

钒酸铋颜料制备实验的改进——pH 优化

彭敏, 石建新*, 王周, 李莲云, 陈鹏隆

中山大学化学学院, 广州 510275

摘要: 使用改进的实验装置研究钒酸铋颜料制备实验中 pH 对产物的影响。X 射线衍射分析结果表明, 在选定实验条件下, 产物为四方相为主的四方、单斜两相混合物。pH 对钒酸铋颜色有重要影响。酸性条件下颜色偏深, 为土黄色; 碱性条件下为亮黄色, 且 pH 越大, 颜色越淡。推荐反应 pH 为 9, 此时产物颜色呈色调较好的亮黄色。

关键词: 钒酸铋; pH; XRD; 颜色

中图分类号: G64; O6-39

Improvement of Synthesis Experiment of Bismuth Vanadate Pigment by pH Optimization

PENG Min, SHI Jianxin*, WANG Zhou, LI Lianyun, CHEN Penglong

School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, P. R. China.

Abstract: The effects of pH on the synthesis experiment of BiVO_4 pigment were studied with improved experimental installation. Under the selected experimental conditions, the product was a mixture of a tetragonal phase, which dominated and a monoclinic one. pH of reaction system had significant influence on product color. Under acidic condition, the product was dark khaki. Under basic condition, product presented bright yellow. The pH = 9 reaction system was recommended, because the product had a better bright yellow tone.

Key Words: Bismuth vanadate; pH; XRD; Color

1976年, Fujishima和Honda^[1]在研究水的光分解时制备出了单斜相钒酸铋亮樱草黄。钒酸铋颜料性能优良, 安全环保, 在经口和吸入该颜料的动物实验中没有发现毒性反应, 不易形成灰尘造成空气污染, 不溶于水, 而且即使水中有少量残留, 也不会对鱼、水藻等造成伤害^[2]。钒酸铋还是具有可见光催化性能的材料, 在可见光辐射下能够降解有机污染物^[3-5]。钒酸铋颜料具有实用、环保的特性, 能激发学生的实验兴趣, 本着提高学生无机合成实验能力, 在教学中向学生灌输环保理念的目的, 我们引入了钒酸铋颜料制备的实验。

作为基础无机合成实验, 钒酸铋颜料的制备是比较有难度的。根据往年的实验结果看, 学生所制备的钒酸铋颜色大多呈土黄色, 甚至棕色, 产品呈黄色或亮黄色^[6]的相对较少。学生普遍反映产品抽滤慢, 容易透滤, 耗费大量的实验时间在抽滤上, 让学生有挫败感, 影响其实验兴趣。合成钒酸铋的颜色、形貌在不同反应条件的控制下, 例如pH、温度等, 会有较大差别^[7-11]。学生合成的钒酸铋颜色不符合预期、抽滤太慢这两个问题正是由于反应条件控制不佳导致。根据实验讲义^[12], 学

收稿: 2018-01-19; 录用: 2018-03-06; 网络发表: 2018-03-23

*通讯作者, Email: cessjx@mail.sysu.edu.cn

基金资助: 2017 年中山大学校级质量工程项目“重点教材建设项目”

生需用NaOH溶液调节体系pH为6。然而钒酸铋本身有颜色, 会给用试纸比对反应体系pH带来不便, 易造成较大误差, 从而最终影响产物颜色, 造成同一个实验班学生所得钒酸铋颜色迥异。本文着重研究pH对反应产物的影响, 从而为该实验的教学提供有益参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂与主要仪器

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ($1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 含 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3); NH_4VO_3 ($1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 含 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH); 十二烷基苯磺酸钠(DBS); NaOH ($6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); 95%乙醇; 广泛 pH 试纸; GSB05-1426-2001 漆膜颜色标准样卡。

X 射线衍射仪(理学 RIGAKU-D-MAX 2200VPC), 电子分析天平(梅特勒-托利多 EL204), 电子秤(梅特勒-托利多 PL602-E), 烘箱(上海一恒 DZF-6050), 电热磁力搅拌器(IKA C-MAG HS7), 酸式滴定管, 铜水浴锅, 锥形瓶, 烧杯, 搅拌子, 表面皿, 玻璃棒, 温度计, 刮铲等。

1.2 实验方案

1.2.1 NH_4VO_3 溶液的配制

称取一定量的 NH_4VO_3 固体, 加入适量 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH溶液, 加热溶解完全后, 加水稀释得到 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4VO_3 溶液(含有 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH)。

1.2.2 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的配制

称取一定量的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 固体, 电磁搅拌下加入适量浓硝酸溶解, 再加水稀释后得到 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4VO_3 溶液(含有 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3)。

