

坡缕石/Cr 掺杂 BiVO₄ 复合材料的 制备及热致变色行为

余丹凤¹, 宋雪丽¹, 马雪娥¹, 常 玥^{1,2,3*}, 查 飞¹

(1. 西北师范大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730070; 2. 生态功能高分子材料教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730070; 3. 甘肃省高分子材料重点实验室, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 以 Bi(NO₃)₃·5H₂O、NH₄VO₃、Cr₂O₃ 和坡缕石 (PGS) 为原料, 通过水热法制备了一系列 Cr³⁺ 掺杂 BiVO₄ (Cr-BiVO₄) 和 PGS/Cr-BiVO₄ 复合材料。采用 XRD、SEM、TEM、UV-Vis 对样品结构组成、微观形貌、光学性能进行了表征, 考察了复合材料的热致变色行为, 并推测了其机理。结果表明, Cr³⁺、PGS 的掺杂对 BiVO₄ 的单斜晶相无影响, 拓宽了其在可见光区的吸收区域, Cr³⁺ 掺杂量 (以 BiVO₄ 质量计, 下同) 30% 的 Cr-BiVO₄ (30% Cr-BiVO₄) 最大吸收边缘从水热法 BiVO₄ 的 536 nm 移至 634 nm, 并且吸光度增强。在 20~500 °C, Cr-BiVO₄、PGS/Cr-BiVO₄ 均具有可逆热致变色性能, 相比 BiVO₄ 在室温~300 °C 的亮黄色与红色的可逆变化, 30% Cr-BiVO₄ 热致变红色的温度降低了 100 °C, 在室温~200 °C 实现了深橙色与红色的可逆变化, 20~500 °C 可重复 12 次以上可逆热致变色行为。PGS 质量分数 20% 的 20% PGS/30% Cr-BiVO₄ 复合材料的水性涂层在浅橙黄色与红色可逆变色。复合材料中 BiVO₄ 单斜相与四方相间的相变是引起其可逆热致变色的根本原因。

关键词: BiVO₄; Cr³⁺ 掺杂; 可逆热致变色; 坡缕石; 复合材料; 功能材料

中图分类号: TQ630; TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2026) 05-0990-08

Preparation and thermochromic behavior of palygorskite/ Cr-doped BiVO₄ composite materials

YU Danfeng¹, SONG Xueli¹, MA Xue'e¹, CHANG Yue^{1,2,3*}, ZHA Fei¹

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, Gansu, China;
2. Key Laboratory of Eco-functional Polymer Materials of the Ministry of Education, Lanzhou 730070, Gansu, China;
3. Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, Lanzhou 730070, Gansu, China)

Abstract: A series of Cr³⁺ doped BiVO₄ (Cr-BiVO₄) and palygorskite (PGS)/Cr-BiVO₄ composite materials were prepared by hydrothermal method using Bi(NO₃)₃·5H₂O, NH₄VO₃, Cr₂O₃ and PGS as raw materials, and characterized by XRD, SEM, TEM and UV-Vis for analyses on structure, composition, morphology and optical performance. The thermochromic behavior of the composite materials was evaluated, with the color change mechanism speculated. The results indicated that the doping of Cr³⁺ and PGS showed no effect on the monoclinic phase of BiVO₄ but widened the absorption range of the material in the visible light region. The maximum absorption edge of 30% Cr-BiVO₄ with a Cr³⁺ doping content (based on the mass of BiVO₄, the same below) redshifted from 536 nm to 634 nm and the absorbance was enhanced. Both Cr-BiVO₄ and PGS/Cr-BiVO₄ displayed reversible thermochromic properties at 20~500 °C. Compared with that of BiVO₄ (from bright yellow to red, r.t.~300 °C), the color changing temperature of 30% Cr-BiVO₄ decreased 100 °C and achieved reversible change between dark orange and red at r.t.~200 °C. 30% Cr-BiVO₄ could repeat reversible thermochromic behavior more than 12 times at 20~500 °C. Meanwhile, the water-based coating from 20% PGS/30% Cr-BiVO₄ composite materials prepared with 20% mass fraction of PGS exhibited reversible thermochromic between orange yellow to red. The phase

收稿日期: 2025-04-27; 定用日期: 2025-05-19; DOI: 10.13550/j.jxhg.20250294

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21865031)

作者简介: 余丹凤 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: 2963996886@qq.com. 联系人: 常 玥 (1970—), 女, 教授, E-mail: cy70@sina.com.

transition between the monoclinic and tetragonal phases of BiVO₄ in the composite material was the fundamental cause for its reversible thermochromic property.

Key words: BiVO₄; Cr³⁺ doping; reversible thermochromism; palygorskite; composite materials; functional materials

热致变色是指对材料施加温度刺激后,由于晶体结构或化学成分的变化,其光学行为发生变化,从而引起材料的颜色在该温度(热致变色转变温度)下迅速发生转变的现象^[1]。近年来,热致变色材料在热控器件、温度传感器、温度开关等领域的应用引起了科学界的广泛关注^[2-3]。

钒酸铋(BiVO₄)是一种重要的无机功能材料,不仅是一种降解水中有机污染物、分解空气中有害物质的光催化剂^[4-5],还是一种高性能黄色矿物颜料,无毒,具有耐久性和热稳定性好的特点,可替代镉和铅基等有毒无机颜料以及昂贵、不稳定的有机颜料^[6]。BiVO₄有3种晶型结构,分别是四方锆石型、四方白钨矿型和单斜白钨矿型^[7]。其中,单斜白钨矿结构的BiVO₄热力学稳定性好,呈鲜艳的黄色^[8]。研究表明,单斜白钨矿型BiVO₄加热至255℃可转变为四方白钨矿型,且在室温~255℃随温度的上升或下降呈现黄色与红色的可逆热致变色行为^[9];温度升至400~500℃时,BiVO₄因经历不可逆相变,形成四方锆石结构^[10],热致变色行为不可逆。为拓宽BiVO₄变色温度区间,丰富色彩转变,研究者对BiVO₄进行改性^[1,6,11]。VIGNESH等^[1]采用溶胶-凝胶自旋涂覆法,通过柠檬酸盐改性制备了*m*-BiVO₄(单斜白钨矿型)薄膜,热致变色实验结果表明,该薄膜热致变色温度由200℃(纯BiVO₄粉末)升至360℃,颜色从黄色变为红橙色。KIM等^[6]通过水热法制备了B掺杂BiVO₄、Mg掺杂BiVO₄和B-Mg共掺杂BiVO₄,其中,B-Mg共掺杂BiVO₄使黄色的BiVO₄在加热升温时变为黄褐色,200℃变为红橙色。WANG等^[11]利用化学沉淀法制备了超疏水高岭土/BiVO₄复合材料(Kaol/BiVO₄-HP),其涂层在室温~270℃随温度的上升或下降表现出黄色和红橙色的可逆热致变色行为。

