

甘氨酸辅助合成 BiOI 及其模拟太阳光光催化性能研究

张 磊, 马国强, 朱遂一, 杨 霞, 耿 直, 霍明昕

(东北师范大学 环境学院, 长春 130117)

摘 要: 以甘氨酸分子作为模板, 硝酸铋作为铋源, 采用水热合成的方法一步制备了尺寸均一的具有片层花状微球形貌的四方晶相 BiOI 光催化材料。通过 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis/DRS)、N₂ 吸附-脱附等手段考察了五水硝酸铋与甘氨酸的摩尔比、水热反应时间对 BiOI 材料形貌、晶相结构及光学吸收等物理化学性质的影响。进一步以罗丹明 B 和水杨酸为目标污染物对其模拟太阳光光催化性能进行了评价。实验结果显示, 当五水硝酸铋与甘氨酸的摩尔比为 1: 2, 水热时间为 12 h 所合成的 BiOI 光催化降解活性最高。经 40 min 模拟太阳光照射后, 罗丹明 B 和水杨酸的反应速率常数分别达到 0.0232 和 0.0223 min⁻¹, 与未添加甘氨酸同等条件下合成的 BiOI 的反应速率常数(0.0111 和 0.0143 min⁻¹)相比, 有显著提升。光催化活性提高的主要原因是甘氨酸辅助合成的 BiOI 材料具有更为规则的形貌和更大的比表面积。

关 键 词: 甘氨酸; BiOI; 模拟太阳光; 罗丹明 B; 水杨酸

中图分类号: O643 文献标识码: A

Glycine Assisted Synthesis of BiOI and Enhanced Simulated Sunlight Activity

ZHANG Lei, MA Guo-Qiang, ZHU Sui-Yi, YANG Xia, GENG Zhi, HUO Ming-Xin

(Northeast Normal University, School of Environment, Changchun 130117, China)

Abstract: Tetragonal BiOI with uniform size petal composed microspheres morphology was synthesized by one-step hydrothermal method using glycine molecules as templates and Bismuth nitrate as the source of Bi³⁺. The physicochemical properties of the fabricated BiOI was characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), UV-Vis diffuse reflection spectroscopy (UV-Vis/DRS), N₂ adsorption-desorption isothermal. The molar ratios of Bi(NO₃)₃·5H₂O and glycine (Bi: G), and hydrothermal time played important roles in the preparation process, which affected the morphology, structure, and light absorption properties of BiOI. Rhodamine-B and salicylic acid were used as the goal pollutants to evaluate the simulated sunlight catalytic properties of BiOI prepared with or without glycine. The BiOI prepared with Bi: G=1: 2 and hydrothermal time of 12 h exhibited the excellent degradation activity. After 40 min irradiation, Rhodamine-B and salicylic acid degradation rate constant by the glycine assisted synthesis of BiOI reached 0.0232 and 0.0223 min⁻¹, respectively. However, the photocatalytic degradation rate constant of BiOI prepared without glycine was only 0.0111 and 0.0143 min⁻¹. Compared with BiOI prepared without glycine, the degradation activity improved sharply. The enhanced photo-

收稿日期: 2016-04-12; 收到修改稿日期: 2016-06-15

基金项目: 国家自然科学基金(51478095; 51238001; 51508078; 51578118); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-13-0723); 吉林省科技发展计划项目(20160520023JH); 吉林省教育厅“十二五”科学技术研究项目(2014B043)
National Natural Science Foundation of China (51478095; 51238001; 51508078; 51578118); Program for New Century Excellent Talents in University of the Ministry of Education of China (NCET-13-0723); Jilin Provincial Science and Technology Development Project of China (20160520023JH); Jilin Province Education Department Science and Technology Research Project of China (2014B043)

作者简介: 张 磊(1984-), 男, 硕士研究生. E-mail: zhanglei.1616@163.com

通讯作者: 杨 霞, 副教授. E-mail: yangx881@nenu.edu.cn; 耿 直, 讲师. E-mail: gengz100@nenu.edu.cn

catalytic activity was mainly ascribed to regular morphology and big BET surface area of the BiOI prepared with the addition of glycine.

Key words: Glycine; BiOI; simulated sunlight; Rhodamine-B; salicylic acid

随着工业生产的迅猛发展,印染行业、日用品生产和制药行业产生的废水排放量逐年增加,其中在废水中具有行业代表性的染料罗丹明 B 和日用、制药行业的水杨酸已多次被检出^[1]。罗丹明 B 是一种人工合成的染料,长期饮用受其污染的水体,会增加致癌的几率,我国已明确罗丹明 B 不能作为食品染色剂。水杨酸具有一定生理和生化毒性^[2],是护肤软膏、霜剂和染料中的主要添加剂,也是重要的制药原料。罗丹明 B 和水杨酸在自然条件下微生物降解缓慢或不完全,加重了水环境污染。光催化技术具有简单易操作和无二次污染等特点,因而成为消减微污染物的有效方法^[3]。但 TiO₂ 等光催化剂由于量子效率不高、光谱响应范围窄等缺陷限制了其应用和发展^[4-6],所以开发太阳光响应,且高效、形貌可控的光催化材料成为该领域目前的研究热点^[6]。

