

## 案例 1

**案例名称：**钒酸铋纳米粒子的制备表征及其光催化性能

**案例版权：**重庆大学（完成人：陈睿，学号：202218021031）

**应用场景：**课题调研

**教学目标与知识点：**掌握中英文数据库的检索与利用

### 案例正文

#### 1. 课题分析

本课题名称为：钒酸铋纳米粒子的制备表征及其光催化性能（preparation, characterization and photocatalytic activity of bismuth vanadate nanoparticles）通过题目可以知道，本课题的信息调研要点主要有：

- （1）如何制备纳米级别的钒酸铋
- （2）比较方法的优点和缺点，然后选择一个合适的方法进行合成
- （3）钒酸铋的表征方式有哪些
- （4）钒酸铋的光催化活性。

因此本次文献检索的内容为：钒酸铋纳米材料的制备方法、表征手段以及其光催化性能。其中，钒酸铋制备的四类方法分别为：共沉淀法、水热法、溶胶-凝胶法和固相法。

#### 2 检索方法与策略

##### 2.1 检索范围

课题检索范围为中文和英文文献，包括中文文献数据库 CNKI；外文文献数据库 Science Direct 及 Web Of Science；专利数据库国家知识产权数据库、欧洲专利局等。

##### 2.2 检索思路

对于中文和英文数据库而言，先检索综述类文章，以求对钒酸铋的制备研究进展有一个总体和宏观上的把握，以及对研究趋势有一个大致的分析，接着对具体的不同工艺和方法进行检索，分别得出不同方法的研究进展。对于专利数据库而言，分别对不同工艺方法进行检索，得到该方法最新的专利信息。同时整体上要限制为近年来的文献或专利，以求得到最近的研究进展。

## 2.3 检索词

根据课题分析，拟定检索词如下：

钒酸铋 ( $\text{BiVO}_4$ )

光催化 (photocatalytic)

共沉淀法 (Coprecipitation)

水热法 (hydrothermal)

溶胶-凝胶法 (sol-gel)

固相法 (solid phase method)

## 2.4 检索式

通用检索式：钒酸铋 AND 光催化 AND (共沉淀法 OR 水热法 OR 溶胶-凝胶法 OR 固相法)

## 3 检索过程概述

首先搜索中文综述类文章，以求对“钒酸铋纳米粒子的制备”课题有一个大体上的把握，并且归纳出具体方法。检索年限设定为 2019-2023 年。在进行综述类文献检索时，可在“篇名”字段增加“现状”“趋势”“综述”等特征词。

检索式为：

篇名=“钒酸铋”AND (篇名=现状 OR 趋势 OR 综述 OR 进展)

通过阅读综述类文章得知钒酸铋制备的具体方法，接下来着重检索具体制备工艺。

检索式为调整为：

篇名=“钒酸铋”AND (篇名=“共沉淀法 OR 水热法 OR 溶胶-凝胶法 OR 固相法”

通过对中文数据库的检索，得到了对钒酸铋的制备研究进展，尤其是先进制备工艺的总体把握。

为进一步了解钒酸铋光催化的工艺情况，进入国家知识产权数据库进行相关的专利检索。检索对象为发明名称中包含“钒酸铋光催化”这一关键词。

检索结果有 39 条专利，对其进行浏览后，发现均为较为符合的。例如“改性蕨状钒酸铋光催化纳米材料及其制备方法和应用”(CN115779942A)、“一种硫化

镍选择性修饰钒酸铋光催化剂及其制备方法和应用”(CN115950932A)等,专利时间大多为近五年,可见近年来对钒酸铋光催化剂的制备开发较为广泛。

#### 4 检索结果(略)

#### 5 课题综述

通过对前文所收集文献的分析,下面对钒酸铋的制备与研究进展进行分析。

$\text{BiVO}_4$ 是一种亮黄色、无毒无害的三元金属氧化物,通常包括三种晶体类型:单斜白钨矿(m-s)、四方锆石(t-z)和四方白钨矿(t-s)<sup>[1]</sup>。在255℃时,四方白钨矿结构和单斜白钨矿结构可以可逆地转变,在397~497℃下,四方锆石结构将不可逆地转变为单斜白钨矿结构,其中m-s相带隙能更窄(2.4eV),在紫外光和可见光范围( $\lambda > 420 \text{ nm}$ )能表现出更好的光催化活性。

