉淀法不经高温煅烧很难获得 m- BiVO_4 或 t- BiVO_4 相, 虽然选择特殊原料($\text{K}_2\text{V}_5\text{O}_{14}$, KV_3O_8)降低其反应活化能实现室温合成 BiVO_4 , 但需要很长的反应时间^[23]。因此, 发展一种简便、高效的方法制备高呈色性能的 BiVO_4 颜料具有重要意义。

本工作分别以价格低廉的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和偏钒酸铵 NH_4VO_3 为铋源和钒源, 以去离子水为溶剂, 在无任何模板剂的条件下, 采用化学共沉淀法低温合成了 m- BiVO_4 高显色黄色颜料。与传统固相法相比^[15, 21], 该方法合成温度低、颜料呈色性能优异且颗粒细小均匀。同时还系统研究了前驱体浓度和 pH 值对 BiVO_4 黄色颜料的合成及色度的影响。

1 实验

1.1 BiVO_4 黄色颜料的制备

以五水硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和偏钒酸铵(NH_4VO_3)分别作为铋源和钒源, 以去离子水为溶剂, 以硝酸(HNO_3)和氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)为 pH 调节剂。首先, 称取一定量的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4VO_3 分别溶解于浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀硝酸溶液中, 室温下搅拌至溶解完全, 再将二者前驱体溶液混合搅拌均匀配制成浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的淡黄色透明溶液, 其中, $n_{\text{Bi}} : n_{\text{V}} = 1 : 1$ 。然后, 用氨水分别调节溶液 pH 值至 5、6、7、8 和 9 制得 BiVO_4 前驱体溶液, 室温搅拌 2 h 后, 经 100 °C/24 h 烘箱干燥后, 再经去离子水和乙醇交替水洗 3 次, 并抽滤、干燥后, 制备出 BiVO_4 黄色颜料。

1.2 样品测试与表征

利用德国布鲁克公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD), $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速度为 $0.02^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ 对钒酸铋颜料的晶相组成进行分析。采用日本 Hitachi 公司的 JEM-6700F 型扫描电镜(SEM)来观察样品的形貌和颗粒尺寸。通过北京康光仪器有限公司 WSD-3C 型全自动白度计来表征合成样品的颜色参数 $\text{CIE-L}^* a^* b^*$ 。其中, L^*

为明度值, 由黑色(0)到白色(100); a^* 为红度值, 由绿色(-)到红色(+); b^* 为黄度值, 由蓝色(-)到黄色(+). 通过 Renishaw inVia 型 Raman 光谱仪检测样品的结构. 采用 PerkinElmer 公司的 Lambda 850 型紫外—可见漫反射光谱仪表征颜料在 350 nm ~ 850 nm 范围内的漫反射光谱.

2 结果与讨论

2.1 前驱体浓度对 BiVO_4 颜料合成及色度的影响

图 1 是不同前驱体溶液浓度分别为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 控制 BiVO_4 溶液浓度 pH 值为 7, 经 100°C 干燥, 水洗、离心后合成 BiVO_4 黄色颜料的 XRD 谱. 由图可知, 前驱体溶液浓度低于 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, BiVO_4 黄色颜料主要衍射峰出现的角度为 $2\theta=18.78^\circ$ 、 19.07° 、 28.94° 、 30.70° 、 34.67° 、 35.39° 、 42.53° 、 46.85° 、 47.51° 、 53.38° 和 59.32° , 分别对应(110)、(121)、(121)、(040)、(200)、(002)、(051)、(240)、(042)、(161)和(123)晶面, 样品特征峰均由 m- BiVO_4 (JCPDS 14-0688, 空间群 $C2/c$, 晶胞参数 $a=5.195 \text{ \AA}$ 、 $b=11.701 \text{ \AA}$ 、 $c=5.092 \text{ \AA}$)组成. 随着前驱体浓度的增加, m- BiVO_4 的衍射峰峰强逐渐增大. 当前驱体溶液浓度增加至 $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 样品的主晶相为单斜白钨矿结构的 BiVO_4 , 存在

少量 t- BiVO_4 的杂质峰(JCPDS 14-0133). 这可能是由于前驱体浓度过大, 反应物反应不完全, 导致 t- BiVO_4 杂质相的产生^[24-25].