利用蛋白质、酶、氨基酸等生物分子作为辅助试剂参与材料合成反应,是半导体材料可控合成的一个重要研究内容^[7]。氨基酸分子链的两端含有 -COOH、-NH₂,在晶体生长过程中可以作为配体控制纳米材料的成核和生长,进而获得尺寸和形貌均一的半导体材料^[8-12]。例如,Chen 等^[9]采用赖氨酸、谷氨酸等作为辅助剂,通过水热合成法制备出枝状、哑铃状和球状的 CeO₂,研究发现氨基酸侧链的种类以及长度会对 CeO₂ 的形貌产生影响;Yu 等^[10]以丝氨酸为辅助剂,水热合成出卷管状的碲纳米管。以上实验结果表明氨基酸分子在晶体生长过程中能够对半导体材料的形貌起到良好的调控作用。

卤氧化铋(BiOX, X=F、Cl、Br、I)半导体光催化材料是一类新型无毒的、具有良好光化学活性的铋系光催化剂^[13-14],因其具有独特的电子和晶体结构,即由[Bi₂O₂]²⁺层与双 X⁻离子层交替排列构成层状结构,二者形成的内电场能够促进光生电子与空穴的分离而提高光催化活性^[15]。在 BiOX 体系中,BiOI 带隙较窄(1.8~2.0 eV)^[16-17],对可见光具有强烈的吸收,是一种具有良好应用前景的可见光响应型催化剂。Zhang 等^[18]使用一锅法,以乙二醇为溶剂,合成了 BiOI 分级纳米片微球,并对其形貌形成的机理进行了推测,该微球结构对紫外光和可见光条件下光催化降解甲基橙有着至关重要的作用。Wang 等^[19]以 Bi(NO₃)₃·5H₂O 为铋源、NaI 为碘源、葡萄糖为还原剂,采用一步水热法原位生成了在可

见光下高效降解罗丹明 B 的 Bi/BiOI 复合光催化剂。

本工作采用甘氨酸为模板剂,廉价的硝酸铋为铋源,通过水热合成方法,制备了具有独特形貌的 BiOI 片层花状微球,并优化出最佳甘氨酸投加量、水热反应时间等制备条件,模拟太阳光下降解染料罗丹明 B 和无色微污染物水杨酸,发现其活性较之未添加模板剂制备样品有了显著提高。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

主要试剂:五水硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O,天津光复)、碘化钾(KI,北京化工)、硝酸(HNO₃,北京化工)、氢氧化钠(NaOH,北京化工)、甘氨酸(C₂H₅NO₂,惠世化工),以上药品均为分析纯,实验用水为自制蒸馏水。

主要仪器:金坛 HJ-6 型磁力搅拌器、上海实验仪器厂 101A-1E 型恒温干燥箱、泊菲莱 PLS-SXE300 型可见光发生器、雷磁 PHS-3C 型 pH 计、日本理学 D/max-2500 型 X 射线粉末衍射仪(铜靶电压 40 kV,靶电流 30 mA,扫描范围 3°~90°,扫描速率 0.02°/min)、日本岛津紫外-可见漫反射仪 UV-3600(λ=200~1000 nm,以 BaSO₄ 参照)、美国麦克 ASAP2020 型比表面积测定仪。

1.2 催化剂的制备

称取一定量甘氨酸(glycine),溶解于 2 mL 蒸馏水,再称取 KI 0.283 g 溶于 5 mL 蒸馏水,将这两种溶液混合,搅拌 10 min,记为 A;称取一定量 Bi(NO₃)₃·5H₂O 溶解在 2 mL 2 mol/L 硝酸,记为 B,将 B 缓慢滴加至 A 中,用 2 mol/L NaOH 溶液,调节溶液 pH 至 7.0,搅拌 30 min 后将橘黄色悬浊液移入含有聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热釜中静置加热,以 2°C/min 速率升温,在 140°C 下保持一定时间。反应完成待自然冷却至室温后取出反应釜,对反应釜内的物质进行抽滤,用蒸馏水清洗沉淀物四次后将所得不含杂质的沉淀物放入烘箱中 80°C 干燥 12 h,取出后用玛瑙研钵研磨,得到催化剂样品。按照此合成方法制备的五水硝酸铋与甘氨酸摩尔比(记为 Bi:G)分别为 1:0、1:0.5、1:2、1:4(水热合成 12 h),或选用 Bi:G=1:2,水热时间分别为 0、4、8、12 h 制备系列光催化材料。

