空心球状碘氧化铋的制备及其对染料的吸附降解性能

付大卫　谢汝义　张琳萍*　徐　红　钟　毅　隋晓锋　毛志平*
（东华大学生态纺织教育部重点实验室　上海 201620）

摘　要　通过溶剂热法制备出空心球状的碘氧化铋，采用 X 射线粉末衍射（XRD）、扫描电子显微镜（SEM）和物理吸附仪等技术手段对样品的结构和性能进行了表征。选用阳离子型染料罗丹明 B 和阴离子型染料活性蓝 KN-R 来研究 BiOI 的吸附性能和光催化活性。结果表明，在不同的溶液初始 pH 值下 BiOI 对不同结构和类型的染料表现出不同的吸附性和光催化降解性。BiOI 对罗丹明 B 和活性蓝 KN-R 均有较高的吸附性和降解率，且光催化降解效率可以达到 96.2% 和 92.5%。捕捉实验表明，h^+ 在光催化降解中起主要作用。

关键词　碘氧化铋；光催化剂；吸附剂；吸附机理；催化机理
中图分类号：O643.3　　文献标识码：A　　文章编号：1000-0518(2017)05-0590-07
DOI：10.11944/j.issn.1000-0518.2017.05.160324

环境污染和能源短缺是人类可持续发展面临的两大挑战。半导体光催化剂可以储存与转化廉价、清洁、可再生的太阳能，广泛应用于光解水制氢[1]、光还原 CO_2 制可再生燃料（CH_3OH、CH_4 和 CO）[2-3] 以及光解有机污染物等领域。近年来，卤氧化铋（BiOX，X = Cl，Br，I）光催化剂由于其较高的光催化活性而引起人们的广泛关注。由双 X^- 离子层和 Bi_2O_2 层交替排列构成的层状结构可以产生内电场，有利于光生电子-空穴对的有效分离，被分离的电子和空穴必须通过结构的一些空隙才能进行复合，复合率大大降低，因此光催化活性较高[4-5]。其中，BiOI 的带隙宽度仅为 1.77 ~ 1.92 eV，对可见光具有很强的吸收[6]。目前，人们对 BiOI 的研究集中在光催化降解染料（罗丹明 B、亚甲基蓝、甲基橙等）上，而很少研究 BiOI 的吸附性及吸附机理。染料是工业废水中广泛存在的难降解污染物，在不同 pH 值下，BiOI 对阳离子型染料和阴离子型染料表现出不同的吸附性能。

本文以乙二醇为溶剂制备出空心球状的碘氧化铋，并选用阳离子型染料罗丹明 B 和阴离子型染料活性蓝 KN-R 来研究 BiOI 对不同结构和类型的染料的吸附性和光催化活性。通过饱和吸附罗丹明 B 和活性蓝 KN-R 后的 BiOI 来探究其光催化效率的可重复性。系统研究了 pH 值对两种染料最大吸附量和光催化降解性的影响。通过捕捉实验深入探讨了光催化过程中起主要作用的活性氧物种。

1　实验部分

1.1　试剂和仪器

五水合硝酸铋、碘化钾、乙二醇和无水乙醇购置于海国药集团，分析纯试剂；罗丹明 B 染料购置于 Adamas 公司，分析纯；活性蓝 KN-R 购置于江苏振扬染料科技有限公司，分析纯。

D/max-2550VB + /PC 型 X 射线衍射仪（日本理学电机公司）；TM-1000 型扫描电子显微镜（日本日立公司）；Micromerics TristarII 3020 型物理吸附仪（美国麦克仪器公司）；UV-3310 型紫外可见分光光度计（日本日立公司）；BL-GHX-II 型光化学反应仪（上海比朗仪器有限公司）。

1.2　BiOI 的制备

将 0.002 mol 的五水合硝酸铋溶解在 20 mL 乙二醇溶剂中，再将 20 mL 含有 0.002 mol 碘化钾的乙二醇溶剂逐滴加入到上述溶液中，混合后搅拌 30 min。将其转移到 50 mL 的高温反应釜中，160 ℃反应

2016-08-16 收稿，2016-09-07 修回，2016-11-03 接受
国家科技支撑计划（2014BAC13B02）资助；教育部留学回国人员科研启动基金资助项目（13W10539）资助
通讯联系人：张琳萍，副教授；Tel：021-67792308；Fax：021-67792707；E-mail：zhang_lp@ dhu.edu.cn；研究方向：无机金属聚合物功能材料的合成与性能研究
共同通讯联系人：毛志平，教授；Tel：021-6779272005；Fax：021-67792707；E-mail：zhpmao@ dhu.edu.cn；研究方向：纺织品功能性整理

