

室温下离子液体合成 BiOX 及其光催化性能研究

郭丽丽¹ 陈新华² 陈 港² 仝召见² 赵梓良² 赵春风²

(1.许昌学院数理学院,许昌 461000;2.许昌学院化工与材料学院,许昌 461000)

摘 要 以离子液体为卤源,以五水硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 为铋源,以水为溶剂,室温下合成 BiOX。利用 X 射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)等手段对得到的 BiOX 进行表征。最后以罗丹明 B 为模型污染物,考察 BiOX 在模拟太阳光照射下的光催化性能。结果表明:在 20℃ 下恒温 8h,用 1-丁基-3-甲基咪唑溴盐 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ 得到的 BiOBr 形貌为花状,属于四方晶系结构。BiOBr 对罗丹明 B 的降解效果相当明显,模拟太阳光照射 2h 后,BiOBr 对罗丹明 B 水溶液的光降解率达 91.7%。

关键词 BiOX,罗丹明 B,光催化,离子液体,室温

中图分类号 TQ132.35

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0190-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.043

Research on preparation of BiOX used ionic liquid at room temperature and their photocatalytic activity

Guo Lili¹ Chen Xinhua² Chen Gang² Tong Zhaojian² Zhao Ziliang² Zhao Chunfeng²

(1.College of Science,Xuchang University,Xuchang 461000;

2.College of Chemical and Materials Engineering,Xuchang University,Xuchang 461000)

Abstract Ionic liquids and $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ were used as raw materials in different solvents to prepare BiOX at room temperature. The prepared samples were analyzed by X ray powder diffraction, the field emission scanning electron microscopy and UV-Vis absorption spectra. The photocatalytic property of BiOX was investigated using rhodamine B aqueous solution. The results showed that the degradation effect of BiOBr prepared with $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ in water at 20℃ for 8h was obvious on rhodamine B. After 2h, the photodegradation rate of BiOBr on rhodamine B was 91.71%.

Key words BiOX, Rhodamine B, photocatalysis, ionic liquid, room temperature

随着全球人口急剧增长、工业飞速发展,人类对水资源的更多需求和日益严重的水污染使全球面临水资源危机。工业废水治理成为水污染治理中备受关注的领域。其中,纺织印染染色废水因其水量大、色度高、成分复杂等特点已经成为工业废水治理的关键问题。目前,国内处理印染废水有物化法、化学法、生化法等三大解决方案。物理化学处理法的光催化技术是利用适当波长的光照射到半导体上产生活性物种,从而氧化溶解水中的有机化合物,是一种高级氧化技术。多相光催化材料很多,研究十分活跃^[1]。传统的研究主要是采用 TiO_2 光降解各种典型的有机污染物,然而 TiO_2 对太阳光的利用率有

限、光催化降解效率不高^[2],于是开发新型可见光纳米光催化材料降解有机污染物成为节能、环保等领域研究热点。

卤氧化铋(BiOX , $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)因其独特的电子结构及良好的光催化性能备受关注,而且其光催化活性普遍优于商品级,随着卤素原子序数的增加其光催化活性依次逐渐增强。近几年,一些制备 BiOX 降解有机污染物的方法陆续被报道出来^[3-9]。离子液体有很多独特的物理化学性质,如热稳定性高、离子传导性较高、良好的溶解性能、毒性低以及流动性好等。在合成具有许多新型结构的无机纳米材料中离子液体主要起到了溶剂、模板或者反应物

收稿日期:2020-08-05;修回日期:2021-05-06

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21171143)

作者简介:郭丽丽(1980-),女,硕士,讲师,主要从事纳米材料的绿色合成及应用,E-mail:lilygould08@163.com。

等作用。近年来,离子液体开始被应用于 BiOX 材料制备中^[10-17]。但是其中大多是通过溶剂热或水热法制得 3D 纳米微结构,这种方法因为需要高温的环境才能够制备。在提倡绿色环保、节能减排的今天,采用一种简单易行、室温下的方法来制备 BiOX 是很必要的。