研究表明,一些金属氧化物掺入Cr³⁺,可引起材料热转变温度、颜色的变化^[12-13]。KUMAR等^[12]制备的Cr³⁺掺杂V₂O₅薄膜保持了V₂O₅在30~300℃热致变色特性,但其呈现的颜色变化(绿色和褐色)不同于纯V₂O₅(黄色和深橙色),表明Cr³⁺掺杂可调控热致变色行为。NGUYEN等^[13]制备了Cr³⁺掺杂的Al₂O₃粉末,该粉末在25~600℃随温度的上升或下降展现出粉红色和灰色的可逆颜色变化现象,Cr³⁺的掺杂不仅改变了Al₂O₃的热致变色行为,而且

改变了Al₂O₃的颜色。

本文拟以水热法制备Cr³⁺掺杂BiVO₄,并与坡缕石(PGS)复合,通过掺杂Cr³⁺、PGS调节BiVO₄粉末的热致变色温度区间、色彩,采用变温UV-Vis和原位XRD对热致变色机理进行探究。以期为拓宽BiVO₄在智能材料方面的应用范围提供参考。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

PGS,甘肃临泽奋君矿业公司。Bi(NO₃)₃·5H₂O,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;NH₄VO₃,分析纯,沈阳化学试剂厂;Cr₂O₃,分析纯,莱阳化工实验厂;HNO₃,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氨水(质量分数25%~28%),分析纯,四川西陇科学有限公司;无水乙醇,分析纯,广东光华科技股份有限公司;实验用水为蒸馏水,自制。

D/MAX-2400型X射线衍射仪(XRD),日本Rigaku公司;Zeiss Ultra Plus型场发射扫描电子显微镜(SEM),德国Carl Zeiss公司;Tecnai G2 F20型透射电子显微镜(TEM),美国FEI公司;UV-3600i Plus型紫外-可见分光光度计(UV-Vis)、UV-3600型紫外-可见分光光度计(变温UV-Vis),日本Shimadzu公司;Empyrean型X射线衍射仪(XRD,变温测定),英国Malvern公司。

1.2 方法

1.2.1 BiVO₄制备

水热法:将20 mL溶有1.455 g(3.000 mmol)Bi(NO₃)₃·5H₂O的水溶液与20 mL溶有0.351 g(3.000 mmol)NH₄VO₃的水溶液混合搅拌0.5 h后,转移至100 mL反应釜中于200℃下保持24 h。自然冷却降至室温,过滤分离,固体用蒸馏水、无水乙醇各洗涤3次,于60℃干燥24 h,得到0.842 g亮黄色BiVO₄粉末^[14],记为水热法BiVO₄。

沉淀法:将1.455 g(3.000 mmol)Bi(NO₃)₃·5H₂O加入到10 mL浓度为4 mol/L的HNO₃溶液中,待搅拌溶解后,加入10 mL溶有0.351 g(3.000 mmol)NH₄VO₃的HNO₃溶液,继续搅拌30 min,再向该混合溶液中加入氨水调节溶液pH=7后,继续搅拌2 h,陈化12 h后,过滤分离,固体用蒸馏水、无水乙醇各洗涤3次,于60℃干燥24 h,得到0.865 g黄色BiVO₄粉末^[15],记为沉淀法BiVO₄。

1.2.2 Cr^{3+} 掺杂 BiVO_4 制备

首先, 将 20 mL 溶有 1.455 g (3.000 mmol) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液与 20 mL 溶有 0.351 g (3.000 mmol) NH_4VO_3 的水溶液混合搅拌 0.5 h 后, 加入 0.097 g (0.638 mmol) Cr_2O_3 继续搅拌 1 h。然后, 将混合液倒入 100 mL 反应釜中于 200 °C 下保持 24 h。自然冷却至室温, 抽滤后固体依次用蒸馏水、无水乙醇各洗涤 3 次, 于 60 °C 干燥 24 h, 得到 0.863 g 土黄色 Cr^{3+} 掺杂 BiVO_4 粉末 (Cr-BiVO_4), 记为 10% Cr-BiVO_4 , 其中, 10% 表示 Cr^{3+} 掺杂量占 BiVO_4 质量的 10%。

按照 10% Cr-BiVO_4 的制备方法和步骤, 调整 Cr_2O_3 为 0.194 g (1.280 mmol)、0.292 g (1.920 mmol), 制备 Cr^{3+} 占 BiVO_4 质量 20%、30% 的 Cr 掺杂 BiVO_4 粉末, 分别记为 20% Cr-BiVO_4 (橙黄色)、30% Cr-BiVO_4 (深橙色)。

1.2.3 PGS/ Cr-BiVO_4 复合材料制备

首先, 在溶有 1.455 g (3.000 mmol) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.351 g (3.000 mmol) NH_4VO_3 的 40 mL 水中, 加入 0.292 g (1.920 mmol) Cr_2O_3 , 搅拌 1 h 后, 继续向该混合液中加入 0.14 g PGS, 继续搅拌 30 min; 然后, 将混合液倒入 100 mL 反应釜中, 于 200 °C 保持 24 h。冷却至室温, 抽滤后固体用蒸馏水、无水乙醇各洗涤 3 次, 于 60 °C 干燥 24 h, 得到 1.121 g 橙黄色 PGS 质量分数 10% 的 PGS/ Cr-BiVO_4 复合材料, 记为 10% PGS/30% Cr-BiVO_4 。

按照 10% PGS/30% Cr-BiVO_4 的制备方法和步骤, 调整 PGS 加入量为 0.316 g, 得到 PGS 质量分数 20% 的 PGS/ Cr-BiVO_4 复合材料, 记为 20% PGS/30% Cr-BiVO_4 。

1.3 结构表征与性能测试

XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 50 kV, 管电流 200 mA, K_α 射线, $\lambda=0.1541$ nm, 扫描速率 2 (°)/min, 扫描范围 5°~80°。**SEM 测试:** 样品进行喷金处理, 工作电压 5 kV。**TEM 测试:** 超声处理样品质量浓度为 1 g/L 的无水乙醇溶液, 再将其滴于铜网, 干燥后进行测试, 加速电压 200 kV。**UV-Vis 测试:** 波长范围 200~800 nm; 变温 UV-Vis 测试: 测试 20~500 °C 时材料在 200~800 nm 的吸光性能, 升温速率 5 °C/min。

1.4 热致变色实验

首先, 将 10 mg 不同方法制备的 BiVO_4 、 Cr-BiVO_4 或 PGS/ Cr-BiVO_4 样品均匀铺着在圆形刚玉陶瓷片 (直径 4 cm、厚度 1 mm) 表面, 厚度约 1 mm; 然后, 将瓷片放置在加热台上, 按 20 °C/min 升温速率逐渐加热, 从室温开始, 每当温度升至 1 个目标温度点时, 维持 15 min 的恒温状态, 并对每

个温度点的样品, 采用 D65 标准光源作为背景光源进行拍照。利用 Photoshop 软件对所拍摄的照片进行取色处理, 读取并记录色坐标参数亮度 (L^* 值)、红绿值 (a^* 值)、黄蓝值 (b^* 值), 同一温度每个样品选取 5 个不同位置, 记录数据, 结果取算数平均值。此外, 用移液枪转移 5 mL 含有 20 mg PGS/ Cr-BiVO_4 的混合水溶液至圆形刚玉陶瓷片表面, 制备成水性涂层, 按上述方法进行热致变色实验, 收集数据。