1.3 光催化实验

采用模拟太阳光照射下罗丹明 B 和水杨酸的降解效率来评价催化剂的光催化性能。所有的催化降解实验均在特制的密闭箱式反应装置中进行。首先,将 0.1 g BiOI 光催化剂加入到 100 mL 自配水样中(罗丹明 B 初始浓度为 20 mg/L, 水杨酸初始浓度为 10 mg/L), 持续搅拌 30 min, 使催化剂与目标分子达到吸附-解吸平衡, 排除物理吸附作用对实验的影响。接着打开距反应液上方 15 cm 的光源(已用滤光片滤去远紫外及红外部分, 发射光谱为 320~680 nm), 待光源输出光稳定后开始降解目标污染物溶液, 在降解过程中保持石英反应杯底座的循环水畅通, 确保反应体系处于恒温状态。反应每隔一段时间抽取 3 mL 溶液, 离心过滤, 去除悬浮颗粒对上清液进行检测。目标污染物浓度变化通过普析 T6 新世纪紫外可见分光光度计进行监测和计算, 其中罗丹明 B 最大吸收波长为 554 nm, 水杨酸的最大吸收波长为 296 nm。降解率通过方程式(1)计算:

$$\text{降解率}(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中 C_t 表示 t 时刻目标污染物的浓度, C_0 表示目标污染物的初始浓度。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

为了考察五水硝酸铋与甘氨酸投加比例及水热反应时间对 BiOI 形貌的影响, 对所制备样品进行了 SEM 表征。如图 1(a, b)所示, 未投加甘氨酸所合成的 BiOI 样品, 除少数呈规则薄饼状外, 其余大部分为无规则片层堆积状, 或散落的单片层, 直径多为 3~4 μm 。加入少量甘氨酸后(Bi: G=1: 0.5)合成的 BiOI 样品, 虽然仍有少部分呈饼状, 但大部分饼状片层结构已经开始分层伸展, 出现片层交联的花状形貌, 直径约为 5 μm , 如图 1(c, d)。继续增大甘氨酸投加量(Bi: G=1: 2)时, 如图 1(e, f)所示, 片层结构继续生长, 形成尺寸均一, 分散均匀的片层花瓣状微球结构, 且微球体积与 Bi: G=1: 0.5 产生的微球相比, 明显增大, 球体直径达到 8~9 μm 。进一步增大甘氨酸投加量(Bi: G=1: 4)时, 通过图 1(g, h)可观察到 BiOI 原有规则的花瓣球状催化剂片层结构已经剥离, 导致球体出现坍塌现象, 坍塌后片层碎片杂乱堆积, 片层空隙逐渐减小。通过上述甘氨酸不同投加摩尔比的对比照片分析可知, 当加入少量甘氨酸分子时, Bi 与其形成络合物, 从而减慢了

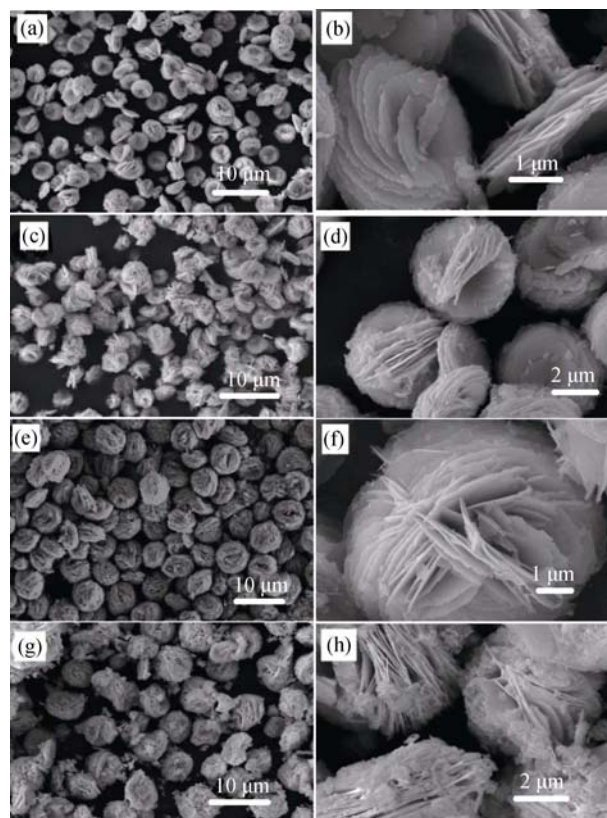


图 1 不同五水硝酸铋与甘氨酸摩尔比合成的 BiOI 催化剂的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of the BiOI sample with different molar ratios of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ to glycine
(a, b) 1: 0; (c, d) 1: 0.5; (e, f) 1: 2; (g, h) 1: 4

BiOI 的生成速率; 进一步增大甘氨酸分子, 片层结构持续生长, 逐步形成规则形貌; 加入过量的甘氨酸分子时, Bi 与其形成大量络合物同时解离迅速生成大量 BiOI 而破坏原有形貌, 在甘氨酸高浓度作用下, 成核-溶解-重结晶的过程受阻, 因而在 Bi: G=1: 2 时, 所制备的 BiOI 形貌最佳, 采用此比例进行后续研究。