12 h,自然降温至室温后取出,分别用乙醇和水各洗 3 次,60 ℃真空干燥,将得到的产物研磨,即可得到 BiOI[7]。

1.3　BiOI 的形态结构表征

采用 X 射线衍射对样品的物相组成进行分析;采用扫描电子显微镜对样品形貌进行分析;采用物理吸附仪进行氮气吸附-脱附测试,按 BET(Brunaner-Emmett-Teller)方程,根据相对压力(p/p_0)0.04 ~ 0.20 范围内吸附数据计算比表面积 S_{BET}。

1.4　BiOI 的吸附性能评价

取 50 mL 80 mg/L 的 RhB 溶液和 50 mL 60 mg/L 的 KN-R 溶液来研究 BiOI 在 25 ℃下的吸附动力学和等温吸附类型。在两种溶液中分别放入 20 mg BiOI 粉末,在黑暗条件下不断搅拌,每隔 5 min 取样 1 次,离心后取上层液体利用可见分光光度计测定溶液吸光度。达到吸附平衡后,计算出 BiOI 的吸附容量。

$$Q_e = (\rho_0 - \rho_e) \times V/m \tag{1}$$

式中,Q_e为 BiOI 的平衡吸附量(mg/g);ρ_0为吸附前溶液初始质量浓度(mg/L);ρ_e为吸附后溶液平衡质量浓度(mg/L);V 为染料溶液的体积(L);m 为 BiOI 的质量(g)。

1.5　BiOI 的光催化性能评价

BL-GHX-II 型光化学反应装置配备 500 W 氙灯,可垂直照射 50 mL 管状石英反应器。取 50 mL 80 mg/L罗丹明 B 溶液(pH = 4.0,$pK_{罗丹明B}$ = 3.0)和50 mL 60 mg/L 活性蓝 KN-R 溶液(pH = 8.0,$pK_{活性蓝KN\text{-}R}$ = 8.1),在两种染液中分别加入 20 mg BiOI 粉末,在暗处搅拌 60 min,达到吸附平衡后用 500 W氙灯照射,每隔 1 h 取 4 mL 悬浮液,离心取上层液体测定其吸光度。

2　结果与讨论

2.1　BiOI 微球的形态结构表征

图 1 的 XRD 谱图显示,得到了具有四方晶体结构的 BiOI 样品。在 2θ 值为 9.8°、29.8°、31.78°、45.7°和 54.96°附近出现了一系列明显的特征峰,与标准谱图库中(JCPDS No. 10-0445)BiOI 的结构相符合。XRD 谱图中无其它衍射峰出现,表明所制备的样品不含其它杂质,具有较高的纯度。

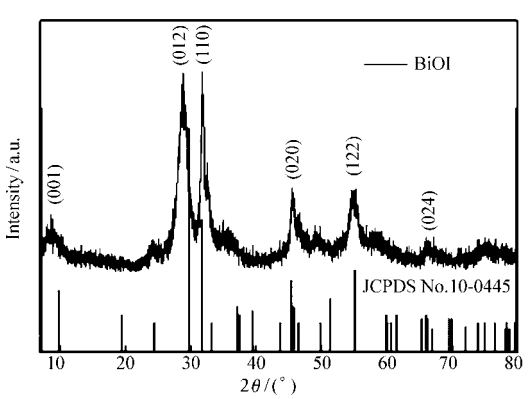


图 1　BiOI 的 XRD 谱图

Fig. 1　XRD pattern of BiOI

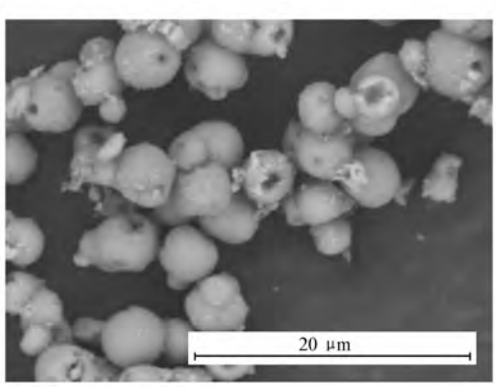


图 2　BiOI 样品的 SEM 照片

Fig. 2　SEM image of BiOI

由图 2 可知,合成的 BiOI 为平均直径为 2 ~ 4 μm 的空心微球。图 3 为 BiOI 的 N_2吸附-脱附等温线,为Ⅳ型等温线,说明样品为介孔结构。孔径分布曲线显示样品的介孔均一,主要集中在 21 nm 左右。光催化剂的光催化活性与其本身的比表面积有较大的关系,BiOI 空心微球的比表面积为 59.5 m^2/g,能够在 BiOI 表面形成较多的反应位点,便于反应的进行。

