

AgI/BiOI 异质结催化剂的制备及其可见光催化降解酸性橙 II 的性能研究*

张琼¹, 陈卓华¹, 徐作成¹, 朱林飞¹, 廖唯辰¹, 杨婧羚¹, 何春^{1,2}

(1. 中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510275;

2. 中山大学广东省环境污染控制与修复技术重点实验室, 广东 广州 510275)

摘要: 文章采用水热法制备了 AgI/BiOI 异质结催化剂, 并通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、紫外-可见漫反射光谱 (DRS) 对 AgI/BiOI 异质结催化剂进行形态特征及光学性质表征。结果表明, 制备的 AgI/BiOI 为高纯度、纳米片层组成的微球结构。DRS 结果表明 BiOI 对可见光有明显的吸收, 掺杂 AgI 后 AgI/BiOI 异质结催化剂在可见光范围产生红移。以酸性橙 II 为目标污染物, 考察了 AgI/BiOI 的可见光催化活性。研究表明, AgI/BiOI 对酸性橙 II 在 2 h 降解效率可达到 90% 以上, 明显高于单独 AgI 或 BiOI 对酸性橙 II 的降解效率。AgI/BiOI 异质结催化剂的 electrochemical impedance spectroscopy 分析表明 AgI/BiOI 比纯 BiOI 具有更低的交流阻抗值, 因此 AgI/BiOI 异质结催化剂具有较好的催化活性。

关键词: 光催化; AgI/BiOI; 异质结; 酸性橙 II; 交流阻抗

中图分类号: X78 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579 (2012) 06-0082-06

Preparation of AgI/BiOI Heterojunction Photocatalysts and Their Photocatalytic Degradation of Acid Orange II under Visible Light

ZHANG Qiong¹, CHEN Zhuohua¹, XU Zuocheng¹, ZHU Linfei¹,
LIAO Weicheng¹, YANG Jingling¹, HE Chun^{1,2}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: In this study, the nanostructured AgI/BiOI heterojunction photocatalyst was prepared by solvothermal process. AgI/BiOI heterojunction photocatalyst was characterized using X-ray power diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The results indicated that the BiOI product had high purity and composed of nanoplates. The DRS results indicated that BiOI had the significant adsorption in the visible light region, and AgI/BiOI heterojunction photocatalysts possessed the red-shift in the visible light. The photocatalytic activity of AgI/BiOI was evaluated by photocatalytic degradation of acid orange II under visible light irradiation ($\lambda > 400$ nm). It was observed that the photocatalytic degradation efficiency of acid orange II was more than 90% within 2 h, which was higher than that of AgI and BiOI. The enhanced photocatalytic activity mechanism was studied by the electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The EIS results showed that the impedance value of AgI/BiOI was much lower than that of pure

* 收稿日期: 2012-05-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20877025); 广东省自然科学基金资助项目 (S2011010001836); 高校基本科研业务费中山大学青年教师重点培育资助项目 (09lgpy20); 教育部留学回国人员科研基金资助项目; 广州市科技局科学技术资助项目 (2010Z2-C1009); 中山大学实验室开放基金资助项目 (KF201129)

作者简介: 张琼 (1987 年生), 女, 硕士研究生; **通讯作者:** 何春; E-mail: hechun@mail.sysu.edu.cn

BiOI, leading to the enhanced photocatalytic activity of AgI / BiOI heterojunction photocatalysts.

Key words: Photocatalysis; AgI/BiOI; heterojunction; acid orange II; electrochemical impedance spectroscopy

由于印染工业废水的不断排放和各种染料的不间断使用, 进入环境的染料数量和种类不断增加, 染料造成的环境污染日益严重。据报道, 我国平均每天排放染料废水约为 300 ~ 400 万吨^[1]。由于染料废水具有成分复杂、毒性强、色度深、有机物和无机盐的浓度高、可生化性差等特点, 采用传统的物理、生化或化学氧化法处理此类废水普遍存在处理周期长、降解速率低等问题^[2-6]。因此, 如何降解染料废水已经成为环境科学研究的热点^[7]。

