

# Hydrothermal Synthesis and High Photocatalytic Activity of 3D BiOCl Hierarchical Nanostructures

Jun Ren, Linqing Miao, Feng Cao, Renxiu Tian, Gaowu Qin\*

Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang Liaoning  
Email: [qingw@atm.neu.edu.cn](mailto:qingw@atm.neu.edu.cn)

Received: May 6<sup>th</sup>, 2015; accepted: May 20<sup>th</sup>, 2015; published: May 26<sup>th</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## Abstract

Novel three-dimensional (3D) flowerlike BiOCl nanoarchitectures were synthesized via a facile solvothermal process only using  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  and KCl as precursors. The morphology of BiOCl nanoarchitecture is strongly dependent on the reaction conditions such as the ratio of  $\text{KCl}/\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , presence of organic solvent, and hydrothermal time. The products were characterized by XRD, SEM, TEM and nitrogen sorption. Furthermore, the photocatalytic activity experiment illustrated that as-synthesized flowerlike BiOCl nanoarchitectures exhibited an excellent photocatalytic activity for the degradation of RhB and MO dye aqueous solution. Interestingly, the degradation of RhB basic dyes is faster compared to that of MO acid dyes. That is due to the fact that the surface negative charges of BiOCl nanoflowers present good selectivity toward positive RhB dye organic groups because of the electrostatic attraction.

## Keywords

Semiconductor, BiOCl, Nanomaterials, Solvothermal Method, Photocatalysts

## 三维BiOCl花状纳米材料的合成及其光催化性能研究

任俊, 苗林青, 曹凤, 田仁秀, 秦高梧\*

\*通讯作者。

东北大学, 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳  
Email: [qingw@atm.neu.edu.cn](mailto:qingw@atm.neu.edu.cn)

收稿日期: 2015年5月6日; 录用日期: 2015年5月20日; 发布日期: 2015年5月26日

## 摘要

本实验研究以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{KCl}$ 为反应物, 采用简单溶剂热法合成了新颖的三维花状 $\text{BiOCl}$ 纳米分级结构。 $\text{BiOCl}$ 纳米分级结构的形貌强烈依赖于反应条件, 例如 $\text{KCl}/\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 比例、有机溶剂存在与否以及水热反应时间。运用X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和 $\text{N}_2$ 吸附脱附等表征手段对实验样品进行了表征。而且, 光催化活性测试实验表明所合成的花状 $\text{BiOCl}$ 纳米分级结构对罗丹明B(RhB)和甲基橙(MO)染料水溶液的降解表现出很高的活性。有趣的是, 样品对RhB碱性染料的降解比MO酸性染料更加迅速, 可能是由于 $\text{BiOCl}$ 纳米花状结构表面的负电荷因静电吸引作用而对呈正电性的RhB染料有机基团表现出很高的选择吸附性。

## 关键词

半导体,  $\text{BiOCl}$ , 纳米材料, 溶剂热合成, 光催化剂

## 1. 引言

近年来, 环境污染问题正愈发严峻, 其中有毒有机污染物导致的水和空气污染占很大比重。半导体光催化氧化技术作为一种新型、高效、绿色的污染物降解技术, 正处于广泛深入研究中[1]-[4]。目前研究主要集中在对原有光催化剂如 $\text{TiO}_2$ 等进行改性和新型光催化剂的开发, 在新型光催化剂的开发中 $\text{BiOCl}$ 作为一种有良好光催化活性的半导体光催化材料, 近年来受到研究者的高度关注, 例如: 华东理工大学刘红旗等人采用乙二醇溶剂热法合成了 $\text{BiOCl}$ 纳米片微球并重点研究了其形成、生长机理; Zhang K L等人利用 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 和浓盐酸采用水解的方法合成了具有微小平板状晶体形貌的 $\text{BiOCl}$ , 并研究了样品的电子结构与其光催化活性之间的关系, 测定样品的带隙宽度为3.46 eV, 电子结构计算结果表明Cl 3p和Bi 6p控制着最高已占轨道和最低未占轨道[5]-[7]。 $\text{BiOCl}$ 为间接带隙半导体, 带隙宽度在3.2~3.5 eV之间, 在紫外光下对甲基橙的降解活性优于 $\text{TiO}_2$ , 在可见光下染料敏化可实现对RhB的高效降解[8]-[10]。光催化剂的微观形貌对催化剂与目标降解物的吸附接触、光生电子空穴对的分离与复合有重要影响, 影响着光催化剂的光催化效率, 因而对于特殊形态的 $\text{BiOCl}$ 研究也成为 $\text{BiOCl}$ 光催化剂的研究热点。因纳米材料独特的物理和化学性质,  $\text{BiOCl}$ 纳米结构的研究成为进一步提高 $\text{BiOCl}$ 光催化效率的一个可能的方向[11]-[14]。