2.2　吸附性能评价

2.2.1　*染料初始质量浓度对吸附量的影响*　配制 6 份 50 mL 质量浓度分别为 20、40、60、80、100 和 120 mg/L的 RhB 和 KN-R 溶液,不同初始质量浓度下的 RhB 溶液的 pH 值均在 4 左右,KN-R 溶液的 pH

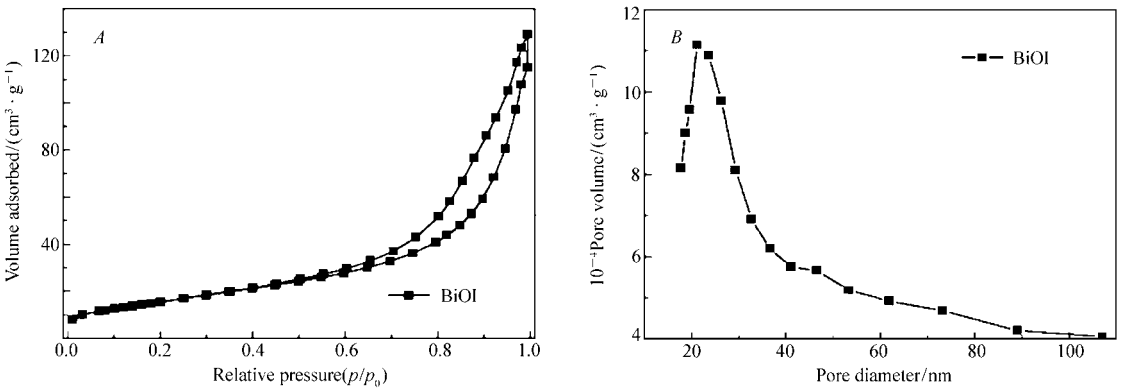


图 3 BiOI 的 N_2 吸附-脱吸附等温线(*A*)和 BiOI 的孔径分布曲线(*B*)

Fig. 3 N_2 adsorption and desorption isotherms of BiOI(*A*), the pore-size distribution curve of BiOI(*B*)

值均在 8 左右。每一份溶液中各加入 20 mg BiOI,在黑暗条件下搅拌 1 h 至吸附平衡,平衡吸附量的结果如图 4*A* 所示。随着罗丹明 B 和活性蓝 KN-R 浓度的增加,BiOI 对它们的吸附量均逐渐增加,最后趋

