

# 几种离子液体辅助合成 BiOBr 的表征及可见光催化性能

杨琪<sup>1,2</sup>, 刘欢欢<sup>1,2</sup>, 钟俊波<sup>1,2</sup>, 杨磊<sup>1,2</sup>, 李建章<sup>1,2</sup>

(1. 四川理工学院化学与环境工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 绿色催化四川省高校重点实验室, 四川 自贡 643000)

**摘要:**分别在3种离子液体辅助下,采用水热法制备出了一系列 BiOBr 光催化剂。利用 X-射线衍射仪(XRD)、表面光电压(SPS)、紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)、扫描电子显微镜(SEM)和比表面积(BET)等对 BiOBr 催化剂的结构、形貌、光学特性及光生电荷分离速率进行了表征。以罗丹明 B(RhB)作为模拟污染物,考察了所得样品的可见光催化性能。实验结果表明,离子液体辅助制备的 BiOBr 明显优于对照样品 BiOBr 的光催化活性,其中 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([EMI]<sub>m</sub>]PF<sub>6</sub>)对 BiOBr 可见光催化活性提升最大。离子液体辅助制备的 BiOBr 光催化性能提升归因于 BiOBr 光生电子-空穴对的分离效率的显著提高。

**关键词:**离子液体;可见光催化;BiOBr;表征

**中图分类号:**O644.1

**文献标志码:**A

## 引言

近年来,半导体光催化技术在环境保护和太阳能利用方面展现出了巨大的应用潜力<sup>[1-2]</sup>。然而大部分传统的光催化材料(如 TiO<sub>2</sub>、ZnO 等)都只能在紫外光(紫外光仅占太阳光的4%)的照射下才能被激发<sup>[3-4]</sup>,对可见光的利用率很低。因此,寻找一种新型高效的可见光催化剂迫在眉睫。BiOBr 作为一种四方晶体系 PbFCl 型可见光催化剂,由于其良好的化学稳定性、合适的带隙宽度和特殊的层状结构而备受研究者的青睐<sup>[5-6]</sup>。但 BiOBr 光生载流子分离效率不高<sup>[7-9]</sup>,导致其光催化活性低,极大地限制了 BiOBr 的应用。

近年来,离子液体由于其自身独特的物理和化学性

质,被广泛的应用于无机化学材料合成领域<sup>[10-13]</sup>。在反应中离子液体不仅可以作为溶剂和模板剂,甚至还可以作为反应物参与到无机材料的制备中去,在材料合成方面具有明显的优势。本课题组司玉军等<sup>[14]</sup>前期曾使用 [EMI]<sub>m</sub>]NO<sub>3</sub> 离子液体辅助合成了 BiOBr,并对其太阳光催化性能做了研究,但并没有研究其可见光催化性能。

本文分别在3种不同离子液体辅助下,采用水热法制备了一系列 BiOBr 光催化剂,利用 X-射线衍射仪(XRD)、表面光电压(SPS)、紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)、扫描电子显微镜(SEM)和比表面积(BET)等对催化剂的结构、形貌、光学特性及光生电荷分离速率进行了研究;以罗丹明 B(RhB)作为模拟污染物,考察了不同离子液体辅助合成的 BiOBr 可见光催化性能。结果

收稿日期:2018-03-13

基金项目:四川省科技厅项目(2015JY0081)

作者简介:杨琪(1991-),男,四川自贡人,硕士生,主要从事光催化方面的研究,(E-mail)1045208314@qq.com;

李建章(1963-),男,四川资中人,教授,主要从事有机合成及光催化方面的研究,(E-mail)lyl63@sina.com

表明,3 种离子液体均能提高 BiOBr 的可见光催化活性。

## 1 实验

### 1.1 主要试剂及仪器

试剂:Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O(AR);KBr(AR);1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([EMI<sub>m</sub>]PF<sub>6</sub>)(AR);1-乙基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([EMI<sub>m</sub>]HSO<sub>4</sub>)(AR);1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([EMI<sub>m</sub>]BF<sub>4</sub>)(AR);冰乙酸(AR);无水乙醇(AR)。