三维 $\text{BiOCl}$ 分级纳米片花状结构具有高的比表面积和稳定微观形貌, 可能给其光催化效率的提升带来有利影响。本实验研究主要通过调控溶剂热法合成 $\text{BiOCl}$ 过程中的溶剂种类、表面活性剂、药品用量等实验条件, 合成具有稳定的三维分级纳米片花状结构 $\text{BiOCl}$ , 在紫外光下对罗丹明B、甲基橙等染料进行光催化降解评价其光催化效率, 实验结果表明合成的三维 $\text{BiOCl}$ 分级纳米片花状结构在紫外光下对罗丹明B和甲基橙均能有效快速降解, 且材料稳定性较高。

## 2. 实验

实验中所有试剂均为分析纯, 使用前未经纯化处理。将0.5 mmol  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 、0.5 g PVP、1.5 mmol

KCl 均匀溶解在 20 mL 一缩二乙二醇(DEG)中后装入 20 mL 的聚四氟乙烯高压釜中,密封放入 180°C 通风干燥箱处理 12 h,离心分离后分别用蒸馏水、乙醇清洗沉淀三次,放入 60°C 烘箱中干燥后得到样品。

样品的晶型和相纯度用粉末 XRD 表征。测试是在 Smartlab X 射线衍射仪上进行,使用铜靶( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ )为辐射源,加速电压和发射电流分别为 40 kV 和 40 mA;样品的尺寸、形貌和结构通过场发射扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM, HRTEM)表征。TEM 和选区电子衍射(SAED)照片在日本电子株式会社(JEOL)电子显微镜上获得,加速电压为 200 kV。TEM 样品的制备是将所测样品分散至乙醇溶液中,然后滴于带有碳膜的铜网上,在室温下干燥。SEM 图谱在日本电子株式会社(JEOL)生产的型号为 JSM-7001F 上测得,工作电压 15 kV。电子能谱表征是在 Thermo ESCALAB 250 X 射线光电子能谱仪上进行,采用  $\text{Al K}\alpha$ ,  $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$  作为标准单色激发源;氮气吸附脱附等温曲线与孔径分布在 Micromeritics ASAP2020 上测得。

光催化性能测试:光催化测试是在常温常压下溶液中进行。以 RhB 为模型化合物,考察实验得到的 BiOCl 材料的光催化活性。在反应瓶中,将 40 mg BiOCl 光催化材料加入 100 mL 浓度为  $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  的罗丹明 B 溶液中,在黑暗无光照条件下磁力搅拌 30 min,使反应体系达到固液吸附平衡。随后开启反应光源(200 W 高压汞灯),在一定反应时间间隔,取 3 mL 反应溶液离心数分钟后,取其上清液,用紫外-可见分光光度计在波长 553 nm 处测定罗丹明 B 溶液的吸光度。根据朗伯-比尔定律,溶液的吸光度与溶液浓度成正比关系,通过吸光度替代浓度计算去除率,以此为罗丹明 B 溶液的去除率。计算公式:去除率 =  $(1 - C/C_0) \times 100\% = (1 - A/A_0) \times 100\%$ ,其中  $C_0$ 、 $C$  分别为光催化降解前后的浓度, $A_0$ 、 $A$  分别是降解前后的吸光度值。紫外吸收光谱在普析通用光谱仪(Perkin Elmer 公司生产的型号为 Lambda750S)上获得。同时在其他条件不变的情况下开展暗处无光照的空白对照实验和不加 BiOCl 的空白对照实验。此外,将 100 mL  $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  的罗丹明 B 水溶液分别换成  $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  的甲基橙水溶液,按上述实验步骤进行光催化性能测试实验。