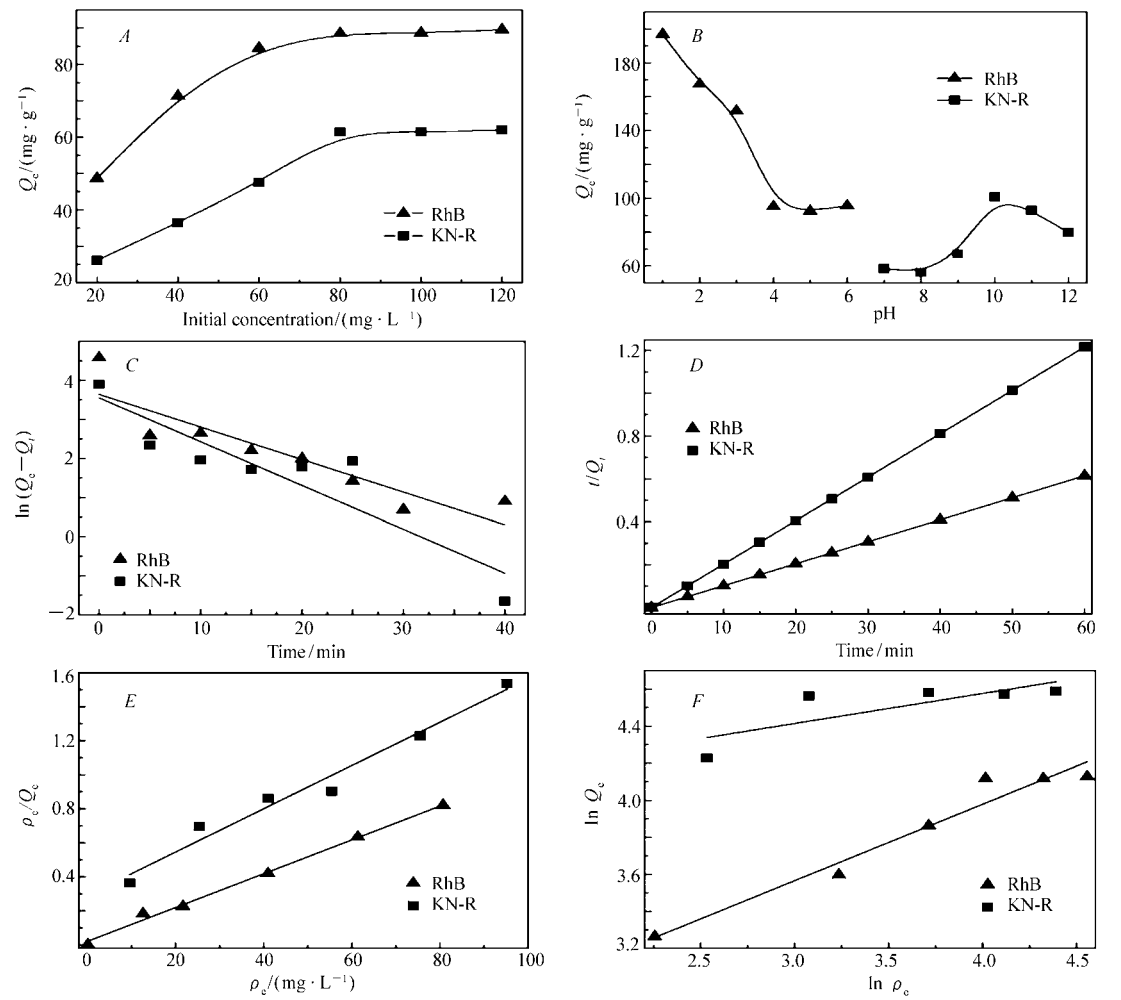


图 4 罗丹明 B 和活性蓝的初始浓度(*A*)和初始 pH 值(*B*)对 BiOI 吸附性的影响及准一级动力学吸附方程(*C*)准二级动力学吸附方程(*D*); BiOI 的 Langmuir 型(*E*)和 Freundlich 型(*F*)吸附等温线

Fig. 4 Effect of initial concentration(*A*) and initial pH(*B*) on the adsorption of RhB and KN-R by BiOI; pseudo-first-order(*C*) and pseudo-second-order(*D*) kinetic plots for adsorption; Langmuir(*E*) and Freundlich(*F*) adsorption isotherm plots of BiOI

于平衡。这是因为 BiOI 对两种类型的染料吸附逐渐达到饱和,且对罗丹明 B 和活性蓝的饱和吸附量分别为 89.5 和 62.0 mg/g。

2.2.2　*溶液初始 pH 值对吸附量的影响*　在 25 ℃ 下,用 0.1 mol/L NaOH 或 0.1 mol/L HCl 调节反应体系的 pH 值。由于大部分染料在使用过程中均有其特定的 pH 值范围,若超出其适用范围,染料就开始发生变色,或结构破坏,甚至沉淀。因此,实验中调节罗丹明 B 的初始 pH 值为 1 ~6,活性蓝的初始 pH 值为 7 ~12。

如图 4*B* 所示,溶液初始 pH 值对 BiOI 的饱和吸附量有较大的影响。BiOI 表面存在大量的 I^-,使其在 pH 值为 1 ~12 内表面均带负电荷。罗丹明 B 是一种两性染料,分子中同时含有氨基(—NHR_2)和羧基(—COOH),其分子表面的电荷取决于溶液中的 pH 值。芳香羧基的 pK_a值为 4.0,当溶液 pH < 4.0 时,RhB 分子上的 N 处于正价位,而羧基没有电荷,此时 BiOI 表面带负电荷。根据静电吸引原理,阳离子染料 RhB 分子与 BiOI 互相吸引,导致吸附量增加;当 pH > 4.0 时,羧基离子化,RhB 分子处于两性离子状态,可能发生二聚作用,使 RhB 分子表面不带电荷,而无法吸附到 BiOI 表面[8]。活性蓝 KN-R 是一种 β-羟基乙烯砜硫酸酯类染料,在 pH 值为 10.0 左右时易发生 β-消除反应生成乙烯砜(D-$SO_2CH{=}CH_2$),使染料溶解性和静电斥力降低,从而引起平衡吸附量的增加;当 pH > 10.0 时,染料逐渐水解成水解染料(D-$SO_2CH_2CH_2OH$),使染料溶解性逐渐增加,导致吸附量下降[9]。

2.2.3　*吸附动力学*　将 BiOI 对罗丹明 B 和活性蓝 KN-R 的吸附过程进行准一级动力学方程(式(2))和准二级动力学方程(式(3))模拟,如图 4*C* 和 4*D* 所示。

$$\ln\left(Q_{1e} - Q_t\right) = \ln Q_{1e} - K_1 \tag{2}$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_{2e}} + \frac{1}{K_2 Q_{2e}^2} \tag{3}$$