无机颜料是以颗粒的形式均匀地分散在基质中使物体着色, 因此, 颜料的颗粒形貌及尺寸对色调和呈色的强弱有一定影响^[26]. 为了研究不同 BiVO_4 前驱体溶液浓度对合成颜料形貌的影响, 图 2 给出了不同 BiVO_4 前驱体溶液浓度下制得样品的 SEM 照片. 从图 2 可以看出, 随着前驱体浓度的从 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,

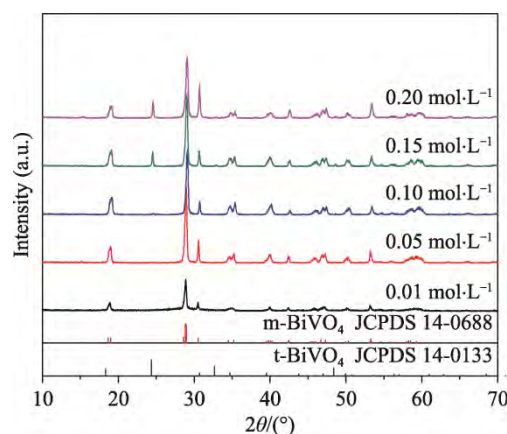


图 1 不同前驱体溶液浓度合成 BiVO_4 颜料的 XRD 衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of the BiVO_4 pigments derived from the precursor solutions with different concentrations

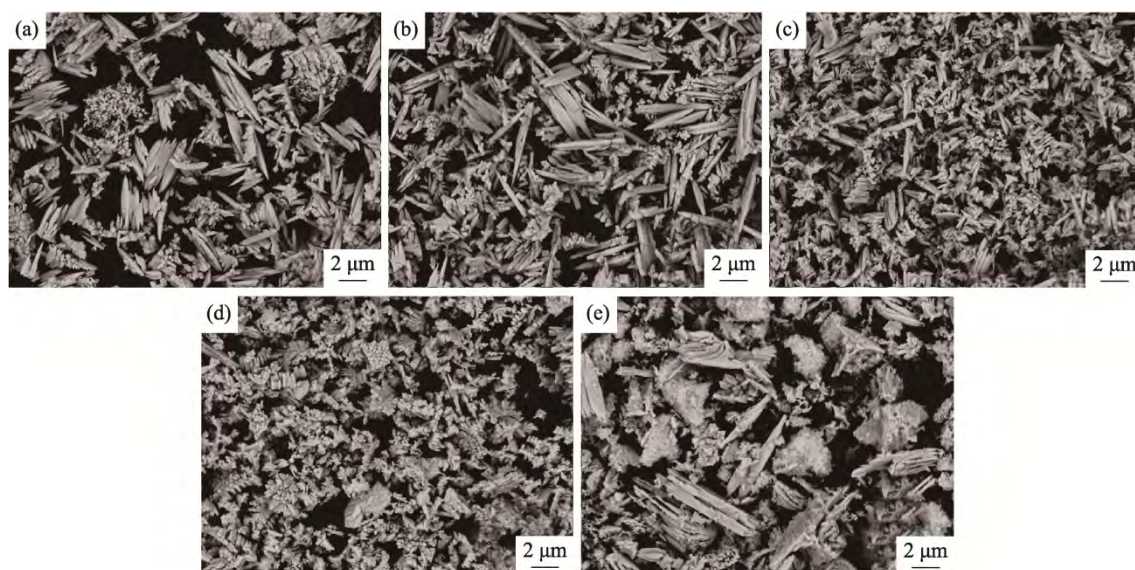


图 2 不同前驱体浓度下合成 BiVO_4 颜料的 SEM 照片: (a) $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (c) $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (d) $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (e) $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Fig. 2 SEM images of the BiVO_4 pigments derived from the precursor solutions with different concentrations: (a) $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, (b) $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, (c) $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, (d) $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and (e) $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

BiVO_4 颜料呈现纺锤状形貌, 颗粒尺寸增加。当浓度继续增加到 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 至 $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, BiVO_4 颜料同时存在纺锤状和块状形貌。结合图 1 的 XRD 结果分析可知, 这可能是由于前驱体浓度过大, 反应物反应不完全, 导致了杂质相 t-BiVO_4 的生成^[24-25]。

图 3 为不同前驱体浓度下制得 BiVO_4 黄色颜料的色度值和色坐标, 具体数值详见表 1。从图 3(a)和表 1 可以看出, 当 BiVO_4 前驱体浓度从 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 颜料黄度值 b^* 逐渐增大。前驱体浓度为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 颜料发色效果最佳, $L^*=77.75$ 、 $a^*=0.03$ 、 $b^*=75.96$ 。当前驱体浓度从 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 颜料 b^* 值明显减小。这是由于随着前驱体浓度的增大, 溶液中单位体积内分子数量增加, 从而增加了单位时间内分子的有效碰撞频率, 化学反应速率也随之加快, 晶体发育更加完全, 因此

呈色性能更好^[27]; 而当前驱体浓度继续增加时, 前驱体浓度过大, 颗粒团聚严重, 同时杂质相 t-BiVO_4 的产生, 导致样品的黄度值 b^* 减小, 其对应的 BiVO_4 颜料外观图如图 3(a)插图所示。不同前驱体浓度 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 下制得的 BiVO_4 黄色颜料分别对应于图 3(b)点 1~5, 样品均处于黄色区域, 前驱体浓度对 BiVO_4 颜料的色坐标有明显影响, 结果与色度值相一致, 当前驱体浓度为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时合成的 BiVO_4 颜料呈色性能最佳, CIE 色坐标为 $x=0.4498$, $y=0.4744$ 。