### 3. 结果与讨论

图 1 为样品的 XRD 谱,BiOCl 所有的特征衍射峰都与标准卡片(JCPDS card No 06-0249)很好的对应,未发现其他晶相结构和杂质存在,说明合成了产物为高纯的单相 BiOCl,同时尖锐的衍射峰表明 BiOCl 的结晶程度较好。此外(001)和(102)面的峰相比标准卡片的峰更强,这可能是由于这种花状结构在对应方向强的取向生长所致。

产物的形貌和尺寸通过场发射扫描电子显微镜进行表征,其 FESEM 照片见图 2。从低倍数的 FESEM 图片中可以看出,产物为花状形貌,尺寸分布大约为 2~4  $\mu\text{m}$ 。这些花是由许多交叉的纳米片作为基本单元组成。其对应的 EDX 谱图(图 2(a)插图)表明样品中仅含有 Bi, O, Cl 三种元素,其它的杂质元素如 N 和 K 均没有观察到(图谱中 C,这是来自于样品基底)。在高倍数的 FESEM 图片(图 2(b))中,我们可以清晰地观察到这些纳米花材料的花瓣是由厚度大约为几十纳米的薄片有序自组装而成的,每个纳米片的厚度为 30 nm 左右,且具有良好的边界界面。此外,这些纳米花材料非常稳定,以至它们在长时间超声震荡后仍然能保持花状形貌不被破坏。

运用透射电子显微镜和高分辨电镜进一步研究了花状 BiOCl 纳米材料的形貌与结构。图 3(a)显示了单个组成单元的纳米片的 TEM 照片,从中我们可以看到组成纳米花的纳米片厚度非常薄。此外,BiOCl 纳米片边缘区域的 HRTEM 照片如图 3(d)所示,从图中我们可以看到清晰地晶格条纹,其中晶面间距  $d = 0.3 \text{ nm}$ ,对应于 BiOCl 的(102)晶面间距。进一步表明这些纳米片具有很好的结晶性。BiOCl 的六方晶相也可以从它的选区电子衍射(SAED)图谱中被确认。

氮气吸附-脱附曲线用于进一步研究样品的表面吸附特性。如图 4 所示,这种花状分级结构的样品

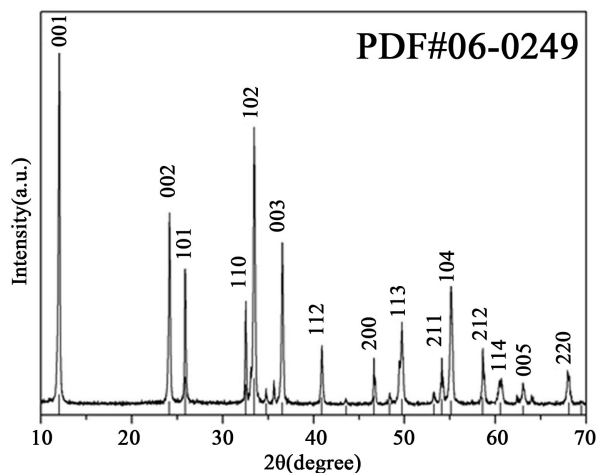


Figure 1. XRD pattern of the obtained BiOCl products

图 1. 所得 BiOCl 产物的 XRD 图

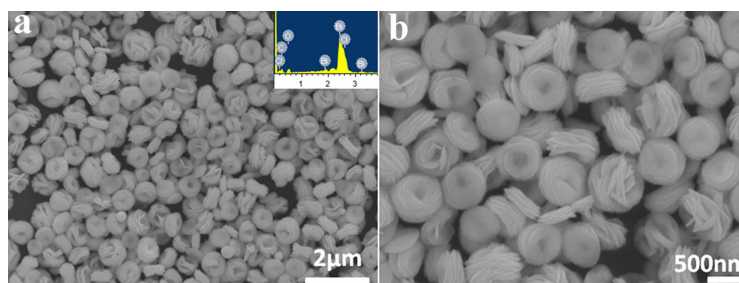


Figure 2. (a) Low magnification SEM image of BiOCl flowerlike microspheres. Inset: EDS pattern; (b) High magnification SEM image of BiOCl flowerlike microspheres