式中,Q_{1e}和 Q_{2e}为吸附平衡时的吸附量(mg/g);Q_t为 t 时刻的吸附量(mg/g);K_1为准一级动力学吸附常数(min^{-1});K_2为准二级动力学吸附常数(g/(mg·min))。

表 1 是两种动力学模拟在常温下的相关参数,通过比较 R^2可知,准二级动力学模拟(R^2 = 1)能更好的描述 BiOI 对罗丹明 B 和活性蓝 KN-R 的吸附行为,且通过准二级动力学方程计算的 Q_{cal}更接近试验值 Q_{exp}。

表 1　准一级准二级动力学拟合参数

Table 1　Adsorption and kinetic parameters of BiOI

Dyes	Q_{exp}/(mg·g^{-1})	Pseudo 1st order kinetics			Pseudo 2nd order kinetics		
		Q_{1cal}/(mg·g^{-1})	K_1/min^{-1}	R^2	Q_{2cal}/(mg·g^{-1})	K_2/min^{-1}	R^2
RhB	88.5	3.10	0.084	0.789	82.9	0.011	1.000
KN-R	47.6	2.91	0.112	0.788	50.1	0.021	1.000

2.2.4　*吸附等温线*　本文选取最常见的 Langmuir 吸附等温线和 Freundlich 吸附等温线对两种染料进行等温吸附研究。Langmuir 吸附等温线是假设吸附为单分子层吸附,其方程的线性形式如式(4)所示。为了进一步证实 BiOI 对两种染料的吸附情况,采用无量纲平衡参数 R_L(式(5))来表征 Langmuir 吸附等温线的基本特征。$R_L > 1$,不利于吸附;$R_L = 1$,线性吸附;$0 < R_L < 1$,有利于吸附;$R_L = 0$,不可逆吸附。

$$\frac{\rho_e}{Q_e} = \frac{\rho_e}{Q_{max}} + \frac{1}{K_L Q_{max}} \tag{4}$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \rho_0} \tag{5}$$

式中,Q_e为吸附平衡时的吸附量(mg/g);ρ_e为平衡浓度(mg/L);Q_{max}为饱和吸附量(mg/g);K_L为 Langmuir常数(L/mg),表示吸附剂对吸附质结合力的大小;ρ_0为吸附质的初始质量浓度(mg/L)。

Freundlich 吸附等温线的线性形式如式(6)所示。

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n}\ln \rho_e \tag{6}$$

式中，Q_e为吸附平衡时的吸附量(mg/g)；ρ_e为平衡浓度(mg/L)；K_F为 Freundlich 平衡吸附常数，反应了吸附能力的强弱；n 为组分因素，表示吸附量随浓度增长的强度，反应了吸附的难易。

Langmuir 吸附等温线和 Freundlich 吸附等温线的拟合曲线如图 4*E* 和 4*F* 所示，对应的拟合结果列在表 2 中。从表 2 数据分析可知，罗丹明 B 和活性蓝 KN-R 的 Langmuir 吸附模型相关系数 R^2 均大于 Freundlich 吸附模型的相关系数，表明 Langmuir 吸附模型可以更好的描述 BiOI 对 RhB 和 KN-R 的作用，属于单分子层吸附。但是罗丹明 B 的 R_L值远小于活性蓝 KN-R 的 R_L值，表明 BiOI 对罗丹明 B 有较强的化学吸附力。

表 2 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程拟合参数

Table 2 Langmuir and Freundlich adsorption isotherms of BiOI

Dyes	Langmuir			Freundlich		
	K_L/(L·mg^{-1})	R_L	R^2	K_F/(L·mg^{-1})	n	R^2
RhB	0.465	0.026	0.995	10.264	2.425	0.496
KN-R	0.044	0.277	0.968	50.819	6.172	0.943

2.3 光催化性能评价

2.3.1 *初始 pH 值对罗丹明 B 和活性蓝 KN-R 的降解性影响* 从图 5*A* 可知，pH < 4.0 时，BiOI 对罗丹明 B 的饱和吸附量随着初始 pH 值的降低而升高，在光照条件下，残余染料在 3 h 内也能够完全降解。初始 pH > 4.0 时，BiOI 对罗丹明 B 的饱和吸附量几乎不变，但是光催化降解效率却随着初始 pH 值的升高而降低。因此，罗丹明 B 的降解效率与染液初始 pH 值有很大关系，降低 pH 值有将利于罗丹明 B 的吸附和降解。从图 5*B* 可知，活性蓝 KN-R 的溶解性随着 pH 值的增加，先降低后升高，在 pH = 10 时溶解性最低，BiOI 对 KN-R 的吸附量和降解效率最高。在强碱性条件下，空穴容易与光催化剂表面吸附的 OH^- 反应，从而降低了空穴对染料的氧化作用，使光催化降解效率降低。