2.2 pH 值对 BiVO_4 颜料合成及色度的影响

图 4 给出了不同 pH 值下合成 BiVO_4 颜料的 XRD 图谱。由图可知, 当 pH 值为 5 时, BiVO_4 粉体主晶相为 m-BiVO_4 , 同时伴随着杂质相 t-BiVO_4 的生成。然而, 当 pH 值继续增大至 6~9 时, 样品主要衍射峰出现的角度为 $2\theta=18.62^\circ$ 、

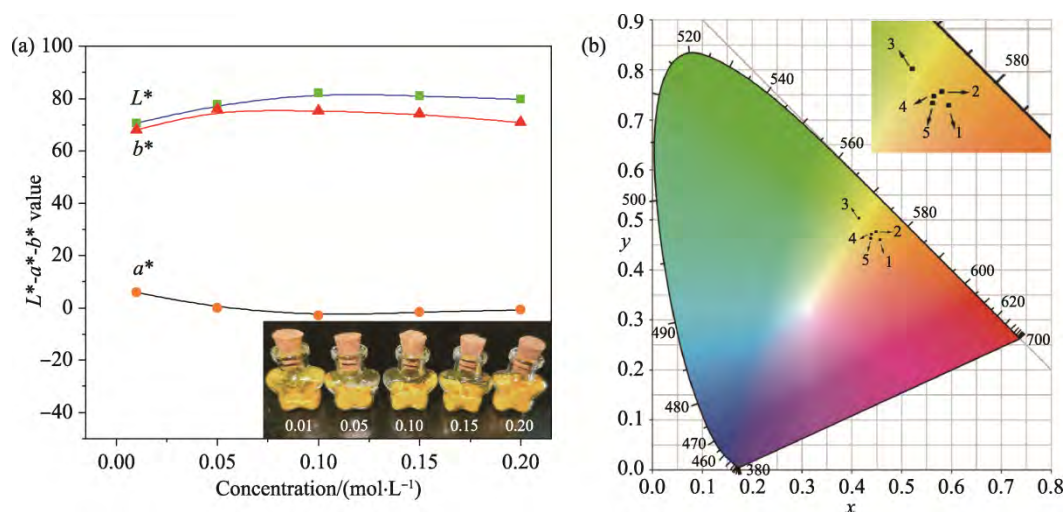


图 3 不同前驱体浓度下制得 BiVO_4 颜料的色度值(a)和色坐标(b)

Fig. 3 L^* - a^* - b^* values (a) and chromatic coordinates (b) of the BiVO_4 pigments derived from the precursor solutions with different concentrations

表 1 不同前驱体浓度下制得 BiVO_4 颜料的色度值

Tab. 1 Color characteristics of the BiVO_4 pigments derived from the precursor solutions with different concentrations

Concentration ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	CIE			C_{ab}	h°
	L^*	a^*	b^*		
0.01	70.52	5.79	67.90	68.15	85.13
0.05	77.75	0.03	75.96	75.96	89.98
0.10	82.06	-2.93	75.20	75.26	87.77
0.15	80.92	-1.69	74.10	74.12	88.69
0.20	79.68	-0.73	70.84	70.84	89.41

$C_{ab} = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$, purity of hue (0–100) and $h_{ab} = \arctan(b^*/a^*)$, hue angle (0–360°, Pure yellow=90°)

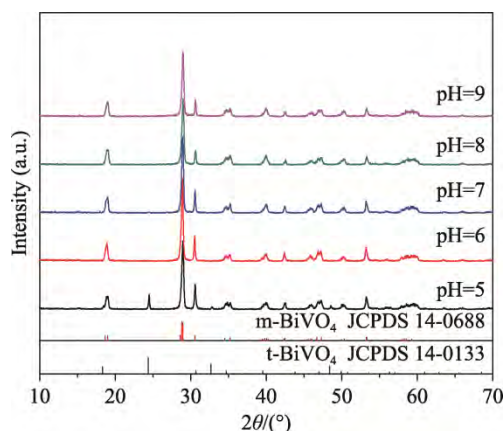
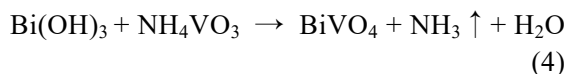
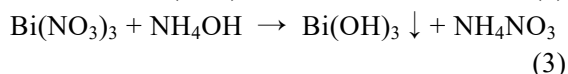
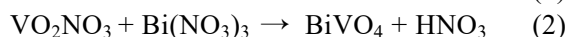
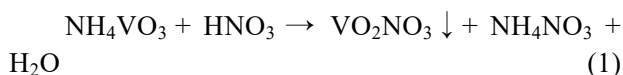