可见光响应的单斜相钒酸铋光催化剂可降解有机污染物,归功于窄的禁带宽度(~2.4 eV)。Zhang等研究了太阳光照射下,钒酸铋降解罗丹明B的光催化活性<sup>[2]</sup>。Hui等分析结果表明,以模拟的太阳光为光源,单斜晶系钒酸铋降解罗丹明B的光催化效果比四方晶系的钒酸铋好<sup>[3]</sup>。

近年来,国内外制备钒酸铋的方法主要有共沉淀法、水热法、溶胶-凝胶法和固相法,下面对这些制备方法进行详细介绍。

##### (1) 共沉淀法

通常采用共沉淀法和煅烧法相结合的方法来合成 $\text{BiVO}_4$ ,比如加氨水到 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 。混合溶液产物在不同温度下煅烧可得到不同相结构的 $\text{BiVO}_4$ 。

Helal等<sup>[4]</sup>采用新型的均相沉淀法合成 $\text{BiVO}_4$ 光催化剂,加入不同的表面活性剂来辅助结晶取向,发现由聚乙烯吡咯烷酮(polyvinyl pyrrolidone, PVP)表面活性剂创建的晶面具有截断双锥体的形状,在可见光照射下180 min,与不含表面活性剂的 $\text{BiVO}_4$ 的光降解(70%)相比,PVP辅助的 $\text{BiVO}_4$ 粉体的光降解效率可达95%以上。显然,添加剂PVP的存在使得 $\text{BiVO}_4$ 具有更好的晶面取向,从而表现出更有益于光催化反应的表面性质。

Baral等<sup>[5]</sup>采用沉淀法通过加入适量NaOH到 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的前驱体溶液中,调节pH=9,在不同温度下煅烧收集的沉淀,制备了原位 $\text{BiVO}_4$

异质结光催化剂。研究热处理对  $\text{BiVO}_4$  相结构的影响作用，发现从 t-z 到 m-s 的相转移在 400~500℃ 范围内不可逆。最终确定合适的退火温度对沉淀法易操作，成本低廉，对设备、技术的要求不高，但沉淀物洗涤困难，易引入杂质。而且产品在高温煅烧阶段易引起团聚，从而对所合成  $\text{BiVO}_4$  的光催化活性产生影响。另外液相沉淀法也存在步骤多、易导致组份损失的缺陷，同时产物颗粒尺寸分布宽、比表面积小，而且粉体颗粒易团聚。

## (2) 水热法

水热是最近研究比较多的一种制备方法，与共沉淀法和溶胶-凝胶法溶剂热反应不同的是，该法不需要达到充分降解反应温度，其产物通常是晶态的而且不需要再进行退火处理。所得的样品纯度和结晶度都很高，且粒子尺寸小，团聚较少。反应中影响产物结构和性能的因素主要是反应物的配比，反应前驱体溶液的 pH，反应温度等。通过调节上述因素可以得到不同晶相、形貌和尺寸的  $\text{BiVO}_4$ 。Sun 等<sup>[6]</sup>以 EDTA 为添加剂，在 120℃，水热 6 h 条件下制备出了四角形状的  $\text{BiVO}_4$ ；Li 等<sup>[7-8]</sup>以  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  为原料，通过改变表面活性剂，180℃，水热时间 40 h，并通过调节溶液的 pH 值获得形貌各异的  $\text{BiVO}_4$ ；Zhou 等<sup>[9-10]</sup>通过控制  $\text{V}_2\text{O}_5$  以及  $\text{K}_2\text{SO}_4$  的初始浓度，200℃，水热时间 24 h，制备出树突型、枝干型的  $\text{BiVO}_4$ 。大连化物所李灿小组<sup>[11]</sup>以  $\text{TiCl}_3$  作为引导剂，通过调节 Bi 与引导剂的摩尔比，制备出暴露(040)晶面的片状  $\text{BiVO}_4$ 。研究结果表明由于(040)晶面有特殊的结构，使其光催化分解水的能力明显增强。