本研究以不同的离子液体来提供卤源,以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作为原料,在室温下合成 BiOX。对合成物用 X 射线衍射(XRD),场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)等手段进行表征,并考察 BiOX 对罗丹明 B 的光催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂

离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ ($>99\%$)、1-丁基-3-甲基咪唑溴盐 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ ($>99\%$)、1-己基-3-甲基咪唑溴盐 $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Br}$ ($>99\%$)、1-癸基-3-甲基咪唑溴盐 $[\text{C}_{10}\text{mim}]\text{Br}$ ($>99\%$)、1-十六烷基-3-甲基咪唑盐 $[\text{C}_{16}\text{mim}]\text{Br}$ ($>99\%$)和 1-丁基-3-甲基咪唑碘盐 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{I}$ ($>99\%$),中科院兰州化学物理研究所;十六烷基三甲基溴化铵(CATB,CR)、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (AR)、无水乙醇(AR),国药集团化学试剂有限公司;罗丹明 B(AR),天津市科密欧化学试剂有限公司;KBr(AR),北京化学试剂公司。

1.2 卤氧化铋的制备

称量 2mmol 卤源(用 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{I}$ 时,需要避光)于 100mL 容器中,加入 40mL 溶剂,在一定温度下恒温搅拌 20min,再加入 2mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,继续搅拌 30min,然后于一定温度下陈化一定的时间。取出离心,用水和无水乙醇多次洗涤收集到的 BiOBr,以除去 BiOBr 中残存的离子液体和其他离子,最后样品 60℃ 下真空干燥 8h。

1.3 样品的表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型,德国 Bruker 公司)分析样品的晶相和组成,测试条件为 $\text{CuK}\alpha$ 辐射,工作电流 30mA,工作电压 40kV;采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Nova Nano SEM 450 型,FEI 公司)观察样品的形貌;样品的光吸收性能表征在紫外-可见光谱仪(UV-Vis, Cary 5000 型,美国安捷伦公司)上进行。

1.4 光催化性能测试

量取 90mL 10mg/L 罗丹明 B 溶液于恒温夹套瓶中,加入 20mg 制备好的 BiOBr 粉末,25℃ 下避光下磁力搅拌 1.5h,使溶液达到吸附平衡。采用 500W 氙灯照射,灯离液面的距离固定在 17cm 高度,每隔一段时间取一次样,离心分离。取上层清液,以蒸馏水作空白,通过 UV-Vis 测定样品的吸光度。用罗丹明 B 最大吸收波长($\lambda = 553\text{nm}$)处吸光度代替浓度计算降解率($\eta, \%$),见式(1)。

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_0 为光照分解前罗丹明 B 的吸光度; A_t 为光照时间 t 时的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 20℃ 时,水为溶剂,沉化 8h,不同离子液体制备的 BiOX 的 XRD 谱图。由图可见,与标准谱图相比, $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ 和 CATB 都对应于四方晶系(PDF Number: 85-862)。 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ 所制 BiOX 的衍射峰可归属为(PDF Number: 6-249)的特征衍射峰,表明生成的 BiOCl 属于四方晶系结构。 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{I}$ 对应于四方晶系(PDF Number: 10-445)的 BiOI。

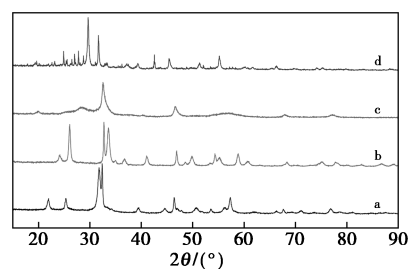


图 1 不同离子液体制备的 BiOX 的 XRD 谱图
(a: $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$; b: $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$; c: CATB; d: $[\text{C}_4\text{mim}]\text{I}$)

图 2 为 20℃ 时,水为溶剂,沉化 8h,不同溴源制

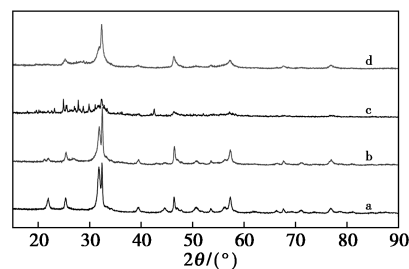


图 2 不同溴源制备的 BiOBr 的 XRD 谱图
(a: $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$; b: $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Br}$; c: $[\text{C}_{10}\text{mim}]\text{Br}$; d: $[\text{C}_{16}\text{mim}]\text{Br}$)