图 4 不同 pH 值下制得 BiVO_4 颜料的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of the BiVO_4 pigments from the precursor solutions with different pH values

18.94°和 28.90°, 分别对应(110)晶面、(121)晶面和(121)晶面, 证明其为纯相 m-BiVO_4 (JCPDS 14-0688)。这可能是由于通过化学共沉淀法合成 BiVO_4 颜料, 在酸性和碱性环境下反应过程不同所致^[25]。详细反应过程见式(1)、(2)、(3)和(4)。由此可知, 不同的 pH 值下, BiVO_4 前驱体溶液的离子平衡会有所不同, 进一步影响 BiVO_4 黄色颜料的结构和性能。因此, 在 BiVO_4 前驱体溶液 pH 值在 6~9 范围内, 可以合成纯相 m-BiVO_4 黄色颜料。



晶体在生长过程中, BiVO_4 前驱体溶液的 pH 值对体系离子平衡、晶面的吸附性能以及生长速率等有一定影响, 从而导致最终样品的结构和形貌不同^[24]。图 5 为不同 pH 值下制备 BiVO_4 黄色颜料的 SEM 照片。从图中可以看出, 当 $\text{pH}=5 \sim 6$ 时, 样品为碎块状, 颗粒平均粒径分别为 1.5 μm 和 1.7 μm ; 而当 pH 值继续增至 9 时, BiVO_4 晶体长大, 样品中 BiVO_4 晶体发育为纺锤状, 粒径约为 4.7 μm 、6.5 μm 和 4.2 μm , 如图 5(c)~(e)所示。分析可知, 在没有添加任何外加剂(表面活性剂或结构导向剂)的条件下, 仅通过调节 BiVO_4 前驱体溶液的 pH 值, 可以将样品的形貌由碎块状调控到纺锤状。这是由于 pH 值在 5~6 时, BiVO_4 晶体表面自由能受 H^+ 的影响, 每个晶面均吸附 H^+ , 晶体生长受到阻碍, 生成横纵比较小的碎块状晶粒; 随着溶液 pH 值的继续增大, 大量 OH^- 分布在 BiVO_4 晶核周围, 自由能较高的晶面迅速生长, 最终形成纺锤状 BiVO_4 晶体^[28], 表明 BiVO_4 前驱体溶液的 pH 值对合成颜料的形貌有重要影响^[29]。

图 6 为不同 pH 值下制得 BiVO_4 黄色颜料的色度值和色坐标。由图 6(a)可知, 当 pH 值为 6 时, 制备的 BiVO_4 黄色颜料发色效果最佳, $L^*=76.66$ 、 $a^*=0.22$ 、 $b^*=76.12$ 。增大或减小 pH 值都将影响颜料的呈色。若 pH 值过低, 会促进 VO_4^{3-} 的水解从而引起前驱体沉淀物的溶解, 使

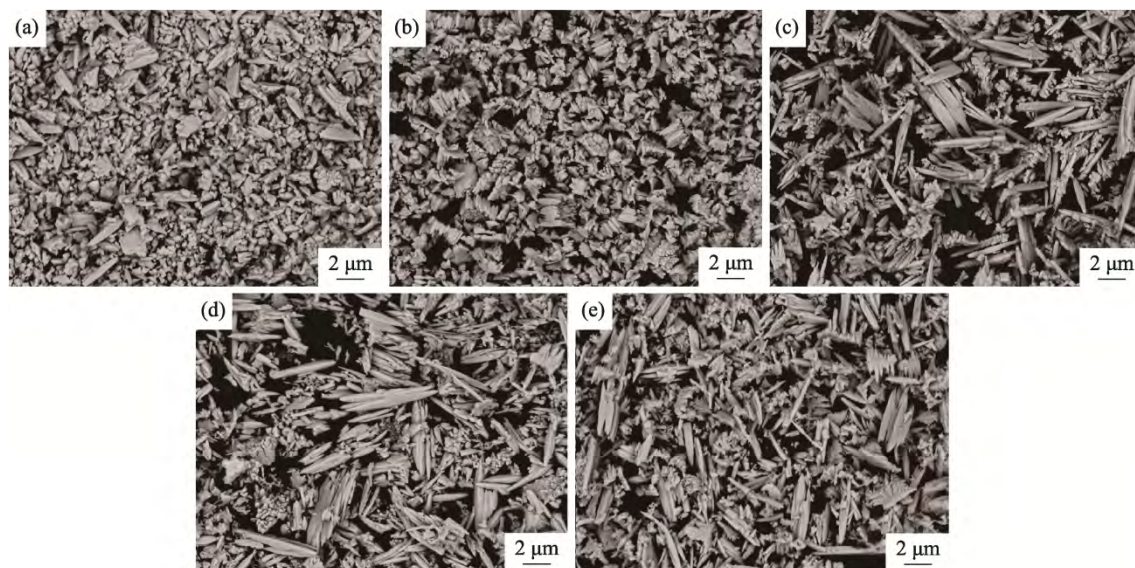


图 5 不同 pH 值下制得 BiVO_4 颜料的 SEM 照片: (a) 5; (b) 6; (c) 7; (d) 8; (e) 9
Fig. 5 SEM micrographs of the BiVO_4 pigments from the precursor solutions with different pH values: (a) 5, (b) 6, (c) 7, (d) 8 and (e) 9