图 2. 所得 BiOCl 样品的低倍(a)及高倍(b)SEM 形貌图及电子能谱图

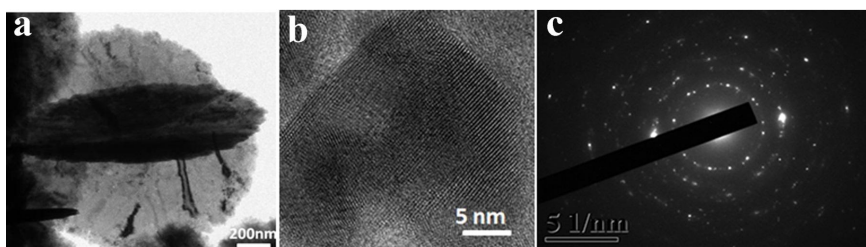


Figure 3. (a) Representative TEM image of the BiOCl flowerlike nanomaterials; (b) HRTEM image of the edge area of the nanoflowers; (c) The corresponding electron diffraction pattern

图 3. (a) BiOCl 纳米花的单一纳米片的透射电镜照片图; (b) 高分辨透射照片; (c) 对应的电子衍射图谱

呈现出 IV 型吸附 - 解吸等温线, 其滞后环处在  $0.5 P/P_0$  到  $1.0 P/P_0$  之间。这些微米花的 BJH 比表面积为  $33 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  这种具有高表面积的三维分级结构材料, 可能用于催化和污水处理方面。

我们进行了一系列实验以研究反应参数对产物形貌的影响。我们主要探讨了以下几种参数(如有机溶剂、添加剂、反应时间)的影响。首先, DEG 溶剂的添加在 BiOCl 纳米花的形成过程中起着至关重要的作用(图 5)。如图 5 所示, 如果不加 DEG, 只用  $\text{H}_2\text{O}$  作溶剂, 所得产物形貌是不规则的棒状形貌, 尺寸大约在  $20\sim 30 \mu\text{m}$  之间。综合以上分析, 我们可以确定有机溶剂 DEG 对纳米花的行程起着很重要的作用。



溶剂的物理化学性质可以影响反应溶解度、反应速率、反应物扩散等，这些都会影响到最终产物的形貌。DEG 是一种有较高沸点和较大粘度的络合试剂，被广泛应用于金属或金属氧化物纳米粒子的聚合反应中，可得到分散性较好的纳米晶。有文献报道，DEG 溶剂粘度较大，DEG 量的增多会导致粒子分散性较好，基本单元就会生长慢些，进而抑制 BiOCl 纳米粒子的各向异性生长，也可以避免新形成晶核的团聚问题。同时 DEG 具有比水更高的沸点(245℃)，使得在 180℃ 下保温处理时溶液的形状稳定、反应环境稳定，使样品在相对较低的温度下快速结晶[15]-[17]。

图 6 为不同 PVP 用量合成的 BiOCl 样品的 SEM 照片。不加 PVP 时形成密实微球，微孔很少，且粒径较大平均直径达到 2 μm；添加 1.5 g PVP 时，样品呈散乱的片状，没有组装成蓬松的微球。在许多无

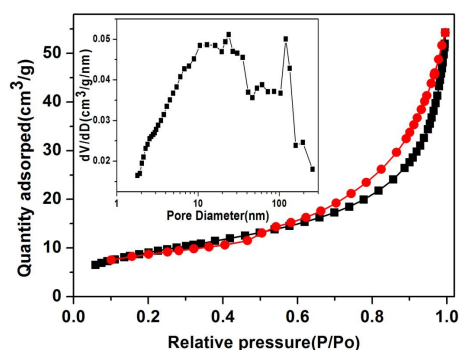


Figure 4. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm for the BiOCl nanoflowers. The inset shows BJH pore size distributions of the sample

图 4. BiOCl 粉末样品的 N<sub>2</sub> 吸附 - 脱附等温线和孔径分布曲线

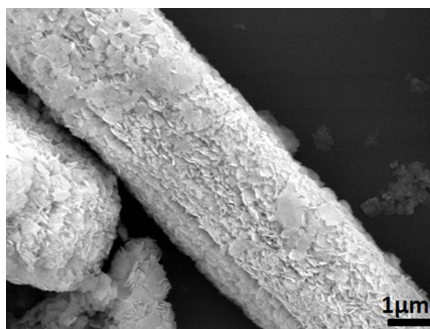


Figure 5. SEM images of samples prepared under similar conditions but with DEG replaced by H<sub>2</sub>O