2 结果与讨论

2.1 表征结果

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 BiVO_4 、 Cr-BiVO_4 和 PGS/ Cr-BiVO_4 复合材料的 XRD 谱图。

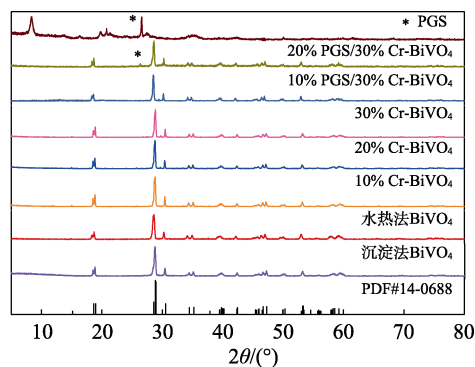


图 1 BiVO_4 、 Cr-BiVO_4 和 PGS/ Cr-BiVO_4 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of BiVO_4 , Cr-BiVO_4 and PGS/ Cr-BiVO_4 composite materials

从图 1 可以看出, 水热法 BiVO_4 、沉淀法 BiVO_4 均为单斜相, 在 $2\theta=18.67^\circ$ 、 19.01° 、 28.60° 、 28.82° 、 30.52° 、 34.12° 、 34.91° 、 37.65° 、 39.54° 、 42.26° 、 47.71° 、 52.98° 处衍射峰分别归属于单斜相 BiVO_4 的 (110)、(011)、(-130)、(121)、(040)、(200)、(002)、(220)、(-141)、(051)、(042) 和 (222) 晶面 (PDF#14-0688) [14-15]。10% Cr-BiVO_4 、20% Cr-BiVO_4 、30% Cr-BiVO_4 仍为 BiVO_4 单斜相, 表明采用水热法掺入 Cr^{3+} 不影响 BiVO_4 晶相的形成。10% PGS/30% Cr-BiVO_4 中观察到 PGS 的衍射峰, 但不明显, 可能与 BiVO_4 衍射峰强度较强有关, 20% PGS/30% Cr-BiVO_4 在 $2\theta=26.57^\circ$ 处出现了 PGS 的衍射峰, 表明 20% PGS/30% Cr-BiVO_4 制备成功。

2.1.2 SEM、TEM 和 EDS 分析

图 2 为水热法 BiVO_4 、沉淀法 BiVO_4 、30% Cr-BiVO_4 和 20% PGS/30% Cr-BiVO_4 的 SEM、TEM 图和 EDS 谱图。

从图 2 可以看出, 沉淀法 BiVO_4 (图 2a)、水热法 BiVO_4 (图 2b) 分别为椭圆纳米颗粒、不规则

八面体颗粒,后者制备的30% Cr-BiVO₄改变了BiVO₄原有形貌,呈片状结构(图2c)。20% PGS/30% Cr-BiVO₄中,片状Cr-BiVO₄表面附着坡缕石纳米棒(图2d、e),HRTEM进一步观察到复合材料中片状Cr-BiVO₄表面的晶格间距分别为0.193、0.229、0.322、0.303和0.234 nm,依次归属于单斜相BiVO₄的(042)、(-141)、(-130)、(121)和(220)晶面(图2f),与30% Cr-BiVO₄的XRD分析结果一致。此外,20% PGS/30% Cr-BiVO₄的EDS谱图(图2g)中含有Al、Si、Cr、Bi、V、O元素,说明复合材料制备成功。

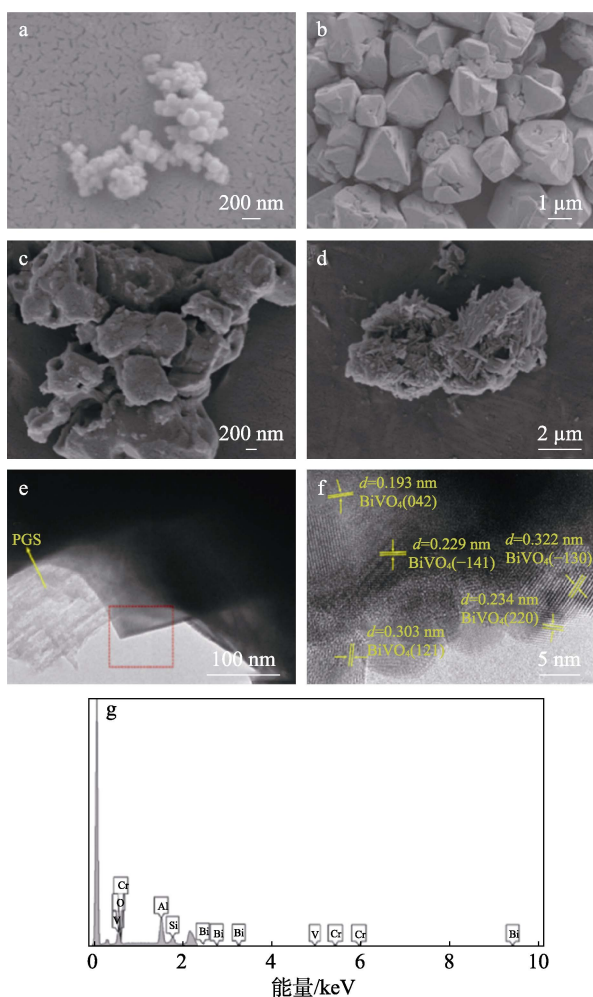


图2 沉淀法BiVO₄(a)、水热法BiVO₄(b)、30% Cr-BiVO₄(c)、20% PGS/30% Cr-BiVO₄(d)的SEM图;20% PGS/30% Cr-BiVO₄的TEM图(e、f)和EDS谱图(g)

Fig. 2 SEM images of BiVO₄ prepared by precipitation method (a), BiVO₄ prepared by hydrothermal method (b), 30% Cr-BiVO₄ (c), 20% PGS/30% Cr-BiVO₄ (d); TEM images (e, f) and EDS spectrum (g) of 20% PGS/30% Cr-BiVO₄

2.1.3 UV-Vis 分析

图3为BiVO₄、Cr-BiVO₄和PGS/Cr-BiVO₄复合材料的UV-Vis吸收光谱。

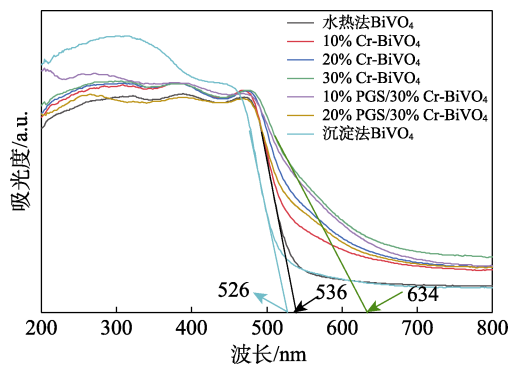


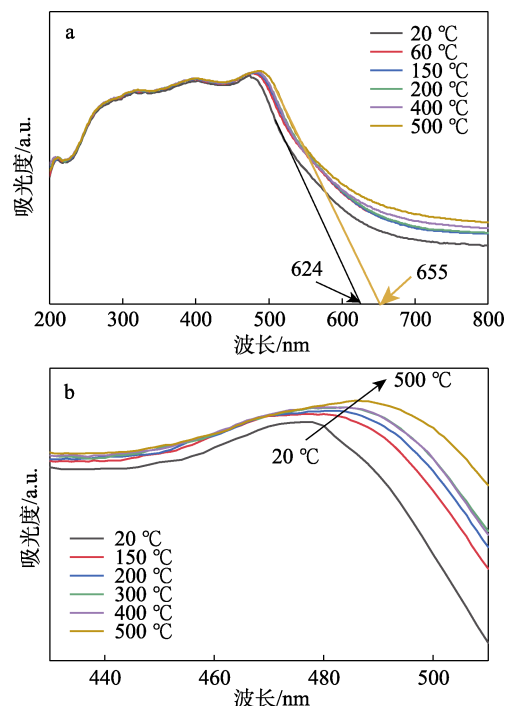
图3 BiVO₄、Cr-BiVO₄和PGS/Cr-BiVO₄复合材料的UV-Vis谱图