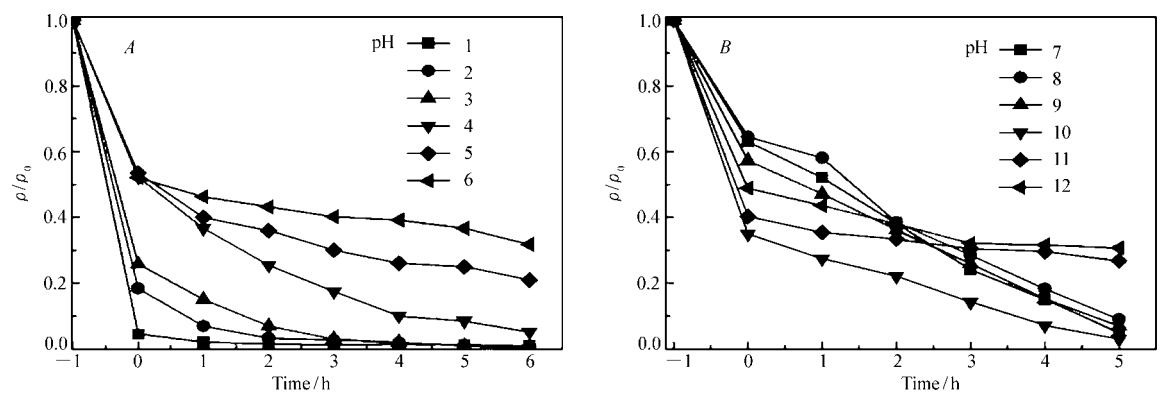


图 5 BiOI 对罗丹明 B(*A*)和活性蓝 KN-R(*B*)在不同的 pH 值下的吸附性和光降解性

Fig. 5 The adsorption and photo-degradation of RhB(*A*) and KN-R(*B*) on BiOI under different pH values

2.3.2 *BiOI 光催化效率循环实验* 为验证 BiOI 对染料的吸附与降解过程，将 20 mg BiOI 加入到 80 mg/L的罗丹明 B 溶液和活性蓝 KN-R 溶液中，在黑暗条件下搅拌 1 h，达到吸附平衡后，将吸附饱和的 BiOI 离心出来，重新加入到 50 mL 20 mg/L 的罗丹明 B 和活性蓝 KN-R 溶液中，在 500 W 的氙灯下照射 3 h 后测得残夜的吸光度。每次降解过后，光催化剂离心出来后，直接投入到下次使用。从图 6 可看出，经 5 次循环后，BiOI 对罗丹明 B 和活性蓝 KN-R 的降解率分别下降了 12.6% 和 14.6%，但依然有较强的降解效果。结果表明，BiOI 在光照 15 h 后仍有光催化活性，也直接验证了 BiOI 光催化剂在光照条件下可将表面吸附的染料降解，并且可将染液中的染料分子再次吸附到表面，以达到循环降解的目的。

2.3.3 *光催化反应机理的研究* 为了探究 BiOI 降解不同染料过程中起作用的活性氧物种，实验中对不同活性氧物种进行了捕捉实验[10]。用 5,5-二甲基-1-吡咯啉-氮-氯化物(DMPO)捕获活性氧物种，结合电子自旋共振检测法(ESR)可知，叔丁醇(*t*-BuOH)、草酸铵(AO)以及 1,4-对苯醌(BQ)可以高选择性的作为羟基自由基(·OH)、空穴(h^+)和超氧自由基($\cdot O_2^-$)的捕捉剂[11-12]。捕捉剂的分子量较小，在

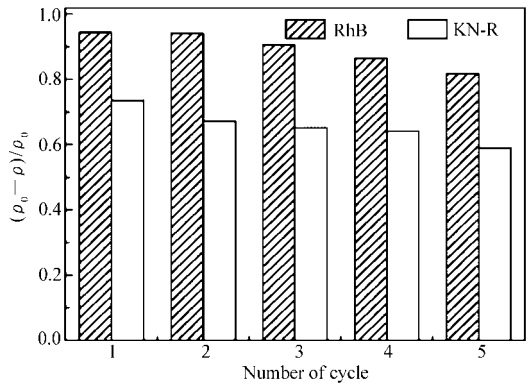


图 6　BiOI 对 RhB 和 KN-R 的光降解循环实验

Fig. 6　Recycling test of BiOI for RhB and KN-R degradation

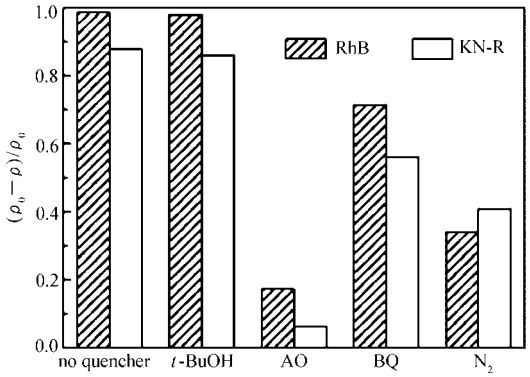


图 7　捕捉剂对 RhB 和 KN-R 的降解性的影响

Fig. 7　Effects of various scavengers on the photocatalytic degradation of RhB and KN-R