## (3) 溶胶-凝胶法

$\text{BiVO}_4$  光催化剂可通过溶胶-凝胶和煅烧的方法制备得到。Pookmanee 等<sup>[12]</sup>以  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{BiVO}_4$  为起始原料，物质的量的比为 1:1，在 70℃ 乙醇中反应 1 h，加入去离子水和醋酸后得到黄色凝胶，100℃ 干燥 48 h 后 400~600℃ 煅烧 2 h，制得单斜  $\text{BiVO}_4$  光催化剂。实验发现较高温度下的平均粒径大于较低温度下的平均粒径，随着温度的升高，样品粉末团聚现象严重，平均粒径达 1.0 μm。显然，煅烧温度在溶胶-凝胶制备单斜  $\text{BiVO}_4$  时对颗粒尺寸形貌影响较大。

溶胶-凝胶法制得的催化剂纯度相对较高、均匀性好、实验过程中技术设备要求相对较低、温度要求不高、反应条件和产品成分易调控。另外，溶胶-凝胶

工艺过程便于观察，也有益于在探索阶段不断调整反应条件以改善光催化性能

#### (4) 固相法

在操作过程中，将反应物粉体按照合适的比例彻底混合，然后一起研磨，最后在特定温度下煅烧，也就是固相法。Li 等<sup>[13-14]</sup>将  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  粉末混合碾磨 40 min，再在马弗炉中煅烧 2 h 后制备出高效可见光驱动的单斜相  $\text{BiVO}_4$  光催化剂。

固相法合成设备相当简单、常温下即可操作、工艺要求较低、成本低廉、产物粒径均匀、作用力可控。与液相法相比，固相法不需要溶剂，这就防止了液相中可能出现的硬团聚，减轻了环境污染，但固相法也存在颗粒易团聚、粉体不够细、杂质易混合、离子易氧化等缺点，同时只能获得高温稳定相化合物，难以得到具有更高光催化活性的低温亚稳态铋氧化合物。

### 5 检索结论

现有光催化材料种类繁多，但也存在难克服的问题：如光生电子-空穴对复合率高、仅在紫外光区范围内响应、可见光区响应的催化活性低且不稳定。因此，为了增强可见光区的光催化活性，对已有体系进行改性具有重大的意义，能够充分利用太阳能是光催化领域的一个非常重要的发展方向。

因此，本课题值得研究的创新点在于：

(1) 通过控制相关工艺参数实现了水热法  $\text{BiVO}_4$  不同暴露晶面的可控性合成，研究不同制备条件对光催化剂晶相组成、形貌及性能的影响；

(2) 利用合成的钒酸铋光催化材料进行亚甲基蓝的模拟催化降解实验，对比各条件下制备样品的性能差异；

(3) 在较佳工艺条件的基础上，实现了  $\text{BiVO}_4$  的 (010) 晶面负载石墨烯，研究其结构和性能的影响。

利用中文数据库 CNKI、外文数据库 Science Direct 与 SCIE、专利局数据库欧洲专利局等多个数据库，对“钒酸铋的制备”近年来研究成果和研究进展进行了检索和筛选。

从文献检索的结果来看，近五年来对“钒酸铋的制备”的研究逐年增多，研究文献数量呈逐年上升趋势，无论是中文还是英文文献都反映出类似的情况，其

中英文文献显著偏多，共沉淀法、水热法、溶胶-凝胶法和固相法三类方法检索结果分别可达 3667 条、548 条、1021 条，远高于中文的 173 条，可见外国作者对“钒酸铋的制备”的研究十分广泛和充足，更多的新技术得以开发。从专利检索的结果来看，钒酸铋在光催化领域应用十分广泛，近年来专利申请数量十分巨大。

而在众多的检索结果中可发现，在学者最新的研究中，除了共沉淀法、水热法、溶胶-凝胶法和固相法这四种常规的制备方法外，还有诸如贵金属沉积、半导体异质结掺杂、离子掺杂等先进方法可以制备钒酸铋。

## **6 参考文献（略）**