近年来, 光催化技术治理水中难降解物质显示了诱人的应用前景。TiO₂ 因其成本低、无毒、稳定等优点引起了广泛的关注^[8-9]。由于 TiO₂ 禁带宽, 只有在紫外光下才具有活性, 不能有效利用太阳光中的大部分可见光^[10-11], 因此研究开发具有可见光催化活性的光催化剂是催化领域的研究热点^[12-13]。近年来的研究表明, 碘氧化铋 (BiOI) 具有很好的可见光催化活性^[14-17]。例如, Xiao 等^[14]发现 BiOI 在可见光下可降解苯酚。Chang 等^[17]研究发现, BiOI 在可见光下可降解五氯苯酚钠。然而, 光生载流子的复合限制了 BiOI 降解有机污染物的效率。已有研究报道^[18], 通过 BiOI 与 TiO₂ 复和形成异质结, 有利于光生载流子的分离, 从而可增强 BiOI 的光催化活性。

由于 AgI 和 BiOI 具有相匹配的带电位, 本文利用水热法合成纳米结构的 AgI/BiOI 异质结催化剂。通过扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、透射电镜 (TEM)、紫外-可见漫反射光谱 (DRS) 对 AgI/BiOI 进行表征。以酸性橙 II 为目标污染物, 考察 AgI/BiOI 可见光下 ($\lambda > 400$ nm) 降解酸性橙 II 的催化活性, 并通过电化学交流阻抗谱研究其催化活性增强机理。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

试剂: Bi(NO₃)₃ · 5H₂O (AR, 天津市福晨化学试剂厂); AgNO₃ (AR, 天津市福晨化学试剂厂); KI (AR, 天津市福晨化学试剂厂); 乙二醇 (AR, 天津市福晨化学试剂厂) TiO₂ (P25, Degussa); 酸性橙 II (广州荣庆化学制品有限公司)

仪器: JEM-2010HRX 射线衍射仪 (日本电子株式会社, 电压 40.0 kV, $\lambda = 0.154\ 056$ nm)、

Quanta 400F 热场发射环境扫描电镜 (美国 Perkin Elmer 公司)、RIGAKU 扫描电子显微镜 (日本), JEM-2010 HR 透射电子显微镜 (日本电子株式会社)、UV-3150 紫外-可见分光光度计 (日本岛津公司)、Autolab 电化学工作站 (荷兰 ECO CHEMIE)、UV-2000 紫外分光光度计 (上海尤尼柯)

1.2 AgI/BiOI 的合成

本文采用水热法合成 BiOI^[19]。将 24.255 g Bi(NO₃)₃ · 5H₂O 和 8.295 g KI 加入到 300 mL 的乙二醇溶液中。将上述混合物在室温下搅拌 1 h, 形成均匀的液体, 然后将此液体转移到 100 mL 的聚四氟乙烯不锈钢高压反应釜中, 使反应釜内液体不超过容量的 80%。将以上反应釜放在真空干燥箱中于 160 °C 加热, 反应 12 h 取出并自然冷却至室温。最后, 将得到的沉淀物离心, 用 0.22 μm 微孔滤膜过滤, 再用去离子水和乙醇洗涤 5 次, 在 70 °C 下干燥 10 h, 得到 BiOI 固体。

取一定量的 BiOI 固体超声分散于 200 mL 0.1 mol/L 的 KI 溶液中, 使 BiOI 分散均匀。然后逐滴加入 0.1 mol/L AgNO₃ 溶液, 使形成的 AgI 均匀附着在 BiOI 片层结构表面。反应完毕后, 过滤, 在 70 °C 干燥 12 h, 即得到 AgI/BiOI 异质结催化剂。

1.3 酸性橙 II 的降解实验

实验装置如图 1 所示, 在 350 mL 双层玻璃反应器中加入 200 mL 浓度为 100 mg/L 的酸性橙 II 溶液以及 20 mg 催化剂。在实验过程中, 在反应器夹套中注入 2.0 mol/L 的 NaNO₂ 溶液, 以保证实验过