在确定了最佳五水硝酸铋与甘氨酸投加摩尔比 Bi: G=1: 2 后, 又考察了合成时间对 BiOI 催化剂形貌的影响(图 2)。如图 2(a, b)所示, 未进行水热处理的样品呈杂乱堆砌的无序片层聚积状, 同时还有部分散落的单片层结构。观察图 2(c, d)和 2(e, f)可发现, 水热合成时间从 4 h 延长到 8 h 时, 逐步形成片层饼状结构, 且水热合成 8 h 形成的片层饼状结构明显多于水热合成 4 h 的, 且前者已有部分片层结构初步组装成片层花瓣球状结构, 直径达到 5~6 μm 。水热合成时间延长到 12 h 时, 如图 2(g, h), 可观察到分散均匀、形貌规则、微球体积增大的片层花瓣状组成的 BiOI 微球结构。通过以上 SEM 结果讨论可知, 形成花瓣状微球结构需要经过下述几个过程:

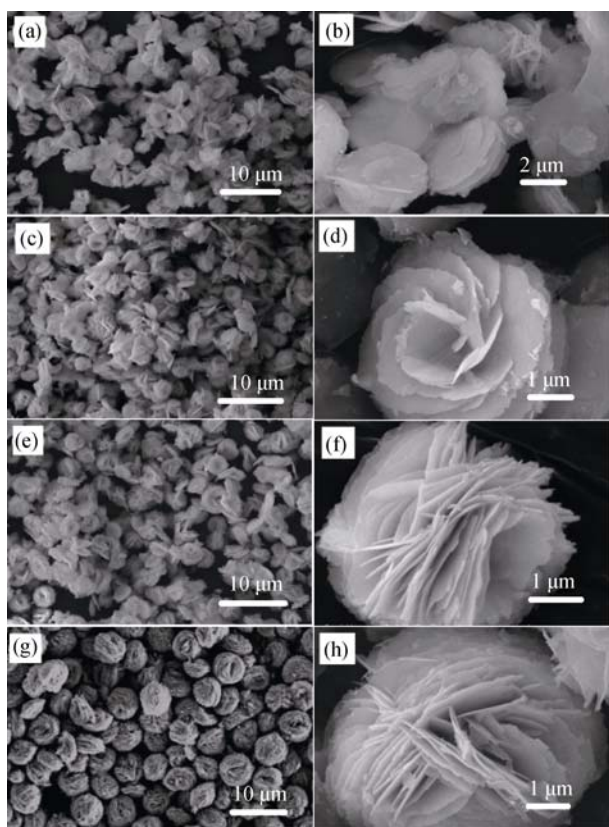


图2 不同水热合成时间的 BiOI 催化剂的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of the BiOI samples prepared with different synthesis time

(a, b) 0 h; (c, d) 4 h; (e, f) 8 h; (g, h) 12 h

首先,在室温下未进行水热处理的样品,经 30 min 搅拌在溶液中已完成 BiOI 的成核过程,并经氢键、氨基和甘氨酸分子的静电作用,自组装成了尺寸较小的不规则片层结构并迅速聚集。接着,水热处理 4 h 时,为了减小总表面能,小尺寸的纳米片开始溶解并在原有片层密集处成核生长,继续延长水热合成时间,片层组成的微球更多,并逐步长大,最终形成了均一尺寸的纳米片层组成的花瓣状微球。整个生长周期经历了成核-溶解-重结晶的过程,该过程与甘氨酸辅助合成花状 TiO₂ 的过程类似^[20]。

2.2 XRD 分析

图 3(a)为不同五水硝酸铋与甘氨酸投加比例下合成的 BiOI 光催化剂的 XRD 图谱。2 θ =12.1°、24.1°、26.2°、32.4°、33.5°、36.5°、41.1°、46.6°、49.7°、54.1°、60.6°、68.1°、74.6°、77.8°的衍射峰,与四方相的 BiOI 标准卡片 JCPDS 75-1867 相一致,未观察到任何杂峰,说明采用甘氨酸辅助制备的 BiOI 样品具有纯度较高和结晶度较高的特点。

当 Bi: G =1: 0 时,(001)晶面的衍射峰较为尖锐,此为 BiOI 的择优生长晶面,随着甘氨酸的投加量逐渐增大,(001)晶面衍射峰强度逐渐减小,而(101)晶