BiVO_4 颜料颜色发生变化^[30]。当 pH 值过大时, 偏碱性条件会导致 m-BiVO_4 晶体发育成粒径较大的纺锤状, 结合图 4 分析可知, 随着 pH 值增大至 7~9, 样品衍射峰 28.94° 和 30.70° 处强度比值 $I_{(121)}/I_{(040)}$ 逐渐增加, 对应(121)晶面优先生长, 样品从碎块状生长成纺锤状, 这可能是导致黄度值 b^* 减小, BiVO_4 颜料发色效果不佳的原因^[22]。其色坐标如图 6(b)所示, 其中, 点 1~5 分别对应于前驱体溶液 pH 值为 5、6、7、8 和 9 下制得的 BiVO_4 颜料。由图可知, 样品全部位于黄色区, 不同 pH 值下制得 BiVO_4 颜料的色坐标发生了明显变化, 结果与色度值曲线相符, pH=6

时制得的 BiVO_4 颜料色度最佳, CIE 色度坐标为 $x=0.451$, $y=0.475$ 。表 2 给出了不同 pH 值下和不同合成方法制得 BiVO_4 颜料的颜色参数 CIE- $L^*a^*b^*$ 、色饱和度 C_{ab} 和色调角 h_{ab} 。由表 2 可见, 当 pH 为 6 时, 色饱和度较高, C_{ab} 值为 76.12, 此时 BiVO_4 黄色颜料呈色性能最佳, 优于不同合成方法和商业钒酸铋黄色颜料的色度值。

图 7 为采用化学共沉淀法制得 BiVO_4 黄色颜料的紫外—可见漫反射光谱。从图 7(a)中可以看出, 样品对 490 nm 以上波长呈现较强的反射峰, 波长在 460 nm 左右的蓝光的反射率较低, 该波段对应于蓝色的补色黄色, 从而使得样品呈现出