1.2.3 钒酸铋的制备

反应过程中须控制偏钒酸铵的滴加速度, 为此, 在充分利用现有条件(用到的仪器设备都是大学一年级基础化学实验所配备的, 方便运用到实际教学工作中)的基础上设计了如图1所示的反应装置。图1中温度计用棉绳挂在蝴蝶夹上, 可随时监控水浴温度, 滴定管用橡皮圈固定, 用来控制 NH_4VO_3 溶液的滴加速度。取20 mL $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶液于锥形瓶中, 加入2 mL 1% DBS溶液混合均匀。当水浴温度稳定到 90°C 时, 将装有混合液的锥形瓶置于水浴锅中, 同时开动磁力搅拌(速度控制在仪器的四档位置, 约 $1200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 然后将20 mL NH_4VO_3 溶液(保证反应体系中 NH_4VO_3 溶液是过量的, 速度控制在5–6 min之间滴完)滴加到 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中, 用滴管加入不同体积的NaOH溶液调节体系pH (先快

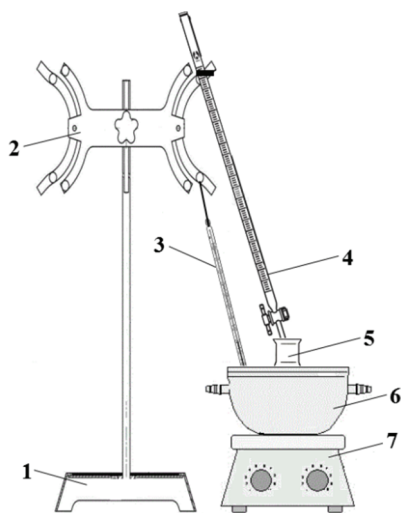


图1 制备钒酸铋的反应装置图

1.滴定台; 2.蝴蝶夹; 3.温度计; 4.滴定管; 5.锥形瓶; 6.水浴锅; 7.电热磁力搅拌器

速加入5.0 mL $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH溶液, 后滴加 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH溶液, 用广泛pH试纸测定pH, 比色时用玻璃棒快速蘸取少量反应液到试纸上, 然后通过试纸背面与标准比色卡进行比对, 这样可以减少产物本身颜色对比色准确度的影响), 控制水浴温度约 90°C , 保温1 h (为减少水分蒸发, 用坩埚盖住锥形瓶口, 进行简易回流操作)。反应结束后抽滤, 用大量蒸馏水洗涤沉淀3次, 以洗去杂质离子, 再用95%乙醇10 mL洗涤2次。产品放入 105°C 的烘箱中烘干, 得到钒酸铋颜料。冷却后称重, 计算产率。

2 结果与讨论

2.1 pH 对钒酸铋产率和颜色的影响

实验用 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的准确浓度由 EDTA 络合滴定法^[12]测得为 $1.0430 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 的用量计算, 钒酸铋的理论产量为 6.76 g。不同 pH 下反应得到的产品质量见表 1。可见反应产率均在 80%左右, 反应体系 pH 并不会对钒酸铋的产率造成显著影响。

表 1 不同 pH 对钒酸铋制备的影响

pH	m 钒酸铋/g	产率 ^a /%	产品颜色 ^b
4	5.23	77.4	Y07 中黄
6	5.57	82.4	Y08 深黄
9	5.53	81.8	Y06 淡黄
11	5.30	78.4	Y06 淡黄(偏白)

^a 产率以钒酸铋的理论产量为 6.76 g 进行计算;

^b 颜色与 GSB05-1426-2001 漆膜颜色标准样卡比对得到

在对产物进行抽滤时, pH=11 的体系最快, 其次为 pH=9 的, pH 为 6 和 4 的最慢, 且都有轻微透滤现象, 滤液淡黄色, 略有浑浊, 可能是形成了钒酸铋胶体。可见反应体系 pH 对产物颗粒大小有重要的影响, 碱性体系形成的产物颗粒更大。

产品颜色及与标准卡的比对如图 2 所示, 其中圆形部分为钒酸铋抽滤后烘干的滤纸, 由图 2 可见, pH=11 的滤纸最干净, 这是因为对应的产物颗粒较大, 附着力差, 所以它的抽滤速度也最快。

产品颜色是评价产品质量的核心指标, 也是教师在批改学生实验报告时打分的重要依据。以往学生关于产品颜色的描述五花八门, 主观性强, 没有标准, 对合理评价其产品带来很大困难。本文所使用的颜色标准样卡则可以改变这个情况。学生用样卡比对其产品颜色, 在撰写报告时对颜色的描述有统一标准, 教师在给学生报告打分时才更加客观公正。