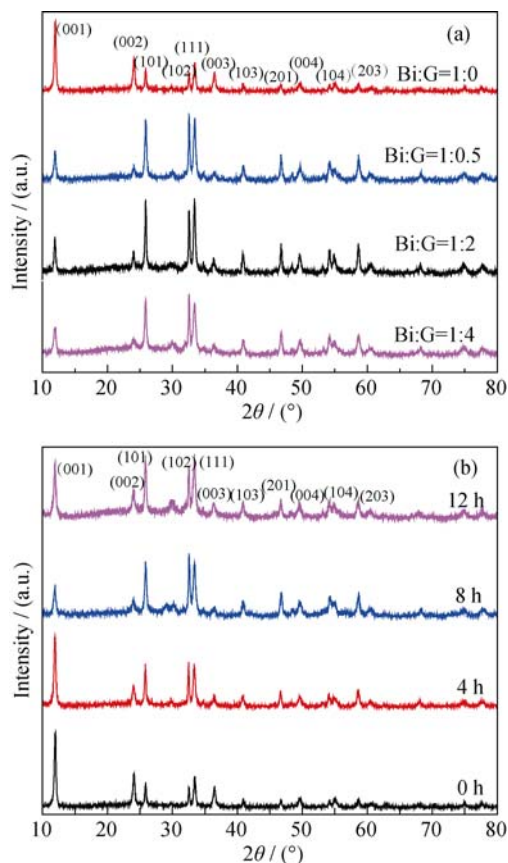


图3 不同条件下制备的 BiOI 样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of BiOI prepared under different conditions (a) Different Bi: G; (b) Different synthesis time

面的衍射峰更加尖锐,当甘氨酸投加量在 Bi: G=1: 2 时,(101)晶面的衍射峰强度最大。对比可知,用甘氨酸辅助合成时,BiOI 光催化剂的晶面择优生长取向发生明显变化,促进(101)晶面的择优生长。如图 3(b)所示,不同水热合成时间制备出的催化剂样品的 XRD 图谱,从图中可以观察到,不同样品均存在四方晶型的 BiOI 特征峰,当水热合成时间由 4 h 增加到 12 h,(101)、(102)、(111)、(203)晶面的衍射峰强度逐渐增大,表明 BiOI 样品的结晶度增大,晶型更为完美,晶格缺陷有所减少,更有利于光生电子与空穴的分离。

2.3 UV-Vis/DRS 分析

通过对不同 Bi: G 条件下合成的 BiOI 光催化剂进行紫外-可见漫反射分析,发现所有 BiOI 材料均在紫外和可见光区域有吸收,且吸收阈值为 570~605 nm (图 4(a)),表明该催化剂能够被可见光所激发,降解目标污染物。在直接电子转移条件下,吸光度与入射的光子能级 $h\nu$ 的关系可用公式(2)进行描述^[21]:

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

其中 α 为吸收系数, E_g 为带隙能, h 为普朗克常量, ν 为入射光频率, C 为常数。把方程看作 $h\nu$ 对 $(\alpha h\nu)^2$

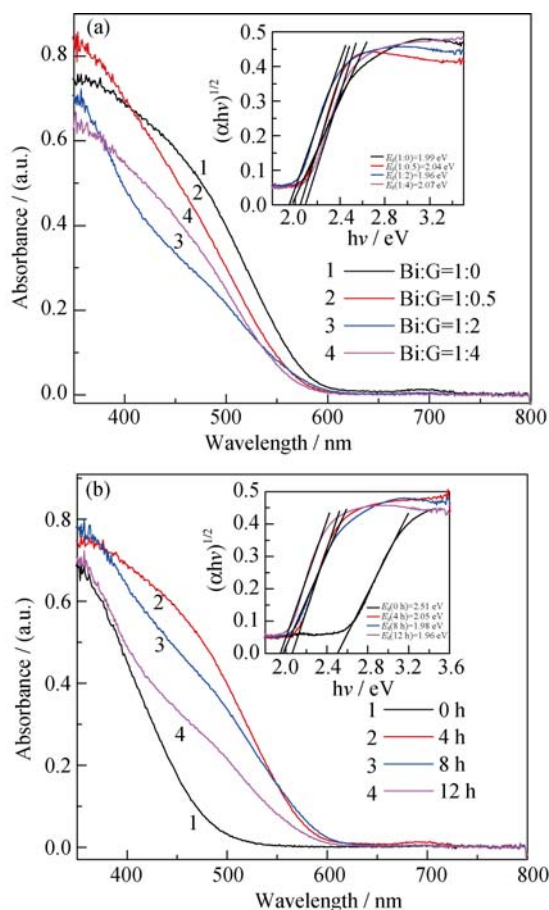


图 4 不同条件下所制备的 BiOI 的 UV-Vis/DRS 图谱
Fig. 4 UV-Vis/DRS patterns of BiOI prepared under different conditions
(a) different Bi: G, and (b) different synthesis time, inset is the plots of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$

的一次函数, 当该一次函数与 X 轴有交点时, X 轴所对应的值则为样品的带隙能数值。通过该公式计算得到 Bi:G 从 1:0 到 1:4 样品的带隙能分别为 1.99、2.04、1.96、2.07 eV, 合成时间为从 0 h 到 12 h 的样品带隙能分别为 2.51、2.05、1.98、1.96 eV, 可见随着水热时间的延长, 带隙能逐渐减小。