Fig. 3 UV-Vis spectra of BiVO₄, Cr-BiVO₄ and PGS/Cr-BiVO₄ composite materials

从图3可以看出,沉淀法BiVO₄在紫外-可见光区的吸收峰位于308 nm,在200~465 nm区域对光的吸收度大于水热法BiVO₄,最大吸收边缘为526 nm。但水热法BiVO₄在可见光区有明显的吸收谱带,最大吸收边缘移至536 nm,同时在>465 nm的可见光区有较强的吸收^[15]。随着Cr-BiVO₄中Cr³⁺掺杂量的增加,复合材料在可见光区的吸收范围扩大,30% Cr-BiVO₄的最大吸收边缘移至634 nm,且在200~800 nm对光的吸收明显强于水热法BiVO₄。由于PGS/Cr-BiVO₄中PGS影响了材料对光的吸收,随着PGS质量分数的增加,复合材料的吸收边缘蓝移,吸光度有所减弱。

2.1.4 变温 UV-Vis 分析

图4为30% Cr-BiVO₄的变温UV-Vis吸收光谱。



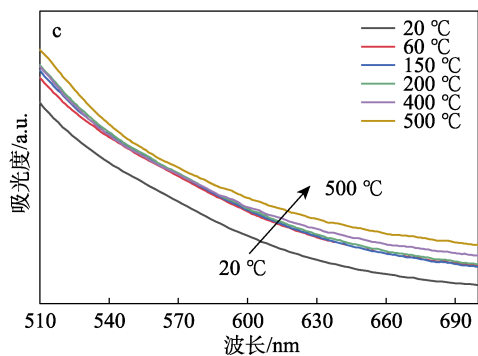


图 4 30% Cr-BiVO₄ 在 200~800 nm (a) 的变温 UV-Vis 吸收光谱及局部放大图 (b、c)

Fig. 4 Variable-temperature UV-Vis diffuse reflectance spectra of 30% Cr-BiVO₄ at 200~800 nm (a) and locally magnified spectra (b, c)

从图 4 可以看出, 从室温~500 °C 的升温过程中, 30% Cr-BiVO₄ 在 480~800 nm 区间的吸光度随着温度的升高明显增大 (图 4a), 位于 482、616 nm 处的吸收峰强度随着温度的升高逐渐增强, 同时向长波方向移动 (图 4b、c), 这可能是因为, 高温下离子的极化作用强, 电荷迁移更容易, 且这种迁移相当于氧化还原反应^[16], 升温可促进反应的发生, 使吸收波长随着温度的升高发生红移, 最大吸收边缘由 624 nm 移至 655 nm。

2.2 热致变色性能分析

2.2.1 制备方法对 BiVO₄ 热致变色性能的影响

图 5 为水热法 BiVO₄、沉淀法 BiVO₄ 的热致变色照片。

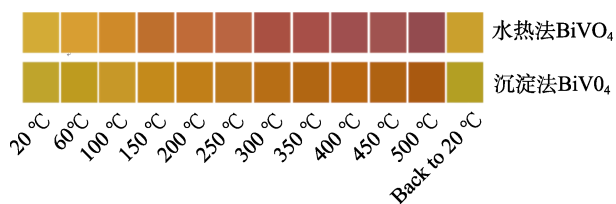


图 5 水热法 BiVO₄、沉淀法 BiVO₄ 热致变色光学照片
Fig. 5 Optical photographs of thermochromic BiVO₄ prepared by hydrothermal method and precipitation method

从图 5 可以看出, 20 °C 时, 水热法 BiVO₄、沉淀法 BiVO₄ 颜色分别为亮黄色、黄色, 前者室温加热至 500 °C, 颜色逐步由亮黄色 (20 °C) 转变为橙色 (150 °C)、红色 (300 °C)、深红色 (400 °C), 后者颜色则由黄色 (20 °C) 转变为橙黄 (150 °C)、橙红 (300 °C)、深橙红 (450 °C), 冷却至 20 °C, 两个样品颜色均恢复至未加热前的亮黄色、黄色, 表明两种方法制备的 BiVO₄ 在 20~500 °C 具备可逆热致变色行为, 但样品颜色有差别, 这可能与前驱液 pH 有关^[15]。

图 6 为不同温度下 BiVO₄ 的色度坐标参数。

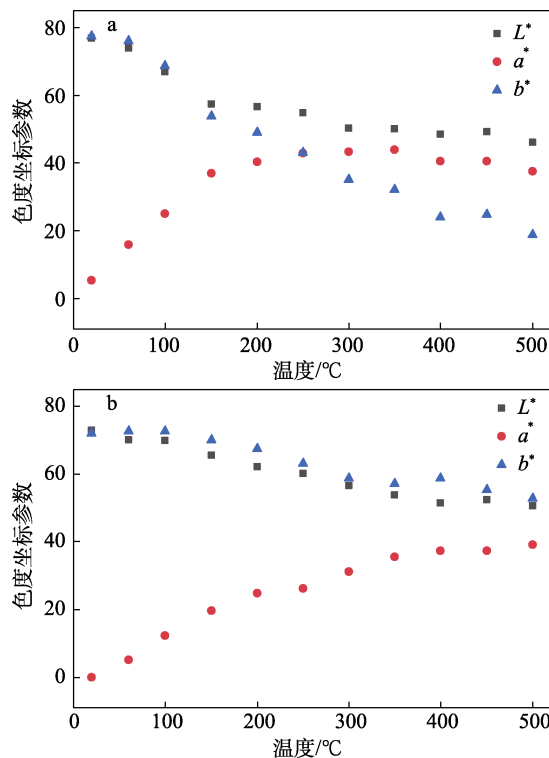


图 6 不同温度下水热法 BiVO₄ (a) 和沉淀法 BiVO₄ (b) 的色度坐标参数

Fig. 6 Chromaticity coordinate parameters of BiVO₄ prepared by hydrothermal method (a) and precipitation method (b) at different temperatures