仪器:X-射线衍射仪(DX-2600,丹东方圆仪器公司);扫描电子显微镜(JSM-7500F,日本 JEOL 公司);双光束紫外-可见分光光度计(TU-1950,北京普析通用仪器有限责任公司);表面光电电压谱仪(自制仪器);光化学反应仪(CEL-HXF300,北京中教金源公司);孔隙比表面分析仪(SSA-4200,北京彼奥德电子有限公司)。

### 1.2 实验方法

将 0.01 mol Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 以及适量的离子液体(离子液体与硝酸铋的质量比为 2%)加入到 40 mL 冰乙酸中,超声 10 min 得到澄清溶液 A。称取 0.01 mol KBr 溶解于 20 mL 去离子水中,得到澄清溶液 B。将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液中并持续搅拌 30 min,将得到的乳白色悬浊液转移到 100 mL 的聚四氟乙烯反应釜中,180 °C 条件下水热反应 24 h。待反应釜冷却到室温后,将得到的产物用去离子水和无水乙醇分别洗涤 4 次,于 60 °C 的烘箱中干燥 24 h 即可得到不同离子液体辅助制备的 BiOBr 光催化剂,所得样品分别命名为 [EMI<sub>m</sub>]PF<sub>6</sub>-BiOBr、[EMI<sub>m</sub>]HSO<sub>4</sub>-BiOBr 和 [EMI<sub>m</sub>]BF<sub>4</sub>-BiOBr。对照样品 BiOBr 在不加入离子液体的条件下按同样的方法制得。

### 1.3 催化剂表征

用 DX-2600 型 X-射线衍射仪对样品的晶体结构进行表征,测试条件:Cu Kα (λ = 0.15406 nm),管电压为 45 kV,管电流为 25 mA,石墨单色器,2θ 扫描范围为:10°~80°;用 SEM 对样品的形貌进行观察,加速电压为:5 kV;用 UV-Vis DRS 表征催化剂的吸收光谱,以 BaSO<sub>4</sub> 为参考;用 SPS 研究半导体材料的光生电荷分离速率;使用 BET 方法对样品的比表面积进行测试。

### 1.4 催化剂活性测试

光源为 500 W 的氙灯,使用 420 nm 的滤光片滤掉

紫外光。称取催化剂样品 50 mg,加入到 50 mL 浓度为 10 mg/L 的 RhB 溶液中,接通恒温循环水(25 °C),悬浮系统避光搅拌 30 min,以达到吸附-解吸平衡。开灯光照 10 min,将悬浮体系离心分离,取上层清液用紫外-可见分光光度计于 554 nm 处测定 RhB 吸光度。并根据朗伯-比尔定律(Lambert-Beer law)计算其脱色率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为所制备 BiOBr 的 XRD 图谱。由图 1 可知,所有样品的衍射峰均与数据库中 BiOBr 标准 XRD 卡片(JCPDS No. 78-0348)完全对应,且没有检测到其他衍射峰,表明所得产物为四方晶系 BiOBr,且样品纯度较高。