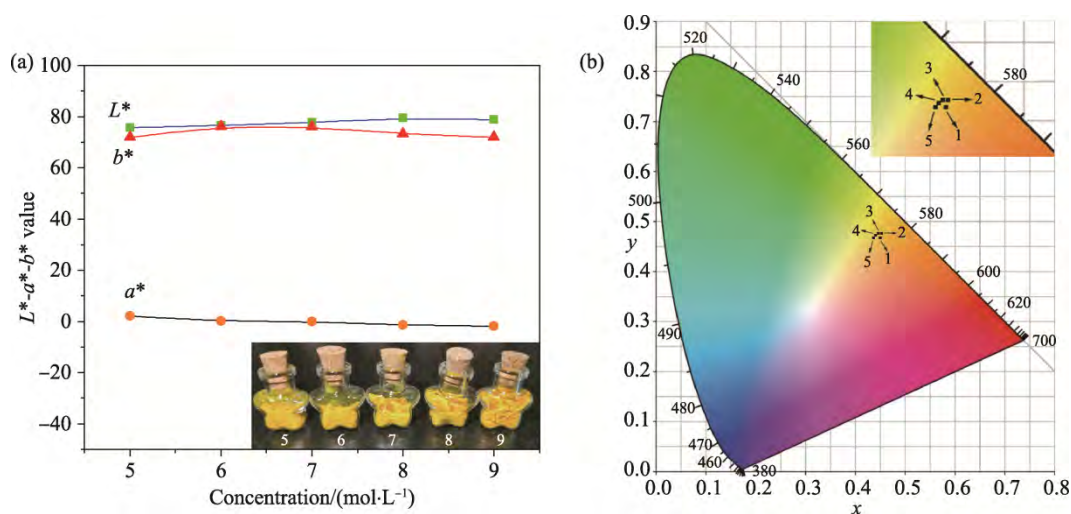


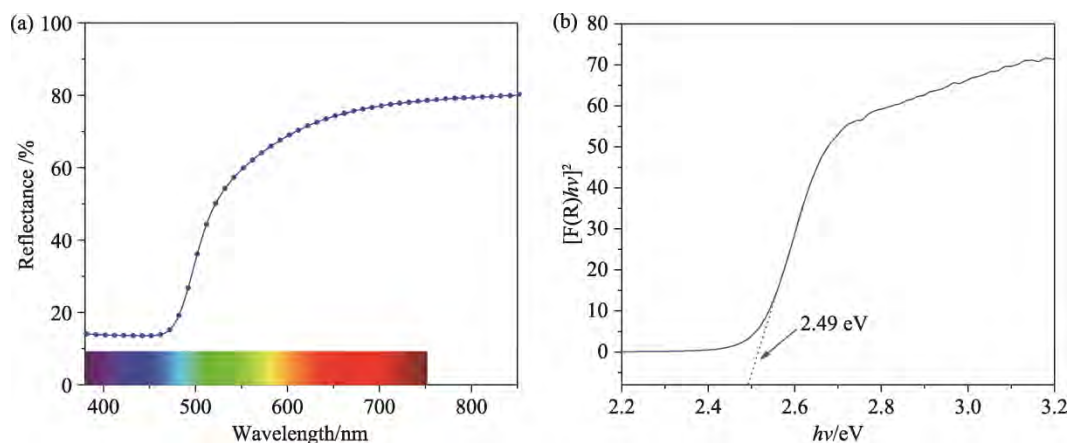
图 6 不同 pH 值下制得 BiVO_4 颜料的色度值(a)和色坐标(b)

Fig. 6 $L^*a^*b^*$ values (a) and chromatic coordinates (b) of BiVO_4 pigments from the precursor solutions with different pH values

表 2 不同制备方法下合成 BiVO_4 颜料的色度值

Tab. 2 CIE coordination of the BiVO_4 pigments obtained by using different methods

pH	Temperature/ $^\circ\text{C}$	CIE			C_{ab}	h_{ab}	Reference
		L^*	a^*	b^*			
5	RT	75.79	2.2	71.99	72.02	88.25	This study
6	RT	76.66	0.22	76.12	76.12	89.83	This study
7	RT	77.75	0.03	75.96	75.96	89.98	This study
8	RT	79.35	-1.44	73.29	73.30	88.87	This study
9	RT	78.88	-1.86	72.00	72.02	88.52	This study
Solid-state method	700	80.19	12.08	69.76	70.80	80.18	[21]
Hydrothermal-method	180	95.62	1.24	7.15	7.26	80.16	[22]
CBD method	<100	68.08	16.52	42.32	45.43	68.68	[17]
sol-gel method	500	77.18	-0.53	71.19	71.19	90.44	[19]
NHSG method	400	74.83	-0.34	71.18	71.18	89.73	[20]
Commercial BiVO_4	—	94.4	-16.7	76.9	78.7	77.8	[31-32]

图 7 BiVO_4 颜料的紫外—可见漫反射光谱Fig. 7 UV-Vis diffuse reflectance spectrum of the BiVO_4 pigment

明亮的黄色色调^[33]。图 7(b)给出了根据图 7(a)中的反射率推导得到的样品禁带宽度, 由图可知, 制备的 BiVO_4 黄色颜料的禁带宽度(E_g)为 2.49 eV, 与文献报道的理论单斜白钨矿型钒酸铋 E_g (2.4 eV ~ 2.5 eV)接近^[34]。

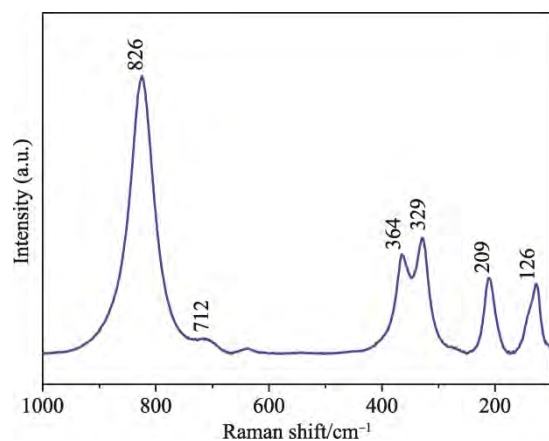
图 8 为前驱体溶液浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 6 时合成 BiVO_4 黄色颜料的 Raman 光谱。样品在 826 cm^{-1} 、 712 cm^{-1} 、 364 cm^{-1} 、 329 cm^{-1} 、 209 cm^{-1} 和 126 cm^{-1} 处出现了 m- BiVO_4 的特征峰。其中, 826 cm^{-1} 处的峰表征 V—O 键的对称伸缩模(A_g), 而 712 cm^{-1} 处较弱的拉曼峰归属于 V—O 键的反对称伸缩模(A_g), 364 cm^{-1} 、 329 cm^{-1} 和 209 cm^{-1} 处的峰分别对应于 VO_4 基团的 V—O 键的对称弯曲模(A_g)、反对称弯曲模(B_g)和自旋和频移产生的外模^[35]。图 9 给出了在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中添加 10 wt.% BiVO_4 黄色颜料的效果图。从图中可以看出, 合成的 BiVO_4 颜料能够较好地负载于 PMMA 基体中, 具有良好的稳定