备的 BiOBr 的 XRD 谱图。由图可见,对比标准图谱,这些衍射峰可归属为(PDF Number:85-862)的特征衍射峰,表明生成的 BiOBr 属于四方晶系结构。

图 3 为以水为溶剂,沉化 8h,以 $[C_4mim]Br$ 与 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 为原料在不同温度下制备的 BiOBr 的 XRD 谱图。由图可见,对比标准图谱,这些衍射峰可归属为(PDF Number:85-862)的特征衍射峰,表明生成的 BiOBr 属于四方晶系结构。

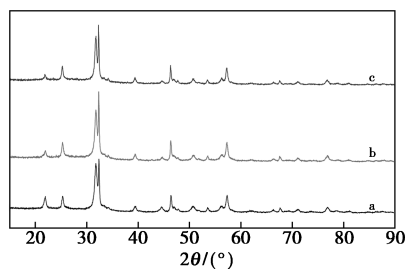


图 3 不同温度下制备的 BiOBr 的 XRD 谱图
(a:20°C;b:30°C;c:40°C)

2.2 FE-SEM 分析

图 4 为以水为溶剂,不同溴源,陈化 8h,不同条件下制备的 BiOBr 的 FE-SEM 图。由图可见,用离子液体和 CATB 制备的 BiOBr,均为由纳米片组装成的花球,花球直径约为 $5\mu m$ 左右。但是用 KBr

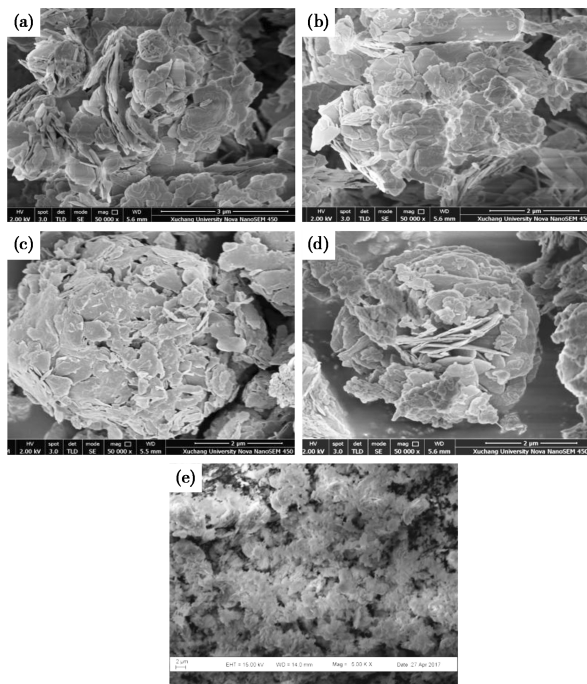


图 4 不同条件下制备的 BiOBr 的 FE-SEM 图
[(a)20°C下用 $[C_4mim]Br$ 制备;(b)40°C下用 $[C_4mim]Br$ 制备;
(c)20°C下用 $[C_{16}mim]Br$ 制备;(d)20°C下用 CATB 制备;
(e)20°C下用 KBr 制备]

得到的 BiOBr 没有规则的形貌。可见离子液体和 CATB 可以调控 BiOBr 晶体生长,得到由纳米片组装成的花球。离子液体和 CATB 的亲水特性和高介电常数可以很好地支持硝酸铋的溶解^[18],促进晶体成核进而形成特殊的晶体结构。

2.3 UV-Vis 分析

图 5 为 20°C 时,以 $[C_4mim]Br$ 为溴源,陈化 8h,以水为溶剂制备的 BiOBr 的 UV-Vis 谱图。由图可知,BiOBr 样品在可见光区域内有吸收,边缘形状明显比较陡峭,这是由 BiOBr 的能带结构决定的。图中吸收极限 λ_g 的大小是吸收边的切线与基线的切线交点,为 430nm,根据公式 $E_g = 1240/\lambda_g$ ^[19],可算出 BiOBr 的禁带宽度约为 2.88eV。说明 BiOBr 样品在光催化过程中可以响应可见光。