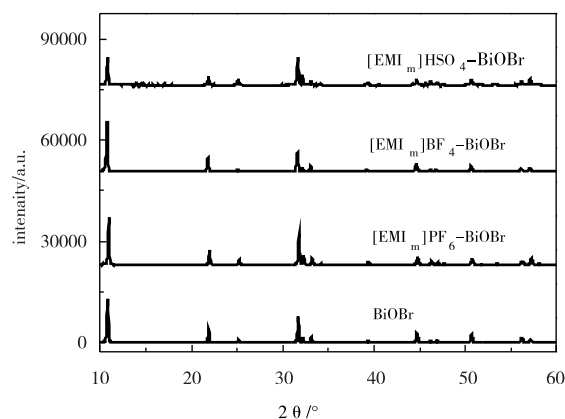


图 1 催化剂的 XRD 图谱

### 2.2 BET 结果分析

光催化反应在催化剂表面进行,因此催化剂的比表面在一定程度上会影响光催化性能。表 1 为不同离子液体所制备 BiOBr 的 BET 测试结果。由表 1 可知,将离子液体引入到制备体系后,[EMI<sub>m</sub>]PF<sub>6</sub>-BiOBr、[EMI<sub>m</sub>]HSO<sub>4</sub>-BiOBr 以及 [EMI<sub>m</sub>]BF<sub>4</sub>-BiOBr 的比表面积均比对照样品 BiOBr 的比表面有不同程度的提升,其中 [EMI<sub>m</sub>]PF<sub>6</sub>-BiOBr 具有最高的比表面积。高的比表面积有利于其光催化性能的提升,这与其光催化活性测试结果吻合。

表 1 催化剂的比表面参数

样品	BiOBr	[EMI <sub>m</sub> ]PF <sub>6</sub> -BiOBr	[EMI <sub>m</sub> ]HSO <sub>4</sub> -BiOBr	[EMI <sub>m</sub> ]BF <sub>4</sub> -BiOBr
比表面积/(m <sup>2</sup> /g)	5.1	19.3	10.8	5.7

### 2.3 SEM 分析

在不同离子液体辅助下合成的 BiOBr 的 SEM 图谱如图 2 所示。由图 2 可知,所有样品都是由表面光滑的不规则片所构成,这是层状 BiOBr 具有的典型形貌。由图 2(b~d)可知,制备体系加入离子液体后,BiOBr 样品的颗粒尺寸明显降低,表明 $[EMI_m]PF_6$ 、 $[EMI_m]HSO_4$  和  $[EMI_m]BF_4$  对 BiOBr 晶体的形成过程产生了显著影响。离子液体能够显著降低合成体系溶液的表面张力,促使 BiOBr 颗粒有良好的分散,有较小的颗粒尺寸。颗粒尺寸越小催化剂样品的比表面积越大,这与比表面测试结果吻合。

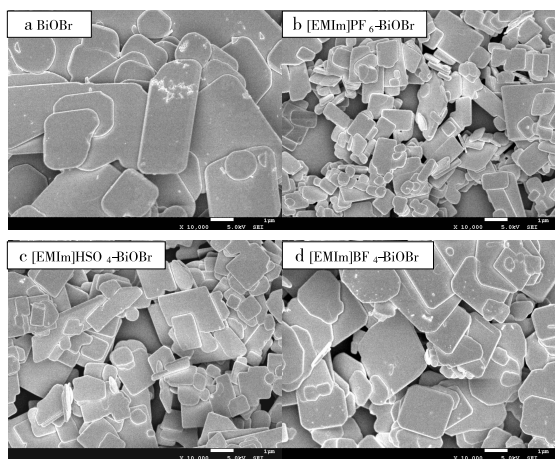


图 2 BiOBr 的 SEM 图谱

### 2.4 UV-Vis DRS 分析

图 3 为所制备 BiOBr 的 UV-Vis DRS 图谱。由于所制备 BiOBr 的谱图部分重叠,故只列出对照样品 BiOBr 和  $[EMI_m]PF_6$ -BiOBr 的 UV-vis DRS 图谱。由图 3 可知,与对照样品相比较,离子液体辅助制备的 BiOBr 没有出现明显的红移或者蓝移,表明所有 BiOBr 具有相同的能带宽度,本文所采用离子液体辅助制备不能有效改变合成的 BiOBr 能带宽度。此外在可见光区,  $[EMI_m]PF_6$ -BiOBr 样品与对照样品 BiOBr 没有明显差异,这表明可见光活性的差异不是 BiOBr 对可见光响应差异引起的。