从图 6 可以看出, 水热法 BiVO₄ (图 6a)、沉淀法 BiVO₄ (图 6b) 的 L^* 、 a^* 、 b^* 值随温度变化的演变趋势相似, 即升温 L^* 呈下降趋势, 表明样品颜色的亮度变暗; b^* 值减小, 表明样品黄色减弱; a^* 值则逐渐增大, 表明样品由绿向红转变, 高温时, 样品以红色为主, 但高于 450 °C 时水热法 BiVO₄ 中 a^* 值略有下降。

依据色差公式 ($\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$, 式中: ΔE 为色差值; ΔL 为亮度差; Δa 为红绿差; Δb 为黄蓝差), 计算了水热法 BiVO₄、沉淀法 BiVO₄ 的 ΔE , 并绘制了 ΔE 随温度变化的结果, 如图 7 所示。

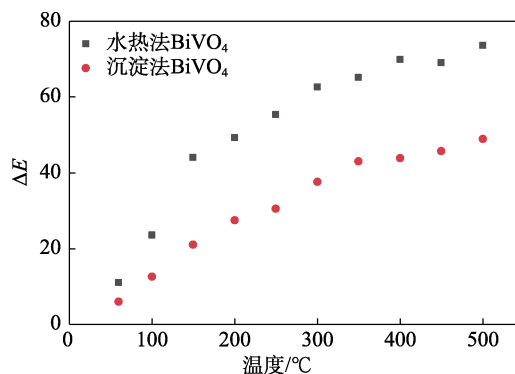


图 7 不同温度下水热法 BiVO₄、沉淀法 BiVO₄ 的色差值
Fig. 7 Value of chromatism of BiVO₄ prepared by hydrothermal method and precipitation method at difference temperatures

从图 7 可以看出, 随着加热温度的升高, 水热法 BiVO_4 、沉淀法 BiVO_4 的 ΔE 增大, 500 °C 时分别为 73.62、48.81, ΔE 越大, 肉眼识别度越高, 故选择水热法制备 Cr^{3+} 掺杂 BiVO_4 。

2.2.2 Cr^{3+} 掺杂量对 Cr-BiVO_4 可逆热致变色性能的影响

图 8 为水热法制备的 Cr-BiVO_4 以及 PGS/ Cr-BiVO_4 复合材料的光学照片。

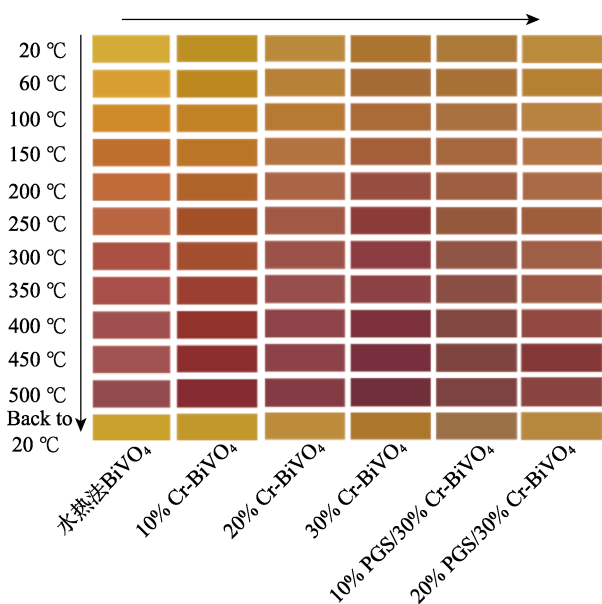


图 8 不同温度下样品的光学照片

Fig. 8 Optical photographs of samples at different temperatures

从图 8 可以看出, 掺入 Cr^{3+} 后, 室温为亮黄色的水热法 BiVO_4 逐渐变为深橙色 (30% Cr-BiVO_4), 与样品在 470~800 nm 吸光度增强吻合 (图 3)。 Cr-BiVO_4 在 20~500 °C 均存在可逆热致变色现象, 10% Cr-BiVO_4 、20% Cr-BiVO_4 、30% Cr-BiVO_4 颜色分别由土黄色至红色、橙黄色至红棕色、深橙色至深红色变化, 且 30% Cr-BiVO_4 (深橙色至红色) 变色温度提前到 200 °C, 比水热法 BiVO_4 (300 °C) 降低了 100 °C, 表明 Cr^{3+} 可调节 BiVO_4 热致变色颜色, 与文献[12]一致。

图 9 为 10%~30% Cr-BiVO_4 的色度坐标 (L^* 、 a^* 、 b^* 值) 与温度的关系。

从图 9 可以看出, 10% Cr-BiVO_4 、20% Cr-BiVO_4 的 L^* 、 b^* 值室温时位于 55~60 区间, 颜色偏黄; 随着温度的升高, L^* 、 b^* 值均呈下降趋势; 500 °C 时样品的 L^* 值相差不大, b^* 值降至 18~26, 黄色调减弱; 30% Cr-BiVO_4 室温时 a^* 值较高, 样品的红色基调高, 升至高温时虽然变化趋势不如 10% Cr-BiVO_4 、20% Cr-BiVO_4 大, 但因 b^* 值明显低, 红色比这两者深。

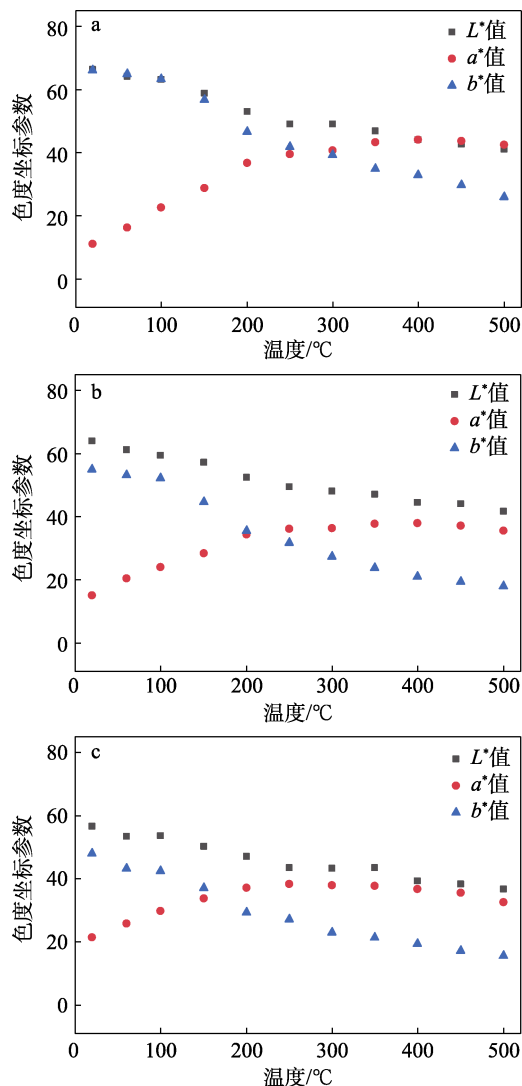


图 9 不同温度下 10% Cr-BiVO_4 (a)、20% Cr-BiVO_4 (b)、30% Cr-BiVO_4 (c) 的色度坐标参数

Fig. 9 Chromaticity coordinate parameters of 10% Cr-BiVO_4 (a), 20% Cr-BiVO_4 (b) and 30% Cr-BiVO_4 (c) at different temperatures