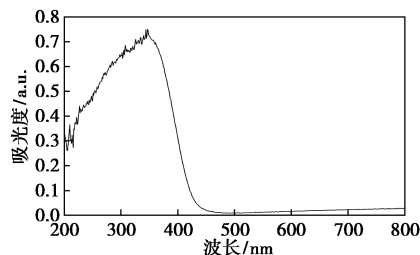


图 5 20°C 时,以 $[C_4mim]Br$ 为溴源,陈化 8h,以水为溶剂制备的 BiOBr 的 UV-Vis 谱图

2.4 BiOX 的光催化性能分析

2.4.1 卤源的影响

图 6 为 20°C 下,使用不同卤源,以水为溶剂,陈化 8h 制备的 BiOBr 对罗丹明 B 的降解率变化趋势图。由图可知,用 $[C_4mim]Br$ 制备的 BiOBr 降解率明显高用 KBr 或 CATB 制备的 BiOBr,光照 2h 后对罗丹明 B 的降解率为 91.7%。得到的 BiOBr 微球表现出优异的降解罗丹明 B 的性能,可归结为离子液体合成能极大地提升 BiOBr 的光生载流子产

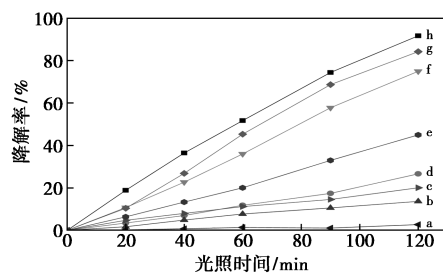


图 6 20°C 下,使用不同卤源,以水为溶剂,陈化 8h 制备的 BiOBr 对罗丹明 B 的降解率变化趋势图
(a: $[C_4mim]I$; b: $[C_{10}mim]Br$; c: KBr; d: $[C_6mim]Br$;
e: CATB; f: $[C_{16}mim]Br$; g: $[C_4mim]Cl$; h: $[C_4mim]Br$)

生速率^[20],从而使其光催化性能得到明显增强。而 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ 对 BiOBr 可见光催化活性提升的影响最大,优于其他长碳链结构或氯盐碘盐离子液体。

2.4.2 溶剂的影响

图7为20℃时,以 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ 为溴源,陈化8h,不同溶剂中制备的 BiOBr 对罗丹明 B 的降解率变化趋势图。由图可知,以水为溶剂所制备的 BiOBr 光降解率最高,模拟太阳光照2h后降解率为91.7%。

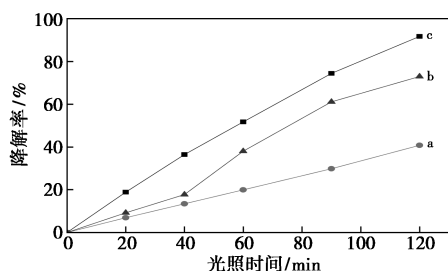


图7 20℃时,以 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ 为溴源,陈化8h,不同溶剂中制备的 BiOBr 对罗丹明 B 的降解率变化趋势图

(a:乙醇;b:1%透明质酸水溶液;c:水)

2.4.3 温度的影响

图8为以 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ 为溴源,水为溶剂,陈化8h,不同温度下制备的 BiOBr 对罗丹明 B 的降解率变化趋势图。由图可知,当温度为20℃时制备的 BiOBr 的光降解率高于0℃、30℃以及40℃所制备的 BiOBr。表明温度过低与过高均不利于产物的光催化活性。

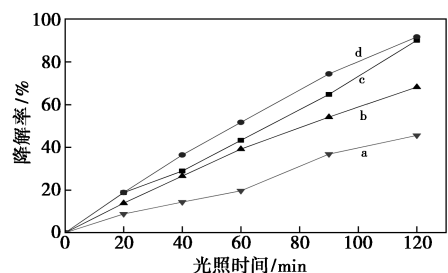


图8 以 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ 为溴源,水为溶剂,陈化8h,不同温度下制备的 BiOBr 对罗丹明 B 的降解率变化趋势图