### 2.5 SPS 结果分析

半导体材料的光生载流子的传输特性直接影响其光催化性能。为了研究光生载流子的传输特性,用 SPS 对合成的 BiOBr 光催化剂材料表征。图 4 为 BiOBr 光催化剂的 SPS 图谱。由图 4 可知,在可见光区离子液体辅助制备的所有 BiOBr 均展现出比对照样品 BiOBr 更强的

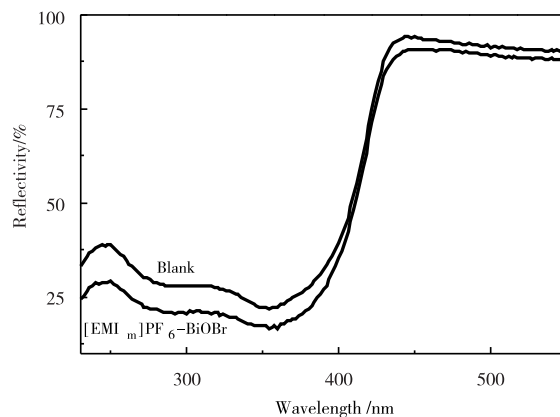


图 3 催化剂样品的 DRS 图谱

SPS 信号,且  $[EMI_m]PF_6$ -BiOBr 拥有最强的 SPS 信号值。根据 SPS 实验的检测原理,SPS 信号的强弱与光生载流子分离速率成正比<sup>[15]</sup>。由此可见相较于对照样品 BiOBr,离子液体辅助合成的 BiOBr 光催化剂的光生电子-空穴分离速率得到显著的提升,且  $[EMI_m]PF_6$ -BiOBr 拥有最高的光生电子-空穴分离速率。此外,由图 4 还可知,  $[EMI_m]PF_6$  和  $[EMI_m]HSO_4$  辅助制备 BiOBr 的 SPS 曲线多齿不光滑,表明  $[EMI_m]PF_6$  和  $[EMI_m]HSO_4$  改变了所制备 BiOBr 的表面态,使得  $[EMI_m]PF_6$  和  $[EMI_m]HSO_4$  辅助制备的 BiOBr 拥有更多表面净电荷,由此推动光生电荷向相反的方向运动,导致高的 SPS 信号<sup>[16]</sup>。一般而言,高的光生电子-空穴分离速率有利于提高光催化活性,这与光催化活性测试结果一致,表明光生电荷分离速率是影响 BiOBr 光催化性能的主要因素。