图 5. 用 H<sub>2</sub>O 取代 DEG 作溶剂时合成的 BiOCl 样品的 SEM 图片

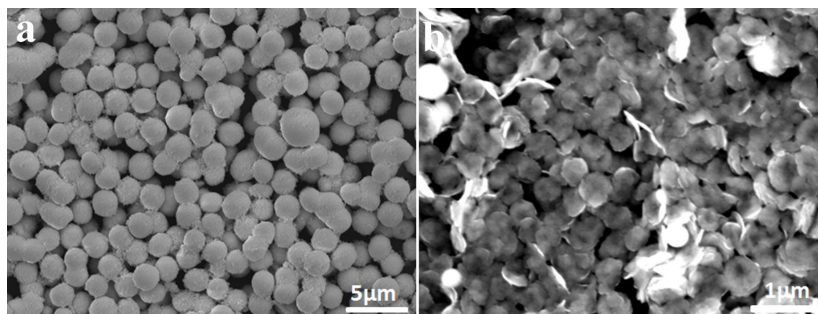


Figure 6. SEM images of the samples with different amounts of PVP keeping the other conditions unchanged: (a) 0 mmol, (b) 1.5 mmol

图 6. 不同 PVP 添加量对产物影响的扫描电镜结果分析:(a) 不加 PVP;(b) 加 1.5g PVP

机纳米材料的合成中，表面活性剂经常被选来用于改变材料某些晶面的性质。这些添加剂吸附到晶面上将会消除其不饱和键(dangling bond)而导致其表面能降低，从而也抑制了沿着这些晶面的生长，并最终体现在产物的形貌上。文献表明，PVP 的主要作用是作为空间稳定剂，防止样品团聚，使样品粒径变小。此外，如果溶液中的 PVP 单体浓度比溶液中存在的所有纳米晶体的溶解度，则样品的尺寸分布范围将减小，使样品形貌更加均匀[18] [19]。但当 PVP 量过大时，将影响次级纳米片组装成微孔丰富的花状微球结构，呈散乱的片状。

此外，KCl 量的多少对产物形貌也有很重要的影响。图 7(a)、图 7(b)分别为 0 mmol、2.5 mmol KCl 时合成的样品的 SEM 照片。从图中可看出，只有当 KCl 物质的量为 1.5 mmol 时才能生成形貌均匀的三维 BiOCl 纳米片花状结构。因此，反应物的浓度对分级结构形貌的形成起着重要作用。我们分析原因主要是由于强电解质盐 KCl 的加入，溶液中离子浓度会增加，离子间的相互作用也会增强，因此离子活度降低，进而容易获得分散性较好的纳米晶。