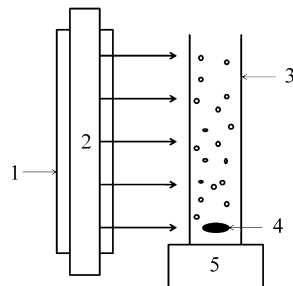


图 1 光催化实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of photocatalytic system

1. 冷凝管; 2. 400 W 碘钨灯; 3. 玻璃反应器;
4. 搅拌子; 5. 磁力搅拌器

程中的光源为 $\lambda > 400 \text{ nm}$ 的可见光。在暗态条件下机械搅拌 1 h, 使溶液中的催化剂达到吸附平衡。然后将上述溶液在可见光下 ($\lambda > 400 \text{ nm}$, 光强为 $17.5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) 照射 2 h。每隔 20 min 取样, 通过紫外-可见分光光度计 (UV-2000) 在酸性橙 II 最大吸收波长 484 nm 处测定溶液的吸光度。根据酸性橙 II 溶液反应前后吸光度的变化计算催化剂的光催化效率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 分析 图 2 为 BiOI 和 AgI/BiOI 的 XRD 图, 从图中可看出, 所制备的样品具有较强的衍射峰, 表明样品具有较好的结晶度。BiOI 样品的衍射峰依次出现在 2θ 值为 24.3° , 29.7° , 31.8° , 45.8° 处, 与标准谱库中的 BiOI (JCPDS Card No. 10-0445) 的结构一致, BiOI 的 XRD 图中无其它衍射峰出现, 表明所制备的样品为高纯度的 BiOI。AgI/BiOI 的 XRD 图中除 BiOI 的衍射峰外, 在 2θ 值为 23.69° 和 39.15° 处出现了 AgI 的衍射峰, 与标准库中的 AgI (JCPDS No. 090374) 结构一致。根据 Scherrer 公式可计算出 BiOI 和 AgI/BiOI 的平均晶粒大小分别为 48.0 和 50.2 nm, XRD 分析结果表明 AgI 负载对 AgI/BiOI 颗粒形态影响较小。

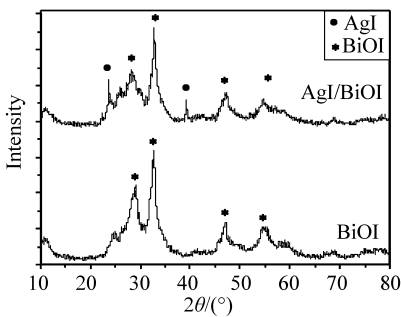


图 2 BiOI 和 AgI/BiOI 的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of BiOI and AgI/BiOI

2.1.2 SEM 分析 图 3 是光催化剂 BiOI 及 AgI/BiOI 的 SEM 图。从该图可知, BiOI 为微球结构, 直径约为 $1 \sim 4 \mu\text{m}$, 通过水热法制备出来的 BiOI 颗粒形貌近似花瓣状。AgI 负载到 BiOI 上形成 AgI/BiOI 其结构类似于 BiOI, 负载 AgI 后的 AgI/BiOI 颗粒尺寸变化不明显, 该结果与 XRD 分析结果相一致。AgI 负载对 AgI/BiOI 颗粒形态影响较小的原因是由于 AgI/BiOI 是通过 BiOI 固体直接浸渍

在 KI 溶液中制备得到的, AgI 有可能沉积在构成 BiOI 的片状花瓣之间, 因此负载 AgI 后的 AgI/BiOI 颗粒尺寸较 BiOI 颗粒而言变化不明显。为了进一步观察 AgI/BiOI 异质结表面 AgI 的存在, 对其进行 TEM 分析。

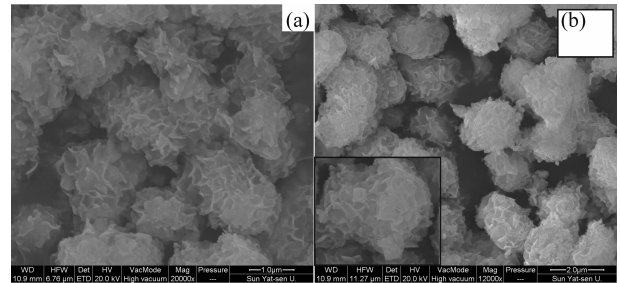


图 3 BiOI 与 AgI/BiOI 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of BiOI (a) and AgI/BiOI (b)