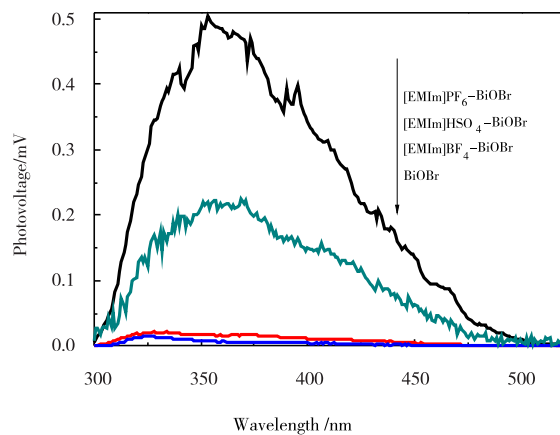


图 4 催化剂的 SPS 图谱

### 2.6 光催化活性测试

空白试验显示 RhB 在所制备 BiOBr 上的吸附低于

5%,可见光照射 10 min 后 RhB 自身的光解作用也可以忽略不计。所制备的 BiOBr 光催化活性如图 5 所示。

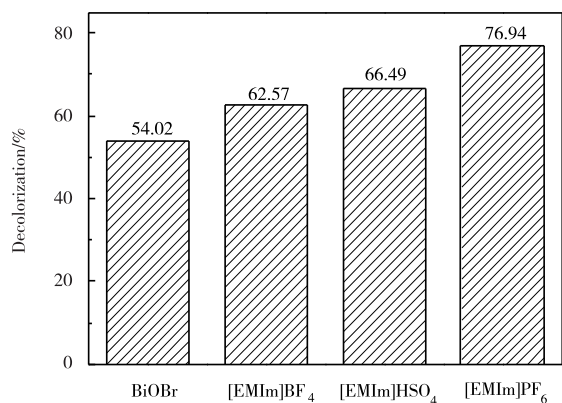


图 5 BiOBr 可见光催化降解 RhB 活性

由图 5 可知,可见光照射 10 min 后,BiOBr 仅能降解约 54% 的 RhB。然而,[EMI<sub>m</sub>]PF<sub>6</sub>-BiOBr、[EMI<sub>m</sub>]HSO<sub>4</sub>-BiOBr 以及 [EMI<sub>m</sub>]BF<sub>4</sub>-BiOBr 均表现出明显优于参考 BiOBr 的光催化性能,且 [EMI<sub>m</sub>]PF<sub>6</sub>-BiOBr 具有最佳的光催化活性,经过 10 min 可见光照射后,对 RhB 的降解率接近 77%。由本文实验结果可知,3 种离子液体辅助合成能极大地提升 BiOBr 的光生电子-空穴对分离速率,从而使其光催化性能得到明显增强,且 [EMI<sub>m</sub>]PF<sub>6</sub> 对 BiOBr 可见光催化活性提升的影响最大。李华明曾采用离子液体溴化 1-十六烷基-3-甲基咪唑作为反应物、溶剂和模板剂合成了花状和中空状 BiOBr,对浓度为 10 mg/L 的罗丹明 B 进行了脱色,可见光照射 20min 罗丹明 B 在花状 BiOBr 上的脱色率接近 80%<sup>[17]</sup>,但文中没有采用表面光电压对电荷分离速率进行研究。和文献[17]相比较,本文报道的 [EMI<sub>m</sub>]PF<sub>6</sub> 辅助制备的 BiOBr 光催化活性更加优异,且采用表面光电压揭示了离子液体辅助制备的 BiOBr 可见光活性增强的本质原因。

### 3 结束语

在离子液体辅助下,采用水热法制备得到了可见光催化性能增强的 BiOBr 光催化剂,离子液体辅助合成的 BiOBr 均展现出明显优于参考 BiOBr 的光催化性能,且 [EMI<sub>m</sub>]PF<sub>6</sub>-BiOBr 具有最高的光催化活性。根据实验结果,[EMI<sub>m</sub>]PF<sub>6</sub>、[EMI<sub>m</sub>]HSO<sub>4</sub> 和 [EMI<sub>m</sub>]BF<sub>4</sub> 离子液体辅助制备 BiOBr 可以增大 BiOBr 的比表面积,显著增

加光生载流子的分离速度,从而增强其光催化性能。

### 参考文献:

- [1] YAN T,SUN M,LIU H Y,et al.Fabrication of hierarchical BiOI/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> heterojunction for degradation of bisphenol A and dye under visible light irradiation[J].J Alloys Compd,2015,634:223-231.
- [2] LI H P,LIU J Y,HOU W G,et al.Synthesis and characterization of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic activity[J].Appl Catal B-Environ,2014,160-161:89-97.
- [3] GUO W,FENG Q,TAO Y,et al.Systematic investigation on the gas-sensing performance of TiO<sub>2</sub> nanoplate sensors for enhanced detection on toxic gases[J].Mater Res Bull,2016,73:302-307.
- [4] WANG Y G,CANTU D C,LEE M S,et al.CO oxidation on Au/TiO<sub>2</sub>: condition-dependent active sites and mechanistic pathways[J].J Am Chem Soc,2016,138: 10467-10476.
- [5] YE L Q,LIU J Y,JIANG Z,et al.Facets coupling of BiOBr-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalyst for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity[J].Appl Catal B-Environ,2013,142-143:1-7.
- [6] 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].Cryst Growth Des,2017,17:2309-2313.
- [7] MIAO Y C,YIN H B,PENG L,et al.BiOBr/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> composite in flower-like microspheres with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation [J].RSC Adv,2016,6:13498-13504.
- [8] LIN H L,CAO J,LUO B D,et al.Visible-light photocatalytic activity and mechanism of novel AgBr/BiOBr prepared by deposition-precipitation[J].Chin Sci Bull,2012, 57:2901-2907.
- [9] FU J,TIAN Y,CHANG B,et al.BiOBr-carbon nitride heterojunctions: synthesis, enhanced activity and photocatalytic mechanism [J].J Mater Chem,2012,22 (39): 21159-21166.