图 9 BiVO_4 颜料在 PMMA 中的应用效果图Fig. 9 Photograph of the BiVO_4 pigment embedded in PMMA

性, 其有望作为高品质颜料应用于儿童玩具等对生物安全性要求高的领域。

3 结 论

以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4VO_3 为原料, 采用化学共沉淀法, 通过调节前驱体浓度和 pH 值, 能够在较低的温度下 (100°C) 制备出高显色 m- BiVO_4 黄色颜料, 呈碎块状形貌, 粒径约为 $1.7 \mu\text{m}$ 。当前驱体浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 值为 6 时, 合成的 m- BiVO_4 颜料呈色性能最佳, 色度值为 $L^*=76.66$ 、 $a^*=0.22$ 、 $b^*=76.12$, 优于目前商业钒酸铋黄色颜料的色度值 ($L^*=94.40$ 、 $a^*=-16.70$ 、 $b^*=76.90$)。将制得的 BiVO_4 黄色颜料应用于 PMMA 中, 经固化样品粉体能够较好地分散于 PMMA 基体中, 具有良好的呈色和化学稳定性, 有望作为高品质颜料应用于儿童玩具等对生物安全性要求高的领域。

图 8 BiVO_4 颜料的 Raman 谱Fig. 8 Raman spectrum of the BiVO_4 pigment

参考文献:

- [1] WU L, MU B, YANG H, et al. Mechanochemical synthesis of multifunctional kaolin@BiVO₄ hybrid pigments for coloring and reinforcing of acrylonitrile-butadiene-styrene [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(22): 52266.
- [2] MAHMOODI A, JIRYAEI Z, DADRAS A, et al. A hybrid yellow nanopigment as an environmentally sound alternative to lead chromate pigment for pavement markings [J]. *Journal of cleaner production*, 2021, 319: 128733.
- [3] WANG X W, MU B, HUI A P, et al. Low-cost bismuth yellow hybrid pigments derived from attapulgite [J]. *Dyes and pigments*, 2018, 149: 521–530.
- [4] WANG X W, MU B, XU J, et al. Preparation of high-performance bismuth yellow hybrid pigments by doping with inorganic oxides [J]. *Powder technology*, 2020, 373: 411–420.
- [5] WANG Y X, CHEN D M, ZHANG J N, et al. Charge relays via dual carbon-actions on nanostructured BiVO₄ for high performance photoelectrochemical water splitting [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(13): 2112738.
- [6] YANG X, ZENG X, MING X, et al. Oxide-ion conductivity optimization in BiVO₄ scheelite by an acceptor doping strategy [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2022, 9(11): 2644–2658.
- [7] GHOTEKAR S K, PAGAR K, PANSAMBAL S, et al. A review on eco-friendly synthesis of BiVO₄ nanoparticle and its eclectic applications [J]. *Advanced Journal of Science and Engineering*, 2020, 1(4): 106–112.
- [8] MORAL-RODRÍGUEZ A I, QUINTANA M, LEYVA-RAMOS R, et al. Novel and green synthesis of BiVO₄ and GO/BiVO₄ photocatalysts for efficient dyes degradation under blue LED illumination [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(1): 1264–1276.
- [9] REGMI C, KSHETRI Y K, PANDEY R P, et al. Understanding the multifunctionality in Cu-doped BiVO₄ semiconductor photocatalyst [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 75: 84–97.
- [10] LIN H, ZHANG H, HE X, et al. Dynamic mechanical and Electric behaviors of La-doped BiVO₄ [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 19(1): 275–284.
- [11] BOMMINEEDI L K, PANDIT B, SANKAPAL B R. Spongy nano surface architecture of chemically grown BiVO₄: High-capacitance retentive electrochemical supercapacitor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(50): 25586–25595.
- [12] LARAIB I, CARNEIRO M A, JANOTTI A. Effects of doping on the crystal structure of BiVO₄ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(44): 26752–26757.
- [13] KUMARI L S, RAO P P, RADHAKRISHNAN A N P, et al. Brilliant yellow color and enhanced NIR reflectance of monoclinic BiVO₄ through distortion in VO₄³⁻ tetrahedral [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2013, 112: 134–143.
- [14] 肖强华, 朱毅, 郭佳, 等. 一种新的低温固相法选择性制备单斜相钒酸铋[J]. *无机化学学报*, 2011, 27(1): 19–24.
- XIAO Q H, ZHU Y, GUO J, et al. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, 27(1): 19–24.
- [15] SAMEERA S, RAO P P, DIVYA S, et al. High IR reflecting BiVO₄-CaMoO₄ based yellow pigments for cool roof applications [J]. *Energy and Buildings*, 2017, 154: 491–498.
- [16] ZHANG L, CHEN D R, JIAO X L. Monoclinic structured BiVO₄ nanosheets: Hydrothermal preparation, formation mechanism, and coloristic and photocatalytic properties [J]. *Journal of Physics Chemistry B*, 2006, 110(6): 2668–2673.
- [17] NEVES M C, LEHOCKY M, SOARES R, et al. Chemical bath deposition of cerium doped BiVO₄ [J]. *Dyes and Pigments*, 2003, 59(2): 181–184.
- [18] WANG X W, MU B, ZHANG A J, et al. Effects of different pH regulators on the color properties of attapulgite/BiVO₄ hybrid pigment [J]. *Powder Technology*, 2019, 343: 68–78.
- [19] FATHIMAH S S, RAO P P, JAMES V, et al. Probing structural variation and multifunctionality in niobium doped bismuth vanadate materials [J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(42): 15851–15860.
- [20] ZHANG X J, CHEN T, XU Y Q, et al. Synthesis and characterization of environmentally friendly BiVO₄ yellow pigment by non-hydrolytic sol-gel route [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2019, 91(1): 127–137.
- [21] LI L, FENG L, XIAO Y, et al. Synthesis and characterization of yellow pigments (Li_{0.4}RE_{0.6}-Al_{0.6})_{1/2}MoO₄-BiVO₄ with high NIR reflectance [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(49): 16606–16616.
- [22] ZHAO G S, LIU W, DONG M, et al. Synthesis of monoclinic sheet-like BiVO₄ with preferentially exposed (040) facets as a new yellow-green pigment [J]. *Dyes*