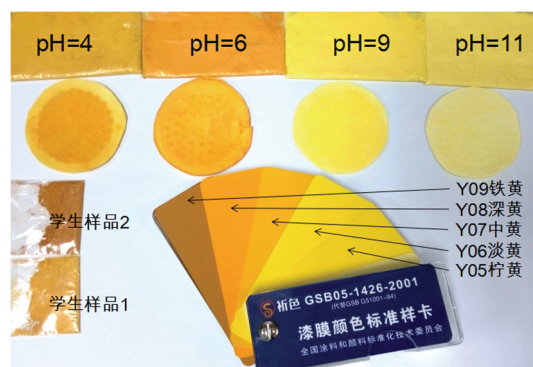


图 2 不同 pH 对钒酸铋颜色的影响

电子版为彩图

2.2 pH 对钒酸铋物相组成的影响

为了获得产物的物相构成,用 X 射线衍射仪对其进行分析,结果见图 3。钒酸铋主要有 3 种晶体结构^[13]: 单斜晶系(monoclinicclinobisvanite)、正交晶系(orthorhombicpucherite)、四方晶系(tetragonaldreyerite)。四方晶系又可细分为硅酸锆型(属 141/*amd* 空间群)和白钨矿型(属 141/*a* 空间群)^[14]。由图 3 可知,在本文实验条件下,反应产物的主要衍射峰与编号为 14-0133 的标准 JCPDS 卡片(查看卡片具体信息可知此四方相属 141/*amd* 空间群,为硅酸锆型)一一对应;25°到 30°之间的小峰则与单斜相的 14-0688 标准卡片对应(这个小峰是三个峰的集合,它们的 2θ 分别为 28.586°、28.822°和 28.947°)。可见产物为硅酸锆型四方相和单斜相的混合物,且以四方相为主。

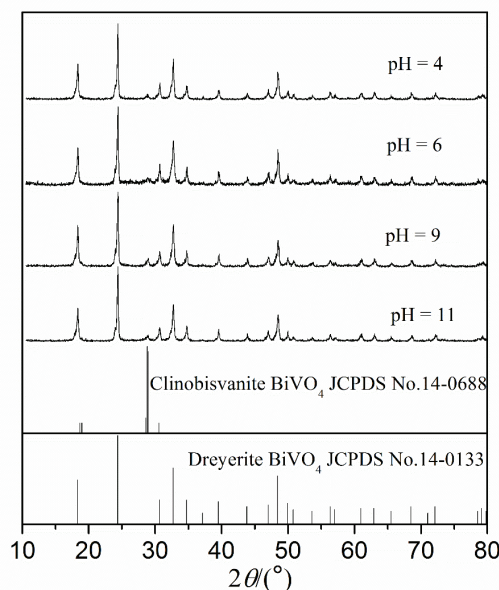


图 3 不同 pH 下制备的钒酸铋的 X 射线衍射图谱

根据黄继武和李周^[15]编写的 Jade 使用手册,结合 XRD 图谱结果,可认为产物中只有四方和单斜两相,无其他杂质,可用绝热法定量计算两相的质量分数,计算公式如下,结果见表 2。

$$W_D = \frac{I_D}{I_D + \frac{I_C}{K_D^C}}, W_C = 1 - W_D$$

其中下标 D 代表四方相, C 代表单斜相。式中, I_D 、 I_C 分别为除背景后的衍射峰高最大值, K_D^C 为两相 RIR (Reference Intensity Ratio) 的比值, 单斜相 RIR 为 11.92, 四方相 RIR 为 16.52。 W_D 为四方相百分含量, W_C 为单斜相百分含量。

表 2 pH 对制备的钒酸铋物相质量分数的影响

pH	I_D	I_C	I_C/I_D	$W_D/\%$	$W_C/\%$
4	326	27	0.083	90	10
6	224	20	0.089	89	11
9	268	32	0.119	86	14
11	356	29	0.081	90	10

理论上物相含量的定量计算应该用最强峰的积分强度(积分面积)进行计算;但因为单斜相的最强峰为三个重合的衍射峰,难以拟合区分,且衍射强度很低,所以本文用峰高来代替面积。原PDF卡片上并无两相RIR具体数据,其值由JADE软件计算获得。以上两点导致质量分数的计算结果存在较大误差,只能算是半定量分析,不过仍可从计算结果看出物相含量变化的趋势。从表2可见,pH = 9的产物单斜晶含量最高;图3中其对应的衍射图单斜晶与四方晶的峰高比值 I_C/I_D 也是最大的,这也很好地说明了这一点。

2.3 产物颜色形成分析

钒酸铋结构复杂,影响其颜色的因素很多。首先,不同晶型的钒酸铋颜色不同。唐安平^[14]提到正交钒酸铋为棕色,四方硅酸铋型为很浅的黄色,因此,适合作黄色颜料的只有单斜钒酸铋和白钨矿型四方钒酸铋。江丹丹等^[9]采用水热法通过调节前驱液pH分别合成了四方相和单斜相钒酸铋,其中四方相为土黄色,单斜相为鲜黄色;高善民等^[11]以 NaVO_3 为钒源采用普通水相沉淀法合成的单斜相钒酸铋也是鲜黄色。本实验得到的钒酸铋为硅酸铋型四方相和单斜相的混合物,两相含量的差别肯定是影响产物颜色的重要因素,然而其最终呈现的颜色并非单纯两相混合后的颜色。