图 10 为 30% Cr-BiVO_4 连续升降温的颜色变化结果。

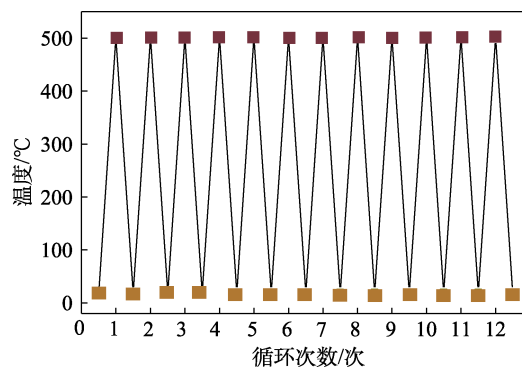


图 10 30% Cr-BiVO_4 升降温循环性能

Fig. 10 Heating-cooling cycle performance of 30% Cr-BiVO_4

从图 10 可以看出, 30% Cr-BiVO₄ 从 20 °C 升至 500 °C 保温 15 min 后, 再冷却至 20 °C, 重复操作 12 次, 颜色始终保持深橙色和深红色的可逆变化, 说明 30% Cr-BiVO₄ 的可逆热致变色行为稳定, 且撤去加热平台 50 s, 深红色的 30% Cr-BiVO₄ 恢复为深橙色, 具备加工成示温传感器的可能性。

2.2.3 PGS 质量分数对 PGS/30% Cr-BiVO₄ 热致变色行为的影响

加热 10% PGS/30% Cr-BiVO₄、20% PGS/30% Cr-BiVO₄, 其仍具有可逆热致变色性能, 表明 PGS 的掺入不影响该行为 (图 8)。从图 8 还可以看出, 相比 30% Cr-BiVO₄, 同一温度下 10% PGS/30% Cr-BiVO₄、20% PGS/30% Cr-BiVO₄ 的颜色变浅, 其中 20% PGS/30% Cr-BiVO₄ 加热冷却过程中颜色变化与 20% Cr-BiVO₄ 相近, 橙黄色 (20 °C) 转变为红色 (400 °C)、深红色 (500 °C)、橙黄色 (20 °C), 该热致变色温度区间及色彩不同于 Kaol/BiVO₄-HP 复合材料 (室温~270 °C, 黄色和橙黄转变) [11], 可能与高岭土颜色、复合材料制备方法有关。

图 11 和图 12 分别为不同温度下 10% PGS/30% Cr-BiVO₄、20% PGS/30% Cr-BiVO₄ 的色度坐标参数和 ΔE 。

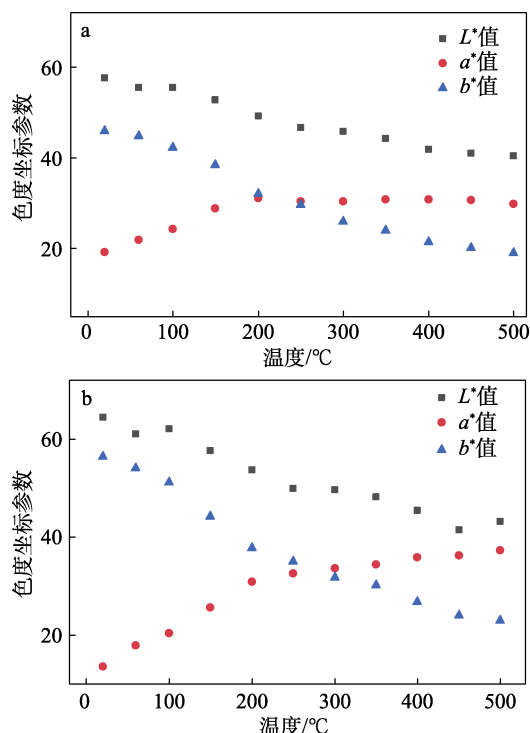


图 11 不同温度下 10% PGS/30% Cr-BiVO₄ (a)、20% PGS/30% Cr-BiVO₄ (b) 的色度坐标参数

Fig. 11 Chromaticity coordinate parameters of 10% PGS/30% Cr-BiVO₄ (a) and 20% PGS/30% Cr-BiVO₄ (b) at different temperatures

从图 11 可以看出, PGS/30% Cr-BiVO₄ 的 L^* 、 a^* 、 b^* 值变化与 Cr-BiVO₄ 类似, 高温 L^* 、 b^* 值降低,

a^* 值升高, 复合材料以红色基调为主。从图 12 可以看出, 10% PGS/30% Cr-BiVO₄、20% PGS/30% Cr-BiVO₄ 于 500 °C 与 20 °C 的 ΔE 分别为 33.72、45.06。此外, 不同温度下, 20% PGS/30% Cr-BiVO₄ 和 30% Cr-BiVO₄ 的 ΔE 变化十分相近。

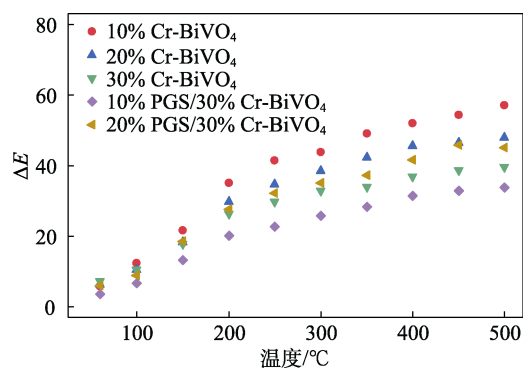


图 12 不同温度下样品的色差值

Fig. 12 Value of chromatism of samples at different temperatures

2.3 PGS/Cr-BiVO₄ 可逆热致变色应用

图 13 为 PGS/30% Cr-BiVO₄ 作为水性涂层的热致变色光学照片。

从图 13 可以看出, 10% PGS/30% Cr-BiVO₄、20% PGS/30% Cr-BiVO₄ 水性涂层的热致变色行为不变, 加热至 500 °C, 二者分别由橙黄色转变为暗红色、浅橙黄色转变为红色, 冷却至 20 °C, 样品颜色与未升温前几乎相同。表明 PGS/Cr-BiVO₄ 复合材料具备加工成示温传感器的可能性。

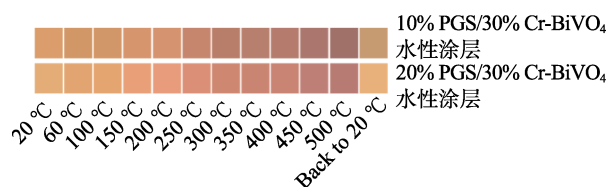
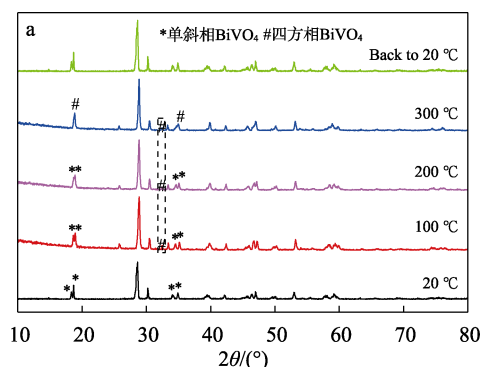