2.1.3 TEM 分析 图 4 是 BiOI 与 AgI/BiOI 的 TEM 图。由图 4 可知, BiOI 和 AgI/BiOI 微球均是由厚度约为几个纳米的薄片层组成。从图 4b 可看出来, AgI/BiOI 微球表面分散着很细小的 AgI 颗粒, 该结构有利于可见光诱导下产生的电荷在 AgI 与 BiOI 之间的有效传递, 从而提高异质结光催化剂的活性。

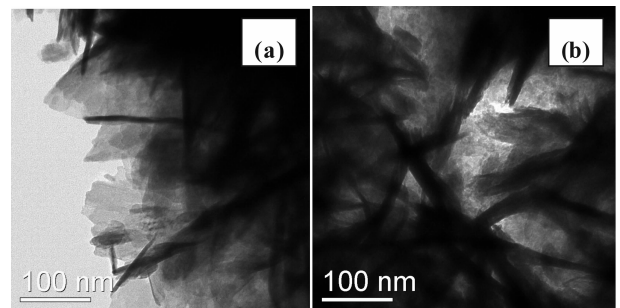


图 4 BiOI 与 AgI/BiOI 的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of BiOI (a) and AgI/BiOI (b)

2.1.4 DRS 测试 图 5 为 AgI/BiOI 的紫外可见漫反射谱图 (DRS)。从图中看出, 与 TiO_2 相比, BiOI 具有较好的可见光吸收性能, 其对 500 nm 波长以下范围内光波具有明显吸收。掺杂 AgI 对催化剂的光学性能有明显的影响, 尤其是在可见光区域明显增加, 吸收边发生了红移现象。

2.2 AgI/BiOI 的光催化性能研究

2.2.1 不同条件下对酸性橙 II 降解的影响 图 6 为不同条件下酸性橙 II 的降解曲线。从图中看出, TiO_2 在可见光条件下对酸性橙 II 几乎无作用, 这

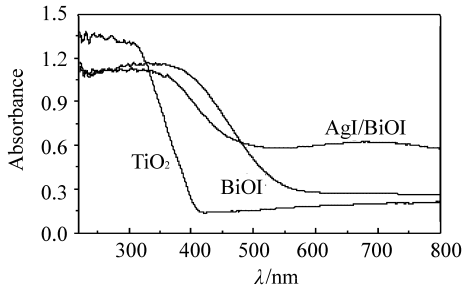


图 5 BiOI 和 AgI/BiOI 的紫外可见漫反射光谱图
Fig. 5 UV-vis diffuse reflectance spectra of TiO₂, BiOI and AgI/BiOI

是由于二氧化钛无法被可见光激发产生自由基。在暗态条件下, AgI/BiOI 的降解效率不到 1%。在可见光条件下, AgI 对酸性橙 II 的降解效果为 5%, BiOI 催化剂对酸性橙 II 的降解效率为 30%, AgI 和 BiOI 的降解效率明显低于 AgI/BiOI 在可见光下对酸性橙 II 的降解效率 (90%)。因此异质结结构的 AgI/BiOI 更有利于酸性橙 II 的降解。

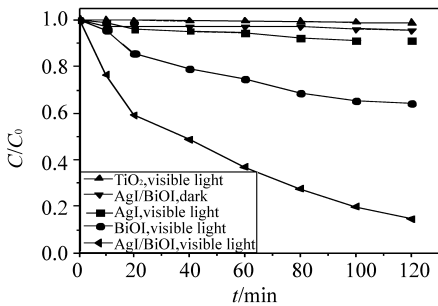


图 6 不同条件下酸性橙 II 的降解曲线
Fig. 6 Degradation curves of acid orange II under different conditions