溶液中的扩散速率大于染料分子,而且捕捉剂与活性氧物种的反应数率也远大于染料分子的光催化降解速率,如叔丁醇与·OH 的反应速率常数可达到6×10^8 $(mol/L)^{-1}\cdot s^{-1}$。因此,加入捕捉剂抑制了活性氧物种与染料的反应,降低了光催化效率。为了验证 O_2在光催化过程中所起到的作用,在光照之前向密封反应体系中通氮气,去除掉溶液中的 O_2,并维持反应在 N_2气气氛中进行,结果表明 O_2的存在可以提高光催化反应效率。不同的捕捉剂加入到反应体系后,BiOI 对罗丹明 B 和活性蓝 KN-R 的降解效率的结果显示在图 7 中。加入叔丁醇后,罗丹明 B 和活性蓝 KN-R 的降解效率几乎不变,表明·OH 含量的减少对反应效率并没有影响。加入草酸铵和对苯醌后,光催化效率均有下降,表明对于不同种染料,在光催化反应过程起作用的活性氧物种均为 h^+和$\cdot O_2^-$,其中以 h^+为主。

本文合成的 BiOI 的带隙(E_g)为 1.8 eV,导带(E_{CB})和价带(E_{VB})能级分别为 +0.806 和 +2.61 eV。通常情况下,导带底位置比 $O_2/\cdot O_2^-$(−0.28 eV *vs*. NHE)的氧化还原电势负,电子才能将光催化剂表面吸附的 O_2还原成 O_2^-。虽然 BiOI 的导带位置比 $O_2/\cdot O_2^-$(−0.28 eV)的氧化还原电势正,但是在紫外-可见光照射下,导带位置可以被激发至更高的电势,从而可以将光催化剂表面吸附的 O_2还原成 O_2^-[13]。光催化降解过程中 O_2的存在,不仅可以与电子结合生成$\cdot O_2^-$,也极大地抑制了空穴和电子的复合,增强了光催化反应效率[14]。

3　结　论

通过溶剂热法成功合成了空心球状 BiOI,研究了其在不同的初始 pH 值下对罗丹明 B 和活性蓝 KN-R 的吸附和光催化降解性能。结果表明,BiOI 在 pH 值小于 4.0 时对罗丹明 B 有较强的吸附和降解率,在 pH 值为 10.0 时对活性蓝 KN-R 有较强的吸附和降解率。BiOI 对两种不同类型染料的吸附过程均符合假二级吸附动力学方程和 Langmuir 型吸附等温线,且染料分子在 BiOI 表面保持一种稳定的吸附与降解的动态平衡状态。在降解反应过程中,O_2的存在起着至关重要的作用。捕捉实验表明,h^+是参与染料分子降解反应的最主要的活性氧物种。

参　考　文　献

[1] Sun Y F, Cheng H, Gao S, *et al*. Freestanding Tin Disulfide Single-Layers Realizing Efficient Visible Light Water Splitting[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, **51**(35): 8727-8731.

[2] Pan J, Wu X, Wang L Z, *et al*. Synthesis of Anatase TiO_2 Rods with Dominant Reactive {010} Facets for the Photoreduction of CO_2 to CH_4 and Use in Dye-Sensitized Solar Cells[J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(29): 8361-8363.

[3] Habisreutinger S N, Schmidt-Mende L, Stolarczyk J K, *et al*. Photocatalytic Reduction of CO_2 on TiO_2 and Other Semiconductors[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, **52**(29): 7372-7408.

[4] Sheng M, Wang W Z, Zhang L. Preparation of BiOBr Lamellar Structure with High Photocatalytic Activity by CTAB as Br Source and Template[J]. *J Hazard Mater*, 2009, **167**(1/2/3): 803-809.