2.4 比表面积测定

通过扫描电镜观察可以发现, 添加甘氨酸前后样品的体积有显著的变化, 采用氮气吸附-脱附等温线对催化剂表面性质进行进一步研究, 数据见表 1。

如表 1 所示, 未加入甘氨酸(Bi: G=1: 0)下合成的 BiOI 比表面积较小, 为 52.88 m^2/g , 而投加甘氨酸(Bi: G=1: 2)合成的 BiOI 比表面积增大到 58.95 m^2/g , 孔体积由 0.065 cm^3/g 增加到 0.075 cm^3/g , 孔径也从 27.3 nm 增加到 28.1 nm, 这是由于甘氨酸的模板作用下片层结构有序生长, 形成了尺寸均一, 分散均匀的片层花瓣状微球结构。

表 1 催化剂表面性质

Table 1 Textural parameters of as-prepared samples

Sample	$S_{\text{BET}}^a / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$PV^b / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D_p^c / nm
Bi: G=1: 0	52.88	0.065	27.3
Bi: G=1: 2	58.95	0.075	28.1

^a BET surface area, which is calculated using the BET equation.

^b Pore volume

^c Median pore diameter, which is calculated using the BJH model based on nitrogen desorption isotherm

2.5 模拟太阳光下 BiOI 光催化活性研究

图 5 为不同甘氨酸投加摩尔比下所合成的材料对 RhB(图 5(a))和 SA(图 5(b))的降解动力学曲线。在光反应前, 先暗吸附 30 min, 催化剂对目标污染物吸附效率为 2%~7%, 与催化降解效率相比可忽略不计。降解 30 min 时, 符合准一级动力学方程, 如公式(3)所示, 其中 k 为反应速率常数。

$$\ln(C_t / C_0) = -kt \quad (3)$$

如图 5 所示, 未添加甘氨酸合成 BiOI 时(Bi: G=1: 0), 模拟太阳光光照 40 min 后 RhB 和 SA 的反

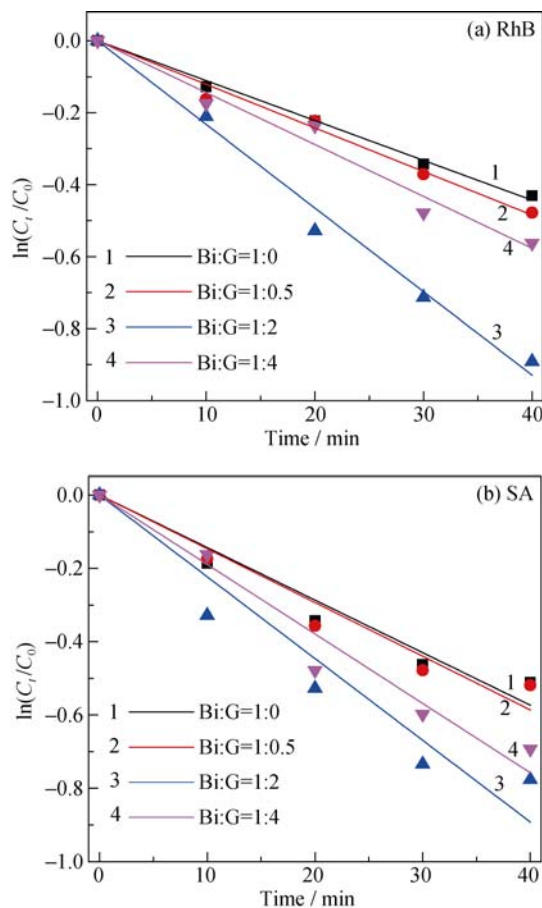


图 5 不同比例甘氨酸投加量下所制备的 BiOI 光催化降解 (a)RhB 和(b)SA 准一级动力学曲线

Fig. 5 Pseudo-first-order kinetics curves of BiOI obtained with different glycine additions in the degradation of (a) RhB and (b) SA

应速率常数分别为 0.0111 和 0.0143 min^{-1} 。添加甘氨酸后,无论是 RhB 还是 SA 的降解率都有所提高,其中在相同照射时间下, Bi: G=1: 2 时合成的 BiOI 对罗丹明 B 和水杨酸的降解效率最高,降解反应速率常数分别 0.0232 和 0.0223 min^{-1} 。这可能是由于添加甘氨酸作为结构导向剂后,样品的比表面积、孔隙率和孔体积有了明显的提高,为目标分子与催化剂提供了更充分的接触表面,从而有利于目标分子在模拟太阳光照射下的降解反应进行。通过 UV-Vis/DRS 可知,该条件下制备的 BiOI 带隙能较小,因而该材料更容易被模拟太阳光所激发,产生更多的光生电子与空穴参加 RhB 和 SA 的氧化反应^[22-23]。SEM 结果也表明摩尔比 Bi: G = 1: 2 条件下合成的样品,形貌更规则,分散更为均匀,因而其催化活性最高。