图 13 PGS/30% Cr-BiVO₄ 水性涂层的热致变色照片

Fig. 13 Thermochromic photographs of aqueous coatings of PGS/30% Cr-BiVO₄

2.4 Cr-BiVO₄、PGS/Cr-BiVO₄ 可逆热致变色机理

图 14 为水热法 BiVO₄、30% Cr-BiVO₄ 和 20% PGS/30% Cr-BiVO₄ 的原位 XRD 谱图。



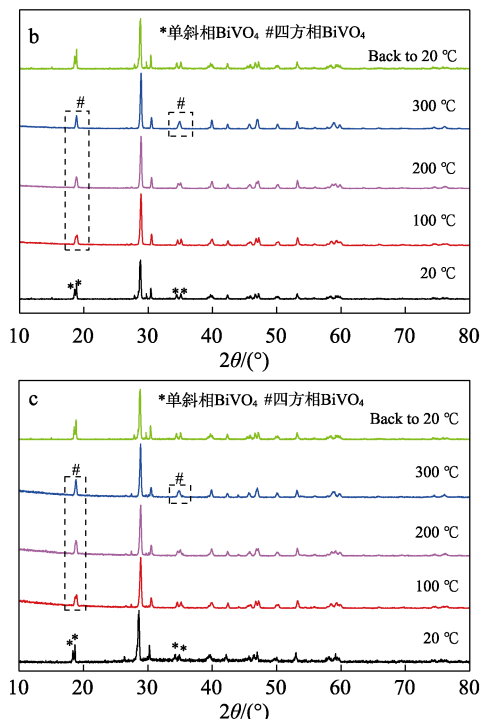


图 14 不同温度下水热法 BiVO_4 (a)、30% Cr-BiVO_4 (b)、20% PGS/30% Cr-BiVO_4 (c) 的 XRD 谱图

Fig. 14 XRD patterns of BiVO_4 prepared hydrothermal method at different temperatures (a), 30% Cr-BiVO_4 (b) and 20% PGS/30% Cr-BiVO_4 (c)

从图 14 可以看出, 20 °C 时, 水热法 BiVO_4 为单斜晶相; 升温到 100~300 °C 后水热法 BiVO_4 在 $2\theta=19.01^\circ$ 、 32.44° 、 34.90° 处出现新衍射峰归属于四方相 BiVO_4 ^[17], 且峰强度随温度的升高而增强^[6], 升温后属于混合晶相 (图 14a)。同时, 相应温度下 BiVO_4 颜色逐渐由黄色变为红色。降温后, 四方晶相 BiVO_4 的衍射峰消失, 晶相转变为单斜相, 样品颜色恢复为黄色 (图 5), 表明 BiVO_4 可逆热致变色行为与其加热冷却时的相变有关; 30% Cr-BiVO_4 的原位 XRD 中 BiVO_4 单斜晶相的两对衍射峰 $2\theta=18.61^\circ$ 、 18.90° 和 $2\theta=34.47^\circ$ 、 35.11° 在 100~300 °C 转化为四方相位于 $2\theta=18.93^\circ$ 、 34.92° 处的衍射峰, 并且四方晶相的衍射峰增强 (图 14b)。同样, 20% PGS/30% Cr-BiVO_4 中的 BiVO_4 单斜相两对衍射峰 $2\theta=18.37^\circ$ 、 18.67° 和 $2\theta=34.22^\circ$ 、 34.96° 在 100~300 °C 转变为四方相衍射峰 $2\theta=18.96^\circ$ 、 34.81° 。降温至 20 °C 后, 30% Cr-BiVO_4 、20% PGS/30% Cr-BiVO_4 中混相 BiVO_4 转变成单斜相, 其颜色恢复为未加热时色彩。

综上所述, 升温过程中, 复合材料所含 BiVO_4 发生了相变, 即室温的单斜相变为单斜相和四方相的混合相, 这种变化引起材料在物理特性方面 (颜色) 的改变, 与文献[18]报道的相变是 BiVO_4 可逆热致变色的机理一致, 故推测 30% Cr-BiVO_4 、20%

PGS/30% Cr-BiVO_4 可逆热致变色与 BiVO_4 发生的相变有关。

3 结论

(1) 采用水热法制备了在 20~500 °C 内表现出可逆热致变色行为的 Cr-BiVO_4 , Cr^{3+} 的掺入将室温为亮黄色的 BiVO_4 变为深橙色。

(2) 30% Cr-BiVO_4 加热至 200 °C 时为红色, 较纯 BiVO_4 热致变色 (红色) 的温度降低了 100 °C, 其在 20~500 °C 可多次重复深橙色和深红色的可逆变色行为, 且性能稳定。

(3) PGS/30% Cr-BiVO_4 复合材料及其水性涂层均具有同样的可逆热致变色行为, 并且 PGS 的掺入可调节 30% Cr-BiVO_4 热致变色的颜色变化、热致变色温度 (红色, 400 °C)。复合材料中 BiVO_4 单斜相与四方相之间的相变, 是材料可逆热致变色的根本原因。

参考文献:

- [1] VIGNESH R, MATHY V P B, GEETHA G V, *et al.* Temperature induced thermochromism of $m\text{-BiVO}_4$ thin films prepared by sol-gel spin coating technique[J]. *Materials Letters*, 2021, 285: 129200.
- [2] LATASTE E, DEMOURGUES A, SALMI J, *et al.* Thermochromic behavior (400 °C < T < 1200 °C) of barium carbonate/binary metal oxide mixtures[J]. *Dyes Pigments*, 2011, 91(3): 396-403.
- [3] LI X J, XU L L, LI X F, *et al.* Oxidant peroxo-synthesized monoclinic BiVO_4 : Insights into the crystal structure deformation and the thermochromic properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 787: 666-671.
- [4] SRAVANDAS P, ALEXANDER L K. Isotype BiVO_4 heterostructure and the effect of photo-sono induced electron-hole pair[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(5): 113240.
- [5] SUBHIKSHA V, KOKILAVANI S, KHAN S S. Recent advances in degradation of organic pollutant in aqueous solutions using bismuth based photocatalysts: A review[J]. *Chemosphere*, 2022, 290: 133228.
- [6] KIM H J, YOO K H, KIM Y J, *et al.* Thermochromic behaviors of boron-magnesium co-doped BiVO_4 powders prepared by a hydrothermal method[J]. *Dyes and Pigments*, 2018, 149: 373-376.
- [7] WEI S S (魏莎莎), TAN G Q (谈国强), SONG L H (宋丽花), *et al.* Research progress in preparation of BiVO_4 photocatalyst and its photocatalytic performance[J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学学报)*, 2012, 30(2): 35-38, 48.
- [8] WENDUSU, IKAWA K I, MASUI T, *et al.* Novel environment-friendly yellow pigments based on $(\text{Bi}, \text{La})\text{VO}_4$ [J]. *Chemistry Letters*, 2011, 40(8): 792-794.
- [9] SUN Y F, XIE Y, WU C Z, *et al.* First experimental identification of $\text{BiVO}_4 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ and its evolution mechanism to final monoclinic BiVO_4 [J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(2): 602-607.
- [10] GOTIĆ M, MUSIĆ S, IVANDA M, *et al.* Synthesis and characterization of bismuth(III) vanadate[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2005, 744/745/746/747: 535-540.
- [11] WANG X W, MU B, XU J, *et al.* Reversible thermochromic superhydrophobic BiVO_4 hybrid pigments coatings with self-cleaning performance and environmental stability based on kaolinite [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(2): 3228-3236.
- [12] KUMAR S, QADIR A, MAURY F, *et al.* Visible thermochromism in vanadium pentoxide coatings[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(25): 21447-21456.