[5] WANG Weihua, YE Hongqi, QIN Tao, *et al*. Recent Progress of Bismuth-Containing Photocatalysts[J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2014, **33**(6): 1475-1485(in Chinese).
王伟华,叶红齐,覃涛,等. 含铋光催化材料的研究进展[J]. 化工进展, 2014, **33**(6): 1475-1485.
[6] Liu J Y, Li H P, Du N, *et al*. Synthesis, Characterization, and Visible-Light Photocatalytic Activity of BiOI Hierarchical Flowerlike Microspheres[J]. *RSC Adv*, 2014, **4**(42): 31393-31399.
[7] Hu J, Weng S X, Zheng Z Y, *et al*. Solvents Mediated-Synthesis of BiOI Photocatalysts with Tunable Morphologies and Their Visible-Light Driven Photocatalytic Performances in Removing of Arsenic from Water[J]. *J Hazard Mater*, 2014, **264**(2): 293-302.
[8] CAI Kuan, XIONG Shiwei, ZHANG Xinxin, *et al*. Adsorption Characteristics of Cationic Organic Dye RhB on Pyrite[J]. *Acta Petrol Miner*, 2014, **33**(2): 370-376(in Chinese).
蔡宽,熊世威,张欣欣,等. 天然黄铁矿对阳离子有机染料 RhB 吸附特性研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2014, **33**(2): 370-376.
[9] SHEN Jinquan, JIN Fujiang. A Study on the Hydrolysis Rate Model of Vinylsulfone Reactive Dye[J]. *J Fuzhou Univ*(Nat Sci), 2008, **36**(6): 897-900(in Chinese).
沈锦全,金福江. 乙烯砜型活性染料水解率模型的研究[J]. 福州大学学报(自然科学版), 2008, **36**(6): 897-900.
[10] YANG Hai, ZENG Jian, WEI Hongqing, *et al*. Comparative Study on Photocatalytic Degradation Kinetics of Substituted Phenylurea Herbicides in Aqueous Solution[J]. *Res Environ Sci*, 2015, **28**(11): 1774-1780(in Chinese).
阳海,曾健,魏宏庆,等. 取代脲类除草剂光催化降解动力学比较[J]. 环境科学研究, 2015, **28**(11): 1774-1780.
[11] Xia J X, Di J, Li H T, *et al*. Ionic Lquid-Induced Strategy for Carbon Quantum Dots/BiOI(X = Br, Cl) Hybrid Nanosheets with Superior Visible Light-Driven Photocatalysis[J]. *Appl Catal B*, 2016, **181**: 260-269.
[12] Wu S Z, Li K, Zhang W D. On the Heterostructured Photocatalysts $Ag_3VO_4/g\text{-}C_3N_4$ with Enhanced Visible Light PhotocatalyticActivity[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, **324**(1): 324-331.
[13] Cao J, Xu B Y, Luo B D, *et al*. Novel BiOI/BiOBr Heterojunction Photocatalysts with Enhanced Visible Light Photocatalytic Properties[J]. *Catal Commun*, 2011, **13**(1): 63-68.
[14] Pan M L, Zhang H J, Gao G D, *et al*. Facet-Dependent Catalytic Activity of Nanosheet-Assembled Bismuth Oxyiodide Microspheres in Degradation of Bisphenol A[J]. *Environ Sci Technol*, 2015, **49**(10): 6240-6248.

Preparation of Hollow Spherical Bismuth Oxyiodide and Its Adsorption and Photocatalytic Degradation of Dyes

FU Dawei, XIE Ruyi, ZHANG Linping*, XU Hong, ZHONG Yi, SUI Xiaofeng, MAO Zhiping*
(*Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai* 201620, *China*)

Abstract Hollow spherical bismuth oxyiodide(BiOI) was synthesized *via* the solvothermal method. The as-prepared BiOI was well characterized by X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM) and N_2 adsorption-desorption analysis. Two different types of dyes, such as cationic rhodamine B(RhB) and anionic reactive blue KN-R, were selected to evaluate the adsorption and photocatalytic activity of BiOI. The results show that the initial pH values have great effect on the adsorption and degradability of different types of dyes. The degradation efficiency of RhB and KN-R reaches 96.2% and 92.5%, respectively. The active species trap experiments reveal that h^+ is the dominant specie for the degradation of dyes.

Keywords bismuth oxyiodide; photocatalyst; adsorbent; adsorption mechanism; photocatalytic mechanism

Received 2016-08-16; Revised 2016-09-07; Accepted 2016-11-03

Supported by the National Key Technology R & D Program(No. 2014BAC13B02), the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, State Education Ministry(No. 13W10539)

Corresponding author: ZHANG Linping, associate professor; Tel: 021-67792308; Fax: 021-67792707; E-mail: zhang_lp@dhu.edu.cn; Research interests: synthesis and characterization of inorganic coordination polymers

Co-corresponding author: MAO Zhiping, professor; Tel: 021-6779272005; Fax: 021-67792707; E-mail: zhpmao@dhu.edu.cn; Research interests: functional finishing of textiles