有机染料广泛用于纺织印染行业中的一些彩色产品，例如尼龙，羊毛，棉，丝，以及着色油，脂肪，蜡，油漆和塑料。很多染料刚排入水中本身是无毒的，但是他们很容易与废水中的重金属离子(像 Cr, Al and Cu)反应成毒性很大的复合物，从而污染水资源。罗丹明 B，甲基橙是两种典型的三苯甲烷类染料，罗丹明 B 是一种典型的碱性染料，甲基橙是一种典型的酸性染料。因为这些染料结构式中均含有一个或多个苯环，这些染料结构会非常稳定以至于用传统的化学或生物处理方法都不容易分解处理这些染料。在我们的光催化体系中，我们发现三维花状 BiOCl 纳米材料显示了很优异的光催化活性，对于光降解罗丹明 B 和甲基橙染料。我们做了空白试验，不加光催化剂，用紫外灯进行染料降解，以检测染料在紫外灯下的稳定性。实验结果显示，即使长时间紫外灯照射，染料基本没有发生变化。我们还做了另一个对比试验，即不用紫外灯照射，在黑暗环境中往染料溶液中加入 BiOCl 物质进行反应，结果显示，即使长时间反应，染料浓度也基本没有发生变化。因此，我们可以认为催化剂和紫外灯照射是进行有效光降解反应的必备条件。图 8(a)、图 8(b)分别为 BiOCl 样品对罗丹明 B、甲基橙染料的降解曲线。由降解曲线可知，在紫外光照射下，光照 30 min 时罗丹明 B 染料基本完全降解，光照 50 min 时甲基橙的降解率达到了 90%，结合暗处无光照、无催化剂的对照实验表明 BiOCl 样品对罗丹明 B、甲基橙都能迅速进行光催化降解。丁更新等研究者文献中报道的 TiO<sub>2</sub>/PSR 复合膜光催化材料对 14 mg/L ( $4.3 \times 10^{-5}$  mol/L)的甲基橙溶液 2 h 紫外光照射的降解率为 79.7%；刘晓霞等研究者文献中报道的 BiOCl 薄膜对 10 mg/L ( $3.0 \times 10^{-5}$  mol/L)的甲基橙溶液 150 min 紫外光照射的降解率为 97%，本实验制得的 BiOCl 样品光催化效率优于文献报道的 TiO<sub>2</sub> 复合膜、BiOCl [20] [21]。结果显示，我们所合成的 BiOCl 光催化剂对碱性染料溶液的光降解效率要快于酸性染料。

从经济成本角度考虑，催化剂能否循环利用，是关系到催化剂能否走向实际应用的又一关键性问题。

图 9、图 10 分别为 BiOCl 光催化降解循环 5 次后的 SEM 照片和 XRD 谱。由 SEM 照片和 XRD 谱分析

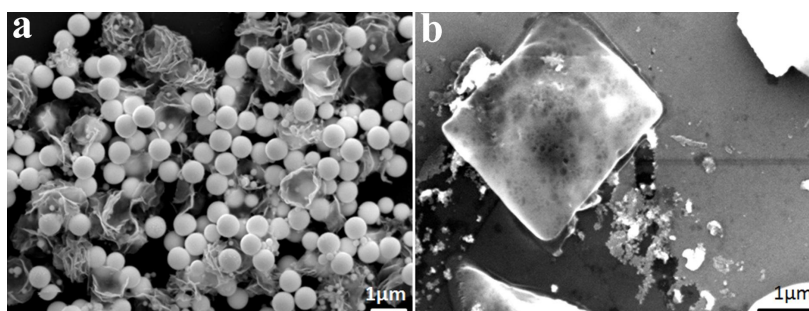


Figure 7. SEM images of the samples with different amounts of KCl keeping the other conditions unchanged: (a) 0 mmol, (b) 2.5 mmol

图 7. 不同 KCl 添加量对产物影响的扫描电镜结果分析：(a) 0 mmol, (b) 2.5 mmol

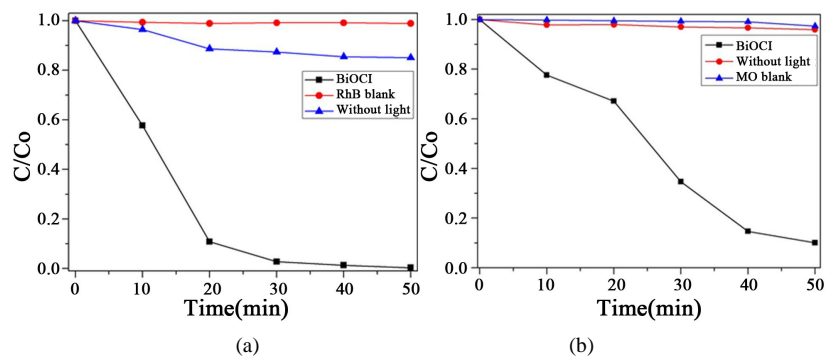


Figure 8. Degradation curve of BiOCl samples vs rhodamine B dyestuff; (b) Degradation curve of BiOCl samples vs methyl orange dyestuff