(a:40℃;b:30℃;c:0℃;d:20℃)

2.4.4 陈化时间的影响

图9为20℃下,以 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ 为溴源,以水为溶剂,不同陈化时间制备的 BiOBr 对罗丹明 B 的降解率变化趋势图。由图可知,陈化8h制备的 BiOBr 降解率高于其他陈化时间所制备的 BiOBr。

原因是陈化时间过长会导致催化剂团聚,晶粒尺寸过大,从而降低光催化活性。

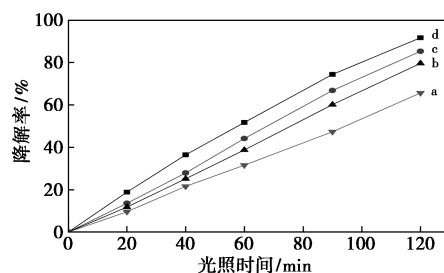


图9 20℃下,以 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ 为溴源,以水为溶剂,不同陈化时间制备的 BiOBr 对罗丹明 B 的降解率变化趋势图
(a:48h;b:24h;c:16h;d:8h)

3 结论

以 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ 和五水硝酸铋 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料,以水为溶剂,20℃下恒温8h合成 BiOBr。得到的 BiOBr 形貌为花状,属于四方晶系结构。模拟太阳光照射2h后,BiOBr 对罗丹明 B 水溶液的降解率达91.7%。

参考文献

- [1] 丁世环,徐聪聪,鹿媛铮,SnS₂/BiOBr 复合光催化剂的制备及其光催化性能研究[J].化工新型材料,2018,46(9):205-208.
- [2] 成英之,张渊明,唐渝.WO₃-TiO₂ 薄膜型复合光催化剂的制备和性能[J].化学学报,2001,2(2):54-63.
- [3] 张进,徐丹,冒彩云.碘氧化铋的制备及可见光催化性能研究[J].化工新型材料,2018,46(5):192-194.
- [4] Won J K, Debabrata P, Min B K, et al. Adsorption/photocatalytic activity and fundamental natures of BiOCl and BiOCl_{1-x} prepared in water and ethylene glycol environments, and Ag and Au-doping effects[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 147: 711-725.
- [5] Wang X, Zhang Z, Xue Y, et al. Low crystallized BiOCl_{0.75}I_{0.25} synthesized in mixed solvent and its photocatalytic properties under simulated solar irradiation[J]. Materials Letters, 2014, 136: 30-33.
- [6] Natarajan K, Hari C Bajaj, Rajesh J, et al. Photocatalytic efficiency of bismuth oxyhalide (Br, Cl and I) nanoplates for RhB dye degradation under LED irradiation[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 34: 146-156.
- [7] 李晓芳,郭宇煜,张煜星,等. Tb 掺杂 BiOCl 光催化剂的制备及其光催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(8): 143-147.
- [8] 单文杰,张莹.铋系复合光催化剂的制备及其对双酚 A 光催化