2.2.2 酸性橙 II 降解过程的 UV-vis 谱图 图 7 为 AgI/BiOI 异质结催化剂降解酸性橙 II 在不同时间的紫外可见谱图。对不同时间酸性橙 II 降解过程进行动力学拟合见图 7 插图, 由插图可见, 此反应属于一级动力学拟合曲线。从图可看出, 酸性橙 II 的特征吸收峰分别出现在 230、310、430、484 nm 处, 其中 484 nm 和 430 nm 的峰分别是主吸收峰和肩峰。484 nm 代表酸性橙 II 发色基团偶氮键的吸收峰, 430 nm 代表偶氮基团形成的共轭结构的吸收峰, 230 nm 代表苯环的吸收峰, 310 nm 代表萘环的吸收峰。随着反应的进行, 酸性橙 II 在 484 nm 处的特征吸收峰强度逐渐减弱, 2 h 后 484 和 430 nm 处的特征峰基本消失, 而且 310 和 230 nm 处的吸收峰强度也明显降低, 表明此时酸性橙 II 被

有效地破坏。

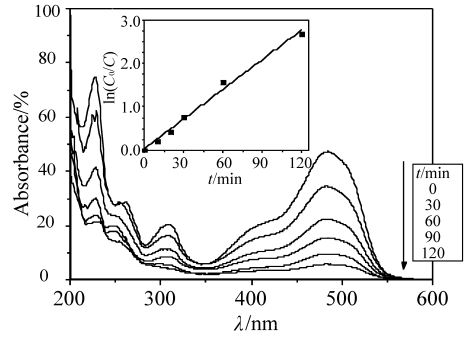


图 7 酸性橙 II 降解过程的 UV-vis 谱图
Fig. 7 UV-vis spectra of acid orange II degradation by AgI/BiOI

2.3 AgI/BiOI 光催化活性增强机理研究

2.3.1 BiOI 及 AgI/BiOI 的交流阻抗谱图 图 8 为 BiOI 以及 AgI/BiOI 电极在暗态和可见光下的 Nyquist 谱图。如图所示, 弧形半径反映了发生在电极表面的反应速率。在相同频率下, 阻抗环直径大表明该时间点对应的电容值小或电阻值大, 产生的法拉第电流阻抗值大。从图 8 可以看出, 我们发现 BiOI 与 AgI/BiOI 电极在可见光下的交流阻抗半径均比各自暗态条件下要小, 该结果表明 BiOI 及 AgI/BiOI 电极在可见光下进行的氧化还原反应需克服的能垒相比在暗态条件下要小很多。值得注意的是, 在有光还是无光的条件下, BiOI 的交流阻抗半径比 AgI/BiOI 的大, 说明 AgI/BiOI 电极具有更小的阻抗, 因此 AgI/BiOI 电极上具有更快的电极反应速率, 有利于光生载流子的分离, 从而提高了半导体的光催化活性。该结果与 AgI/BiOI 与 BiOI

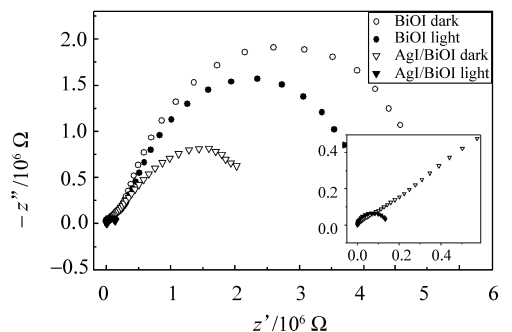


图 8 BiOI/ITO 和 AgI/BiOI/ITO 暗态和可见光下的交流阻抗谱图
Fig. 8 EIS plots of BiOI/ITO and AgI/BiOI/ITO in dark and under visible light