- [10] GHASEMI S, RAHIMNEJAD S, SETAYESH S R, et al. Transition metal ions effect on the properties and photocatalytic activity of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  prepared in an ionic liquid[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 172(2):1573-1578.
- [11] DI J, XIA J, YIN S, et al. Preparation of sphere-like  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$  photocatalysts via a reactable ionic liquid for visible-light-driven photocatalytic degradation of pollutants[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(15):5340-5351.
- [12] HUANG S T, ZHONG J B, LI J Z, et al. Charge separation and photocatalytic properties of BiOI prepared by ionic liquid-assisted hydrothermal method [J]. *Mater Lett*, 2016, 183:248-250.
- [13] GHASEMI S, SETAYESH S R, HABIBI-YANGJEH A, et al. Assembly of  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  nanoparticles prepared in room temperature ionic liquid on graphene nanosheets for photocatalytic degradation of pollutants [J]. *J Hazard Mater*, 2012, 199(2):170-178.
- [14] SI Y J, ZHONG J B, LI J Z, et al. Efficient solar-driven photocatalytic performance of BiOBr benefiting from enhanced charge separation rate [J]. *Mater Lett*, 2016, 163:175-178.
- [15] LI J Z, ZHONG J B, SI Y J, et al. Improved solar-driven photocatalytic performance of BiOI decorated  $\text{TiO}_2$ , benefiting from the separation properties of photo-induced charge carriers[J]. *Solid State Sci*, 2016, 52:106-111.
- [16] ZHENG X W, YANG Q, HUANG S T, et al. Enhanced separation efficiency of photo-induced charge pairs and sunlight-driven photocatalytic performance of  $\text{TiO}_2$ , prepared with the assistance of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2017, 83(1):1-7.
- [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 Environ*, 2017, 2:124-133.

## Characterization and Visible Light-driven Photocatalytic Activity of BiOBr Prepared with the Assistance of Ionic Liquids

YANG Qi<sup>1,2</sup>, LIU Huanhuan<sup>1,2</sup>, ZHONG Junbo<sup>1,2</sup>, YANG Lei<sup>1,2</sup>, LI Jianzhang<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;

2. Key Laboratory of Green Catalysis of Higher Education Institutes of Sichuan, Zigong 643000, China)

**Abstract:** With the assistance of a series of ionic liquids, BiOBr photocatalysts were successfully prepared via a facile hydrothermal method. X-ray diffraction (XRD), surface photovoltage spectroscopy (SPS), UV-Vis diffuse reflectance spectra (UV-Vis DRS), scanning electron microscopy (SEM) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) method were applied to characterize the crystal structure, morphology, optical properties and separation rate of photoinduced electron-hole charge pairs of BiOBr photocatalysts. RhB was used as model pollutant to evaluate the photocatalytic performance of the samples. The results reveal that all the BiOBr photocatalysts prepared with the assistance of ionic liquids display better photocatalytic performance than the reference BiOBr, and 1-Ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ( $[\text{EMI}_m]\text{PF}_6$ ) exerts the greatest influence on the enhancement of photocatalytic performance of BiOBr. The enhanced photocatalytic performance of BiOBr prepared with the assistance of ionic liquids can be ascribed to the significantly boosted separation efficiency of the photoinduced carriers.

**Key words:** ionic liquid; visible-light driven photocatalysis; BiOBr; characterization