图 8. (a) BiOCl 样品对罗丹明 B 染料的降解曲线; (b) BiOCl 样品对甲基橙染料的降解曲线

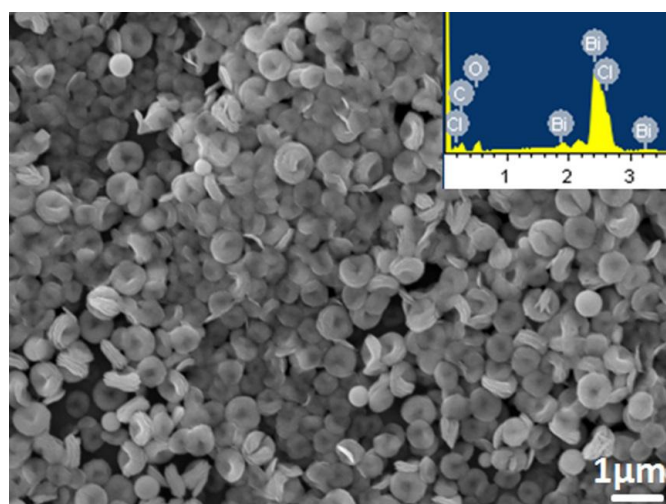


Figure 9. Typical FESEM image and EDX pattern (inset) of the BiOCl nanoflower photocatalysis after a 5-cycle reaction

图 9. BiOCl 光催化降解循环 5 次后的 SEM 照片

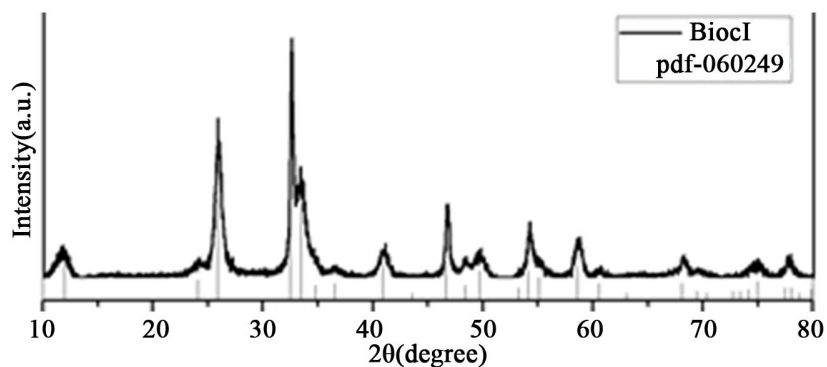


Figure 10. XRD pattern of the BiOCl nanoflower photocatalysis after a 5-cycle reaction

图 10. BiOCl 光催化降解循环 5 次后的 XRD 谱

可见，BiOCl 样品光催化降解循环 5 次后形貌和相组成未发生变化，表明 BiOCl 样品的光催化循环稳定性良好。因此可以说明该催化剂具有很好的重复利用性和稳定性。

## 4. 结论

采用溶剂热法合成了组织形貌均匀的三维 BiOCl 纳米片花状微球结构, 微球直径控制在 600 nm, 次级纳米片厚度控制在 30 nm, 样品的比表面积达到了  $33 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ; 通过改变溶剂、PVP 用量、KCl 用量等实验条件, 研究了这些因素对 BiOCl 样品合成的影响, 确定了稳定的合成条件。实验结果表明: 实验合成的三维 BiOCl 分级纳米片花状结构在紫外光下对罗丹明 B、甲基橙均能实现有效迅速降解, 且多次降解后催化剂的形貌和结构基本未发生变化, 循环稳定性良好。