- 降解研究[J].化工新材料,2019,47(4):200-203.
- [9] Zhu S R, Wu M K, Zhao W N, et al. In situ growth of metal-Organic framework on BiOBr 2D material with excellent photocatalytic activity for dye degradation[J]. Crystal Growth & Design, 2017, 17: 2309-2313.
- [10] Li F, Wang Q, Wang X, et al. In-situ one-step synthesis of novel BiOCl/Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ heterojunctions via self-combustion of ionic liquid with enhanced visible light photocatalytic activities [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 150: 574-584.
- [11] Qin X, Cheng H, Wang W, et al. Three dimensional BiOX (X=Cl, Br and I) hierarchical architectures: facile ionic liquid-assisted solvothermal synthesis and photocatalysis towards organic dyedegradation [J]. Materials Letters, 2013, 100: 285-288.
- [12] Chai B, Zhou H, Liao X, et al. Visible light photocatalytic performance of hierarchical BiOBr Microspheres synthesized via a reactable ionic liquid [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2014, 23: 151-158.
- [13] Di J, Xia J, M Ji, et al. Advanced photocatalytic performance of graphene-like BN modified BiOBr flower-like materials for the removal of pollutants and mechanism insight [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 183: 254-262.
- [14] Huang S, Zhong J, Li J, et al. Charge separation and photocatalytic properties of BiOI prepared by ionic liquid-assisted hydrothermal method [J]. Materials Letters, 2016, 183: 248-250.
- [15] Zhang D Q, Wen M C, Jiang B, et al. Ionothermal synthesis of hierarchical BiOBr microspheres for water treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 211: 104-111.
- [16] Huo Y N, Hou R J, Chen X F, et al. BiOBr visible-light photocatalytic films in rotating disk reactor for the degradation of organics [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3: 14801-14808.
- [17] Chen Z G, Zeng J, Di J, et al. Facile microwave-assisted ionic liquid synthesis of sphere-like BiOBr hollow and porous nanostructures with enhanced photocatalytic performance [J]. Green Energy & Environment, 2017, 2: 124-133.
- [18] Weingartner H. Understanding ionic liquids at the molecular level: facts, problems, and controversies [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47: 657-670.
- [19] 季璐璐, 许雪棠, 黄经发, 等. BiOBr 微纳米材料的制备及其光催化降解含酚废水的研究 [J]. 无机盐工业, 2018, 50(8): 78-81.
- [20] 娄起. 铋基光催化材料的改性及其光催化性能研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.

(上接第 189 页)

高温煅烧后形成 TiO₂/膨润土复合光催化材料。SEM 结果表明, TiO₂ 溶胶以均匀立面的结晶形式包覆于膨润土表面。

(2) 由 XRD 结果可知, 与膨润土相比, TiO₂/膨润土复合光催化材料衍射峰强度降低、半峰宽变大, 晶间距由 3.33nm 变为 3.34nm, 说明形成复合材料后膨润土晶格密度减小, 这与 SEM 结论一致。Na 基膨润土分子和 TiO₂/膨润土复合光催化材料 I% 的对比情况, 说明复合前后膨润土成分的化学稳定性未受影响。

(3) 单因素实验确定了 Fenton 和复合光催化剂投加量的变化范围; 比较了两种搅拌方式对实验效果的影响, 验证了复合催化材料催化效果明显优于普通 TiO₂; 正交试验中室温条件下, 投加复合材料 1.8g、Fenton 试剂 30mL、磁力搅拌 3h 时, 协同催化体系对 PAHs 的去除率最高为 94%。

参考文献

- [1] 史兵方, 左卫元, 全海娟. 改性膨润土对水体中多环芳烃的吸附 [J]. 环境工程学报, 2015, 9(4): 1680-1685.
- [2] 陈勇, 胡相红, 谷锦, 等. TiO₂/改性膨润土复合光催化材料的制备及其性能 [J]. 材料开发与应用, 2013, 28(3): 82-86.
- [3] 李章良, 饶艳英, 黄建辉, 等. 超声-紫外光协同催化体系降解水中菲 [J]. 化工环保, 2017, 37(4): 409-413.
- [4] 张玉柱, 韩妮媚, 邢宏伟, 等. 高炉水淬渣负载铁掺杂 TiO₂ 的表征及光催化性能研究 [J]. 化工新型材料, 2017, 45(7): 223-225.
- [5] 毛树红, 王润平, 王艳, 等. 改性膨润土制备二氧化钛复合材料的光催化性能 [J]. 应用化工, 2011, 40(2): 277-280.
- [6] 王译文, 王海斗, 马国政, 等. Ti₄O₇ 功能陶瓷材料研究与应用现状 [J]. 材料导报, 2019, 33(1): 143-151.
- [7] 林鑫辰, 于晓丹, 郑若晨, 等. Fe₃O₄/生物模板 TiO₂ 复合材料光-Fenton 氧化水中四环素 [J]. 工业水处理, 2019, 39(6): 89-92.

欢迎登陆《化工新型材料》投稿系统, www.hgxx.org