影响产物颜色的第二个重要因素是杂质。郭雪梅等^[8]提到,当反应前驱液pH = 10时,得到单斜相钒酸铋和 $\text{H}_8\text{Na}_6\text{O}_{32}\text{V}_{10}$ 的混合物,产物颜色偏白;溶液pH = 4时,产物中含有以多钒酸钠形式存在的微量钒而使颜色偏红。陈亮^[16]利用钒浸出液进行了酸性铵盐沉钒的研究,结果表明当pH ≤ 3.0时,沉淀产物为 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$;当 $4.0 \leq \text{pH} \leq 5.0$ 时,沉淀产物为 $(\text{NH}_4)_4\text{Na}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。蔡少华等^[17]编著的《元素无机化学》一书中也提到,钒酸缩合形成多酸是钒元素的重要特质,而且随着pH的下降,多钒酸根缩合程度越大,溶液的颜色也逐渐加深,由淡黄色变到深红色。综合以上文献的信息,可以推测本文在酸性条件下合成的钒酸铋由于存在多钒钠铵混合物而使得产物颜色偏深,从而呈现土黄色,而pH = 11时,产物中存在 $\text{H}_8\text{Na}_6\text{O}_{32}\text{V}_{10}$ 而使颜色偏白,从而呈现出淡黄色。虽然这些杂质的含量很低,XRD分析没有发现它们的特征峰,然而已足以改变所制钒酸铋的颜色。

3 结语

在教学中,滴加偏钒酸铵溶液这一步骤通常都是采用胶头滴管来进行,只能靠学生的手感来调节滴加速度,不够严谨。本文设计的反应装置采用酸式滴定管来滴加,可以较好地调节滴加速度,从而更好地控制反应条件。在评价产品质量时引入颜色标准样卡进行比对,在统一的标准下教师才能在批改学生报告时给出更客观的评价。反应体系pH不会显著影响钒酸铋产率,但影响其物相组成和颜色。在实验选定的4个pH条件下合成的钒酸铋均为硅酸铋型四方相和单斜相的混合物。酸性条件下合成的产物颜色较深,呈土黄色调;pH = 9时制备的钒酸铋单斜相含量最高,其颜色比较符合日常见到的亮黄色色调,且产品也比酸性条件下的更易于抽滤分离。因此,在本实验教学中,推荐调节反应体系的pH为9。

参 考 文 献

- [1] Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, 37 (1), 238.
- [2] 王敏, 朱彤, 吕春梅. 钒酸铋光催化剂及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- [3] 龚炎, 张秀芳, 董晓丽, 马春. 大连工业大学学报, **2011**, 30 (4), 263.
- [4] 负丽敏, 杨占旭, 单爽, 刘成. 化工新型材料, **2017**, 45 (2), 165.

-
- [5] 张爱平, 张进治. 分子催化, **2010**, *24* (1), 51.
- [6] [2017-12-22]. https://en.wikipedia.org/wiki/Bismuth_vanadate.
- [7] 张萍, 次立杰, 张星辰, 段书德, 许保恩, 赵建路. 石家庄学院学报, **2006**, *8* (11), 9.
- [8] 郭雪梅, 王少娜, 聂瑶, 杜浩, 郑诗礼, 张懿. 过程工程学报, **2018**, *18* (1), 202.
- [9] 江丹丹, 李晓晨, 潘新革, 王伟, 侯昭牧. 材料导报 B: 研究篇, **2013**, *27* (4), 97.
- [10] 孟岩, 黄剑锋, 费杰, 王勇, 曹丽云, 吴建鹏. 硅酸盐学报, **2013**, *41* (5), 720.
- [11] 高善民, 乔青安, 赵培培, 陶芙蓉, 张江, 戴瑛, 黄柏标. 无机化学学报, **2007**, *23* (7), 1153.
- [12] 李厚金, 石建新, 邹小勇. 基础化学实验. 第2版. 北京: 科学出版社, 2015: 228.
- [13] Huang, Z. F.; Pan, L.; Zou, J. J.; Zhang, X.; Wang, L. *Nanoscale* **2014**, *6* (23), 14044.
- [14] 唐安平. 有色金属, **2005**, *57* (4), 43.
- [15] 黄继武, 李周. 多晶材料 X 射线衍射——实验原理、方法与应用. 北京: 冶金工业出版社, 2012: 185.
- [16] 陈亮. 稀有金属, **2010**, *34* (6), 924.
- [17] 蔡少华, 黄坤耀, 张玉容. 元素无机化学. 广州: 中山大学出版社, 1998: 237.