图 6 为不同水热合成时间的 BiOI 对 RhB 和 SA 的降解效率。结果显示,无论是降解 RhB 还是 SA,都呈现出随着水热合成时间的延长,模拟太阳光光催化活性逐渐增强的规律,水热合成时间由

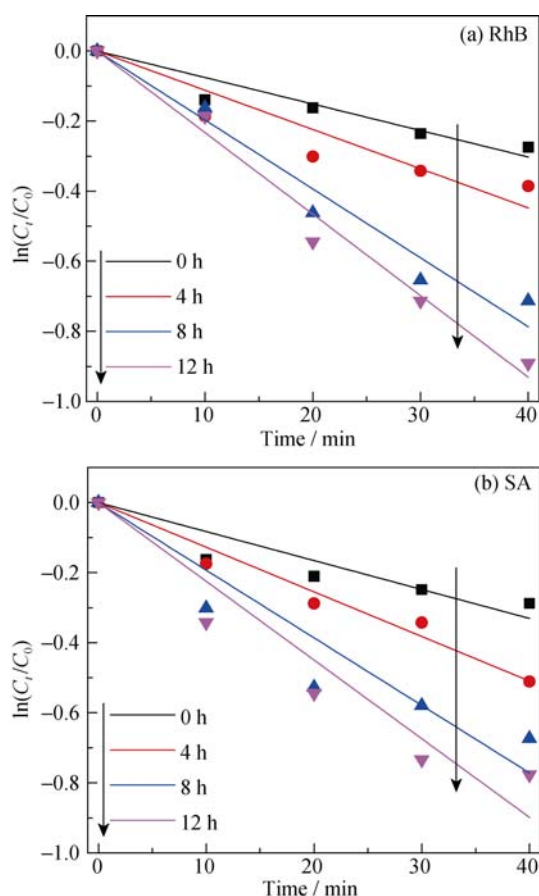


图 6 不同时间水热合成的 BiOI 光催化降解(a)RhB 和(b)SA 准一级动力学曲线

Fig. 6 Pseudo-first-order kinetics curves of BiOI obtained with different synthesis time in the degradation of (a) RhB and (b) SA

0 h 延长至 12 h, RhB 和 SA 的降解反应速率常数分别由 0.0076 和 0.0083 min^{-1} 增大到 0.0232 和 0.0223 min^{-1} 。这与 XRD 分析结果相一致,随着水热时间的延长,晶型更加完美,捕获光生电子与空穴的表面缺陷有所减少,因而有更多的光生载流子可以参加模拟太阳光下的光催化反应,故催化活性有所提高^[24]。

2.6 循环实验

图 7 为 BiOI 催化剂经过四次循环降解水杨酸的效果图,每次降解 1 h,水杨酸的降解效率由 71.9%(第一次)降低到 63.9%(第四次),仅降低了 8%,表明该材料具有较强的抗光腐蚀能力,是一种物理化学性质较为稳定的催化剂。

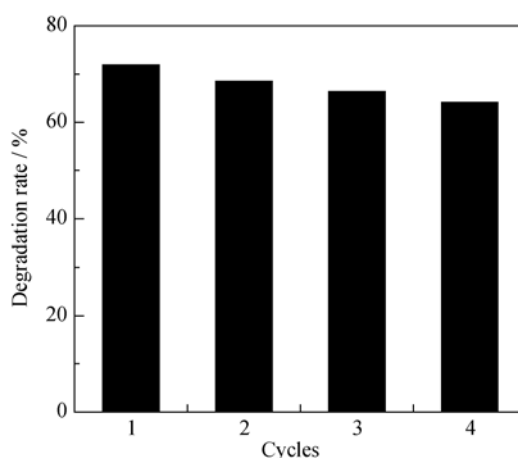


图 7 BiOI 光催化剂降解 SA 循环实验

Fig. 7 Reuse of BiOI for degradation of SA

3 结论

采用氨基酸分子-甘氨酸作为结构导向剂结合水热合成法,制备了具有特殊形貌的片层花瓣球状结构 BiOI 光催化剂。通过改变甘氨酸的投加摩尔比以及水热合成时间,得到最佳的制备条件:五水硝酸铋与甘氨酸的摩尔比为 1: 2,水热合成反应时间为 12 h。在该条件下制备的 BiOI 光催化剂在模拟太阳光下催化降解罗丹明 B 及水杨酸时表现出优异的光催化降解性能及稳定性。BiOI 光催化剂光催化降解活性提高的主要原因可归因于较高的结晶度,较窄的带隙,特殊的形貌,提高了太阳光的利用率,以及较大的比表面积。

参考文献:

- [1] SERGIO C, LAURA G, ADRIANA L, *et al.* Wet oxidation of salicylic acid solutions. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**(22): 8629–8635.