的光催化降解酸性橙 II 性能相一致。上述实验结果表明, 光催化剂的可见光下诱导的电荷有效分离对提高光催化性能具有重要的影响。

2.3.2 AgI/BiOI 光催化机理 AgI/BiOI 光催化机理示意图如图 9 所示, AgI/BiOI 异质结光催化剂可提高光催化活性的原因, 在于两种不同的半导体相接触所形成的异质结界面区域。通过谱带位置计算可知, AgI 和 BiOI 具有相匹配的带电位, BiOI 和 AgI 的能带宽度分别为 1.85 eV、2.8 eV, 被可见光激发后, 价带上的电子跃迁到导带上, 会产生具有还原性的光生电子和具有氧化性的光生空穴。对于单纯的 BiOI 而言, 电子-空穴容易复合。掺杂 AgI 后形成 AgI/BiOI 复合催化剂, AgI 的光生电子传递至 BiOI 导带, BiOI 的光生空穴传递至 AgI 价带, 从而使得 AgI/BiOI 体系中电子和空穴的有效分离。转移到 BiOI 的电子可还原溶液中的分子氧形成超氧自由基, 可进一步转化为羟基自由基; 被分离出来的光生空穴则氧化 OH^- 形成羟基自由基, 通过以上两个途径得到的活性中间产物最终对酸性橙 II 产生降解作用, 因此使得 AgI/BiOI 复合催化剂的催化活性要远远高于 AgI 和 BiOI。

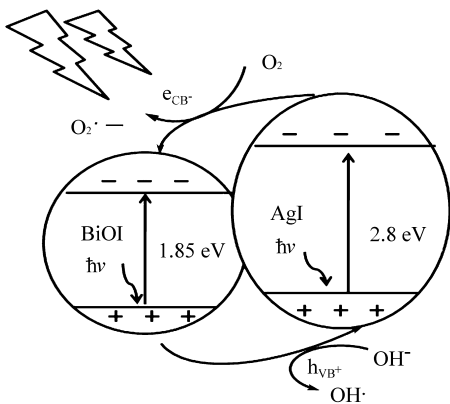


图 9 AgI/BiOI 光催化机理示意图

Fig. 9 Photocatalytic mechanism scheme of AgI/BiOI

3 结论

本研究采用水热法合成 AgI/BiOI 异质结光催化剂, 以酸性橙 II 为目标污染物, 考察 AgI/BiOI 可见光下 ($\lambda > 400 \text{ nm}$) 降解酸性橙 II 的催化性能。研究表明: AgI/BiOI 在可见光照条件下能有效的降解酸性橙 II, 其光催化活性要明显高于 AgI、BiOI 和 TiO_2 。EIS 结果表明 AgI/BiOI 较明显地减小 BiOI 的阻抗值, 有利于半导体/界面间的电

荷转移。因此 AgI/BiOI 在可见光下诱导产生的电荷能得到有效的分离, 从而提高其光催化的活性。

参考文献:

- [1] ZHANG G, DING X M, HU Y J, et al. Photocatalytic degradation of 4BS dye by N, S-codoped TiO_2 pillared montmorillonite photocatalysts under visible-light irradiation[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(46): 17994 - 17997.
- [2] RAUF M A, ASHRAF S S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 151(1/3): 10 - 18.
- [3] STYLIDI M, KONDARIDES D I, VERYKIOS X S. Visible light-induced photocatalytic degradation of acid orange 7 in aqueous TiO_2 suspensions[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 47(3): 189 - 201.
- [4] AKPAN U G, HAMEED B H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2 -based photocatalysts: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(2-3): 520 - 529.
- [5] KONSTANTINOOU I K, ALBANIS T A. TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 49(1): 1 - 14.
- [6] TANG W Z, HUREN A. UV/ TiO_2 photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions[J]. Chemosphere, 1995, 31(9): 4157 - 4170.
- [7] FORGACS E, CSERHATI T, OROS G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review[J]. Environment International, 2004, 30(7): 953 - 971.
- [8] CHEN X, MAO S S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications[J]. ChemInform, 2007, 38(41): 125 - 126.
- [9] HU C, GUO J, QU J H, et al. Photocatalytic degradation of pathogenic bacteria with AgI/ TiO_2 under visible light irradiation[J]. Langmuir, 2007, 23(9): 4982 - 4987.
- [10] PELAEZ M, CRUZ A A D I, STATHATOS E, et al. Visible light-activated N-F-codoped TiO_2 nanoparticles for the photocatalytic degradation of microcystin-LR in water[J]. Catalysis Today, 2009, 144(1/2): 19 - 25.
- [11] GAYA U I, ABDULLAH A H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2008, 9(1): 1 - 12.