- and Pigments, 2016, 134: 91–98.
- [23] KUDO A, OMORI K, KATO H. A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO_4 powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121(49): 11459–11467.
- [24] 张萍, 次立杰, 张星辰, 等. 钒酸铋黄色颜料的制备及其影响因素[J]. *石家庄学院学报*, 2006, 8(6): 9–11.
ZHANG P, CI L J, ZHANG X C, et al. *Journal of Shijiazhuang University*, 2006, 8(6): 9–11.
- [25] 孟岩, 黄剑峰, 费杰, 等. pH 值对微波水热合成 BiVO_4 微晶形貌及光学性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(5): 720–724.
MENG Y, HUANG J F, FEI J, et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 41(5): 720–724.
- [26] LEI B L, QIN W, KANG G L, et al. Modeling and evaluation for encapsulation efficiency of zircon-based heteromorphic encapsulation pigments [J]. *Dyes and Pigments*, 2015, 112: 245–254.
- [27] FOUAD D E, ZHANG C H, EL-DIDAMONY H, et al. Improved size, morphology and crystallinity of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles synthesized via the precipitation route using ferric sulfate precursor [J]. *Results in Physics*, 2019, 12: 1253–1261.
- [28] 郭佳, 朱毅, 张渊明, 等. 不同结构形貌 BiVO_4 的水热制备及可见光催化性能[J]. *无机材料学报*, 2012, 27(1): 26–32.
- GUO J, ZHU Y, ZHANG Y M, et al. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, 27(1): 26–32.
- [29] OBREGÓN S, CABALLERO A, COLÓN G. Hydrothermal synthesis of BiVO_4 : Structural and morphological influence on the photocatalytic activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 117: 59–66.
- [30] 涂文. 新型铋黄颜料的制备[J]. *湖南有色金属*, 2010, 26(3): 39–41.
TU W. *Hunan Nonferrous Metals*, 2010, 26(3): 39–41.
- [31] GUAN L, FAN J L, ZHANG Y Y, et al. Facile preparation of highly cost-effective $\text{BaSO}_4@\text{BiVO}_4$ core-shell structured brilliant yellow pigment [J]. *Dyes and Pigments*, 2016, 128: 49–53.
- [32] BHATTACHARYA A K, MALLICK K K, HARTRIDGE A. Phase transition in BiVO_4 [J]. *Materials Letters*, 1997, 30(1): 7–13.
- [33] ZHANG L, CHEN D R, JIAO X L. Monoclinic structured BiVO_4 nanosheets: hydrothermal preparation, formation mechanism, and coloristic and photocatalytic properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(6): 2668–2673.
- [34] KUMAR M, ANSARI M N M, BOUKHRIS I, et al. Sonophotocatalytic dye degradation using rGO- BiVO_4 composites [J]. *Global Challenges*, 2022, 6(6): 2100132.
- [35] ZHANG A P, ZHANG Z J, CUI N Y, et al. Effects of pH on hydrothermal synthesis and characterization of visible-light-driven BiVO_4 photocatalyst [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, 304(1/2): 28–32.

(编辑 王三海)