- [2] TIAN M, ADAMAS B, WEN J, *et al.* Photoelectro chemical oxidation of salicylic acid and salicylaldehyde on titanium dioxide nanotube arrays. *Electrochim. Acta*, 2009, **54**(14): 3799–3805.
- [3] LI X, KIKUGAWA N, YE J. Nitrogen-doped lamellar niobic acid with visible light-responsive photocatalytic activity. *Adv. Mater.*, 2008, **20**(20): 3816–3819.
- [4] MERON D, PIFFERI V, SIRONI B, *et al.* Block copolymers for the synthesis of pure and Bi-promoted nano-TiO₂ as active photocatalysts. *J. Nanopart. Res.*, 2012, **14**: 1086(8): 544.
- [5] WANG WEN-ZHONG, SHANG MENG, YIN WEN-ZONG, *et al.* Recent progress on the bismuth containing complex oxide photocatalysts. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(1): 11–18.
- [6] SANG HUAN-XIN, TIAN YE, WANG XI-TAO, *et al.* Photocatalytic H₂ evolution from glycerol solution over Bi³⁺-doped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(12): 1283–1288.
- [7] TAO Y, CAO N, PAN J, *et al.* Controllable synthesis of TiO₂ nanomaterials by assisting with l-cysteine and ethylenediamine. *J. Membr. Sci.*, 2014, **49**(2): 897–904.
- [8] SHI S, WANG X H, GUO G, *et al.* Preparation and characterization of microporous poly(D, L-lactic acid) film for tissue engineering scaffold. *Int. J. Nano*, 2010, **5**(1): 1049–1055.
- [9] CHEN X, LI H L, WANG S M, *et al.* Biomolecule-assisted hydrothermal synthesis of molybdenum disulfide microspheres with nanorods. *Materials Letters*, 2012, **66**: 22–24.
- [10] YU S H, HE Z, ZHU J. Amino acids controlled growth of shuttle-like scrolled tellurium nanotubes and nanowires with sharp tips. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(11): 152–160.
- [11] ZUO F, YAN S, ZHANG B, *et al.* L-Cysteine assisted synthesis of PbS Nanocube- based pagoda-like hierarchical architectures. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(8): 2831–2835.
- [12] WANG S G, SHEN C B, LONG K, *et al.* The electrochemical corrosion of bulk nanocrystalline ingotiron in acidic sulfate solution. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(1): 377–382.
- [13] ZHAO Z Y, DAI W W. Structural, electronic, and optical properties of Eu-doped BiOX (X = F, Cl, Br, I): A DFT plus U study. *Inorg. Chem.*, 2014, **53**(24): 13001–13011.
- [14] ZHANG X, AI Z, FALONG J A, *et al.* Generalized one-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) nanoplate microspheres. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(3): 747–753.
- [15] WANG J, YU Y, ZHANG L. Highly efficient photocatalytic removal of sodium pentachlorophenate with Bi₂O₃Br under visible light. *Appl. Phys. B. Environ.*, 2013, **136–137**(21): 112–121.
- [16] WANG W, HUANG F, LIN X, *et al.* Visible-light-responsive photocatalysts xBiOBr-(1-x) BiOI. *Catal. Commun.*, 2008, **9**(1): 8–12.
- [17] WANG T M, AN H Z, DU Y, *et al.* Photocatalytic properties of BiOX (X = Cl, Br, and I). *Rare Metals*, 2008, **27**(3): 243–250.
- [18] ZHANG X, AI Z, JIA F A, *et al.* Generalized one-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) nanoplate microspheres. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(3): 747–753.
- [19] WANG X F, DUAN F, CHEN M Q. Highly exposed surface area of {001} facets dominated BiOBr nanosheets with enhanced visible light photocatalytic activity. *Appl. Chem. Ind.* 2016, **14**: 1671–1680.
- [20] TAO Y G, XU Y Q, PAN J, *et al.* Glycine assisted synthesis of flower-like TiO₂ hierarchical spheres and its application in photocatalysis. *Mater. Sci. Eng. B*, 2012, **177**(18): 1664–1671.
- [21] KIJIMA N, MATANO K, SAITO M, *et al.* Oxidative catalytic cracking of n-butane to lower alkenes over layered BiOCl catalyst. *Appl. Catal., A*, 2001, **206**(2): 237–244.
- [22] DAI G, YU J, LIU G. Synthesis and enhanced visible-light photoelectrocatalytic activity of p-n junction BiOI/TiO₂ nanotube arrays. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**(15): 7339–7346.
- [23] ZHANG W, ZHANG Q, DONG F. Visible-light photocatalytic removal of NO in air over BiOX (X = Cl, Br, I) single-crystal nanoplates prepared at room temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**(20): 6740–6746.
- [24] LONG B, HUANG Y C, LI H B. Carbon dots sensitized BiOI with dominant {001} facets for superior photocatalytic performance. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015, **54**(51): 12788–12795.