(下转第 102 页)

- (SCH 351125), a CCR5 antagonist with other antiretroviral agents *in vitro* [J]. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 2002, 46(5): 1336 - 1339.
- [4] 刘瑶, 苏靖, 李松. CCR5 小分子拮抗剂类抗艾滋病药物研究进展[J]. *国外医学药学分册*, 2007, 1(34): 7 - 11.
- [5] YOGANATHAN K, ROSSANT C, NG S, et al. 10-Methoxydihydrofusicin, fusicinarin, and fusicin, novel antagonists of the human CCR5 receptor from *Oidiodendron griseum* [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(8): 1116 - 1117.
- [6] PALANI A, SHAPIRO S, CLADER J W, et al. Discovery of 4-[(z)-(4-bromophenyl)-(ethoxyimino)methyl]-1-[(2,4-dimethyl-3-pyridinyl)carbonyl]-4-methyl-1,4'-bipiperidine N-oxide (SCH351125): an orally bioavailable human CCR5 antagonist for the treatment of HIV infection [J]. *J Med Chem*, 2001, 44(21): 3339 - 3342.
- [7] STRIZKI JM, TREMBLAY C, XU S, et al. Discovery and characterization of vicriviroc (SCH 417690), a CCR5 antagonist with potent activity against human immunodeficiency virus type 1 [J]. *Antimicrob Agents Chemother*, 2005, 49(12): 4911 - 4919.
- [8] WOOD A, AMLOUR D. The discovery of the CCR5 receptor antagonist, UK-427,857, a new agent for the treatment of HIV infection and AIDS [J]. *Prog Med Chem*, 2005, 43: 239 - 271.
- [9] LYNCH C L, GENTRY A L, HALE J J, et al. CCR5 antagonists: bicyclic isoxazolidines as conformationally constrained N-1-substituted pyrrolidines [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2002, 12(4): 677 - 679.
- [10] JAYASURIYA H, HERATH K B, ONDEYKA J G, et al. Isolation and structure of antagonists of chemokine receptor (CCR5) [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(6): 1036 - 1038.
- [11] MASAO N, KATSUNORI T, TOSHIYA N, et al. Analysis of binding sites for the new small-molecule CCR5 antagonist TAK-220 on human CCR5 [J]. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 2005, 49(11): 4708 - 4715.

~~~~~  
(上接第 86 页)

- [12] ZHANG L S, WONG K H, YIP H Y, et al. Effective photocatalytic disinfection of *E. coli* K-12 using AgBr/Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanojunction system irradiated by visible light: the role of diffusing hydroxyl radicals [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(4): 1392 - 1398.
- [13] ELAHIFARD M R, RAHIMNEJAD S, HAGHIGHI S, et al. Apatite-coated Ag/AgBr/TiO<sub>2</sub> visible-light photocatalyst for destruction of bacteria [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(31): 9552 - 9553.
- [14] XIAO X, ZHANG W-D. Facile synthesis of nanostructured BiOI microspheres with high visible light-induced photocatalytic activity [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(28): 5866 - 5870.
- [15] WANG W, HUANG F Q, LIN X P.  $x$ BiOI - (1 -  $x$ ) BiOCl as efficient visible-light-driven photocatalysts [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 56(8): 669 - 672.
- [16] ZHANG X, ZHANG L Z, XIE T F, et al. Low-temperature synthesis and high visible-light-induced photocatalytic activity of BiOI/TiO<sub>2</sub> heterostructures [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(17): 7371 - 7378.
- [17] CHANG X, HUANG J, TAN Q Y, et al. Photocatalytic degradation of PCP-Na over BiOI nanosheets under simulated sunlight irradiation [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10(15): 1957 - 1961.
- [18] DAI G, YU J G, LIU S. Synthesis and enhanced visible-light photoelectrocatalytic activity of p-n Junction BiOI/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(15): 7339 - 7346.
- [19] ZHANG X, AI Z H, JIA F L, et al. Generalized one-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) nanoplate microspheres [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(3): 747 - 753.