## 基金项目

中央直属高校基本科研业务基金项目(N130410002)、东北大学第八批大学生创新项目(140057)。

## 参考文献 (References)

- [1] 余长林, 杨凯, 舒庆, Yu, J.C., 操芳芳, 李鑫 (2011)  $\text{WO}_3/\text{ZnO}$  复合光催化剂的制备及其光催化性能. *催化学报*, **4**, 555-565.
- [2] Tong, H., Ouyang, S.X., Bi, Y.P., Umezawa, N., Oshikiri, M. and Ye, J.H. (2012) Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges. *Advanced Materials*, **24**, 229-251.
- [3] Chen, C.C., Ma, W.H. and Zhao, J.C. (2010) Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation. *Chemical Society Reviews*, **39**, 4206-4219.
- [4] Chen, X.B., Li, C., Grätzel, M., Kostecki, R. and Mao, S.S. (2012) Nanomaterials for renewable energy production and storage. *Chemical Society Reviews*, **41**, 7909-7937.
- [5] Cao, S., Guo, C., Lv, Y., Guo, Y. and Liu, Q. (2009) A novel BiOCl film with flowerlike hierarchical structures and its optical properties. *Nanotechnology*, **20**, 275702.
- [6] Zhang, K.L., Liu, C.M., Huang, F.Q., Zheng, C. and Wang, W.D. (2006) Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, **68**, 125-129.
- [7] 刘红旗, 顾晓娜, 陈锋, 张金龙 (2011) BiOCl 纳米片微球的制备及其形成机理. *催化学报*, **1**, 129-134.
- [8] Cao, F., Wang, J.M., Tu, W.H., Lv, X., Li, S. and Qin, G.W. (2015) Uniform  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hierarchical nanoflowers: Solvothermal synthesis and photocatalytic properties. *Functional Materials Letters*, **8**, 1550021.
- [9] 朱蕾, 王其召, 袁坚, 上官文峰 (2009) Bi(Nb)OCl 光催化剂的制备及其可见光降解罗丹明 B 溶液的性能. *分子催化*, **4**, 362-365.
- [10] Gondal, M.A., Chang, X.F. and Yamani, Z.H. (2010) UV-light induced photocatalytic decolorization of Rhodamine 6G molecules over BiOCl from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, **165**, 250-257.
- [11] Zheng, Y.Z., Tao, X., Wang, L.X., Xu, H., Hou, Q., Zhou, W.L. and Chen, J.F. (2010) One-pot synthesis of uniform  $\text{TiO}_2$  nanorods and monodisperse  $\text{TiO}_2$ . *Chemistry of Materials*, **22**, 928-932.
- [12] Kang, T.S., Smith, A.P., Taylor, B.E. and Durstock, M.F. (2009) Fabrication of highly-ordered  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays and their use in dye-sensitized solar cells. *Nano Letters*, **9**, 601-606.
- [13] Ota, J.R. and Srivastava, S.K. (2007) Tartaric acid assisted growth of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  nanorods by a simple wet chemical method. *Crystal Growth & Design*, **7**, 343-347.
- [14] Deng, Z.T., Chen, D., Peng, B. and Tang, F.Q. (2008) From bulk metal Bi to two-dimensional well-crystallized BiOX (X = Cl, Br) micro- and nanostructures: Synthesis and characterization. *Crystal Growth & Design*, **8**, 2995-3003.
- [15] Sheldrick, W.S. and Wachhold, M. (1997) Solventothermal synthesis of solid-state chalcogenidometalates. *Angewandte Chemie International Edition*, **36**, 206-224.
- [16] Feldmann, C. and Metzmaier, C. (2001) Polyol mediated synthesis of nanoscale MS particles (M = Zn, Cd, Hg). *Journal of Materials Chemistry*, **11**, 2603-2606.
- [17] Xiong, Y.J., Washio, I., Chen, J.Y., Cai, H.G., Li, Z.Y. and Xia, Y.N. (2006) Poly(vinyl pyrrolidone): A dual functional reductant and stabilizer for the facile synthesis of noble metal nanoplates in aqueous solutions. *Langmuir*, **22**, 8563-8570.
- [18] Yang, H.G., Liu, G., Qiao, S.Z., Sun, C.H., Jin, Y.G., Smith, S.C., Zou, J., Cheng, H.M. and Lu, G.Q. (2009) Solvothermal synthesis and photoreactivity of anatase  $\text{TiO}_2$  nanosheets with dominant {001} facets. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 4078-4082.



- [19] Peng, X.G., Manna, L., Yang, W.D., Wickham, J., Scher, E., Kadavanich, A. and Alivisatos, A.P. (2000) Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature*, **404**, 59-61.
- [20] 丁更新, 周思敏, 刘健翔, 杨辉 (2010) 氧化钛/全氟磺酸树脂杂化薄膜的制备与光催化性能. *硅酸盐学报*, **1**, 74-77.
- [21] 刘晓霞, 樊彩梅, 王韵芳, 王雅文, 张小超, 梁镇海 (2012) 花球状 BiOCl 薄膜的低温制备及其光催化性能. *中国科学: 化学*, **8**, 1145-1151.