(下转第 1111 页)

- cosmetics[J]. *Flavour Fragrance Cosmetics* (香料香精化妆品), 2023(4): 66-71.
- [27] GUPTA S, CHAKRABORTY A, SEN P. Elucidation of intriguing methanol-dichloromethane binary solvent mixture: Synergistic effect, analytical modeling, NMR and photo-induced electron transfer studies[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 223: 274-282.
- [28] HAO S L (郝少莉), QIU N X (仇农学). Applications of precipitation separation technologies in handling protein[J]. *Cereal & Food Industry* (粮食与食品工业), 2007, 14(1): 20-22.
- [29] NICKERSON J L, BAGHALABADI V, DANG Z H, *et al.* Organic solvent-based protein precipitation for robust proteome purification ahead of mass spectrometry[J]. *Journal of Visualized Experiments*, 2022, 180: e63503.
- [30] CHANG Z G (常振刚), LIU Y J (刘彦君), PAN L (潘丽), *et al.* Optimization of preparation process of liposomes co-encapsulating phytosterol oleate and astaxanthin[J]. *China Oils and Fats* (中国油脂), 2023, 48(6): 108-113, 144.
- [31] RAMKAR S, SAH A K, BHUWANE N, *et al.* Nano-lipidic carriers as a tool for drug targeting to the pilosebaceous units[J]. *Current Pharmaceutical Design*, 2020, 26(27): 3251-3268.

(上接第 997 页)

- [13] NGUYEN D K, BACH Q V, KIM B, *et al.* Synthesis of Cr-doped Al_2O_3 by Pechini sol-gel method and its application for reversible thermochromic sensors[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 223: 708-714.
- [14] YU C F (禹崇菲). Preparation, characterization and photocatalytic properties of a novel nano- BiVO_4 [D]. *Xinxiang: Henan Normal University* (河南师范大学), 2013.
- [15] GAO S M (高善民), QIAO Q A (乔青安), ZHAO P P (赵培培), *et al.* Synthesis of different morphologies and structures of nano-sized BiVO_4 by precipitation method[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报), 2007, 23(7): 1153-1158.
- [16] LIU H H (刘欢欢), YUAN L (袁龙), LIU J H (刘景海), *et al.* Preparation and thermochromic property of Fe^{3+} -doped $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2019, 40(4): 652-658.
- [17] WANG J L (王捷琳), LIAO R (廖蕊), LI Y L (李园利), *et al.* Structural, morphological and spectral properties of BiVO_4 nanocrystals fabricated by a chemical protocol[J]. *Journal of Sichuan University: Natural Science Edition* (四川大学学报: 自然科学版), 2020, 57(2): 341-347.
- [18] SUN Y F, WU C Z, LONG R, *et al.* Synthetic loosely packed monoclinic BiVO_4 nanoellipsoids with novel multiresponses to visible light, trace gas and temperature[J]. *Chemical Communications*, 2009, 30: 4542-4544.

(上接第 1007 页)

- [25] GUO Y N (郭雅妮), LI J C (李金成), HUI F (惠璠), *et al.* Preparation of humic acid-acrylic acid absorbent resin from weathered coal by ultrasonic-assisted method[J]. *Journal of Functional Materials* (功能材料), 2020, 51(4): 4164-4169.
- [26] ZHANG X P (张笑培), CHANG X (常晓), YANG S J (杨慎骄), *et al.* Effects of water and straw mulching on soil respiration and carbon balance in summer maize farmland[J]. *Journal of Irrigation and Drainage*, 2024, 43(1): 1-8.
- [27] LIU Y (刘颖), GENG D D (耿丹丹), HAN Y S (韩永胜), *et al.* Environment-friendly superabsorbent: Development, property and application[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin* (中国农学通报), 2022, 38(7): 86-90.
- [28] ZHAI C Y (翟车宇), LUO J M (骆静梅), LIU C J (刘昌杰), *et al.* Effects of long-term manure fertilizer on saline-sodic properties and stoichiometric ratio of saline-sodic soil in songnen plain[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology* (中国农业科技导报), 2024, 26(2): 153-161.
- [29] XU C Z (徐长忠), YU J H (於金浩), LI Y L (李义连). Research progress of pretreatment and comprehensive utilization of phosphogypsum[J]. *Safety and Environmental Engineering* (安全与环境工程), 2024, 31(1): 260-270.
- [30] ZHANG Y F, TIAN X Y, ZHANG Q Y, *et al.* Hydrochar-embedded carboxymethyl cellulose-g-poly(acrylic acid) hydrogel as stable soil water retention and nutrient release agent for plant growth[J]. *Journal of Bioresources and Bioproducts*. 2022, 7(2): 116-127.

(上接第 1066 页)

- [14] SHINODA K, MINEGISHI Y, ARAI H. Correlation between melting points of alkanolic acids and Krafft points of their sodium salts[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1976, 80(18): 1987-1988.
- [15] DUAN S F, JIANG Y J, GENG T, *et al.* Wetting, foaming, and emulsification properties of novel methyltriphenylphosphonium carboxylate ionic liquid surfactants[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2020, 41(1): 47-53.
- [16] BAI Y, PU C S, HUANG F F, *et al.* Effect of the hydroxymethyl groups of quaternary ammonium salt cationic surfactants on surface activity and corrosion[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2020, 194: 143-151.
- [17] SIMMONS R N. Comparison of transport effects of perfluorinated and hydrocarbon surfactants on environmental co-contaminants[M]. East Lansing: Michigan State University, 2011.
- [18] JIAO J J, MA C, ZHANG L L, *et al.* Synthesis and aggregation behavior of hexameric quaternary ammonium salt surfactant $\text{Tz-6C}_{12}\text{QC}$ [J]. *Polymers*, 2023, 15(22): 4396.
- [19] DU Y (杜瑞), LI J (李杰), BAI L (白璐), *et al.* Synthesis and physicochemical properties of a branched quaternary ammonium salt trimeric surfactant[J]. *Science & Technology in Chemical Industry* (化工科技), 2023(4): 1-6.
- [20] ZHOU L M, JIANG X H, LI Y T, *et al.* Synthesis and properties of a novel class of gemini pyridinium surfactants[J]. *Langmuir*, 2007, 23(23): 11404-11408.
- [21] BENHUR A M, DIAZ J, AMIN S. Impact of polyelectrolyte surfactant interactions on the rheology and wet lubrication performance of conditioning shampoo[J]. *International Journal of Cosmetic Science*, 2021, 43(2): 246-253.