

一步法制备石墨烯复合花状钨酸铋光催化剂

郭 丹, 王 苹, 郑琪颖, 王 进

(武汉理工大学 化学化工与生命科学学院, 化学系, 武汉 430070)

摘 要: 采用一步水热法合成石墨烯复合花状钨酸铋高效可见光光催化剂。降解甲基橙的性能实验结果表明, 与单纯的 Bi_2WO_6 相比, 所有 $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$ 复合光催化剂表现出更高的光催化性能。其中, $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$ (0.5wt%) 具有最高的光催化活性, 其速率常数达到 $5.0 \times 10^{-2} / \text{min}$, 是纯 Bi_2WO_6 的 1.7 倍。增强光催化性能的原因归结为以下两方面的协同作用: 还原石墨烯在复合光催化剂中起到了电子快速传输作用; 石墨烯提供了有利于吸附有机污染物的大比表面积。本研究可以为设计与合成高性能石墨烯基光催化剂提供新的思路。

关 键 词: 钨酸铋; 石墨烯; 石墨烯复合钨酸铋光催化剂; 可见光光催化性能

中图分类号: O643 文献标识码: A

One-step Synthesis of Flower-like $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$ Composite Photocatalysts

GUO Dan, WANG Ping, ZHENG Qi-Ying, WANG Jin

(Department of Chemistry, Chemistry, Chemical Engineering and Life Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: A one-step hydrothermal method was developed for fabrication of flower-like $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$ composite photocatalysts with high-efficiency visible-light photocatalytic activity. Photocatalytic experimental results for the decolorization of methyl orange (MO) aqueous solution indicated that all the resulted $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$ photocatalysts exhibited a much higher photocatalytic performance than the pure Bi_2WO_6 , and the $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$ (0.5wt%) showed the highest photocatalytic activity with a $k = 5.0 \times 10^{-2} / \text{min}$, a value as 1.7 times as that of the pure Bi_2WO_6 . The enhanced performance can be attributed to the cooperation effect of rGO nanosheet which promoted the effective transfer of photogenerated electrons and provided large surface area for absorbing organic pollutants. This work may provide new insights into design and fabrication of high-performance graphene-based photocatalytic materials.

Key words: Bi_2WO_6 ; graphene; $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$ composite photocatalysts; visible-light photocatalytic activity

随着工业化进程加快, 人口数量急速增加, 环境污染问题日益凸显, 治理污染已迫在眉睫。光催化降解污染物的方法以其清洁、无污染、反应温度低且利用太阳能等优点而受到广泛关注^[1]。传统的 TiO_2 类光催化材料由于其化学性质稳定、受光照不易分解、来源广泛、价格低廉、对环境不产生污染

等优点而被广泛应用^[2]。但 TiO_2 带隙较宽, 只在紫外光区响应, 无法利用太阳光中可见光, 因此, 能利用可见光进行光催化的材料引起了研究者的关注^[3]。其中, 钨酸铋(Bi_2WO_6)的禁带宽度约为 2.7 eV, 在波长大于 420 nm 的太阳光可见光区域有很强的吸收。在可见光的照射下, 钨酸铋可以吸收光子能量

收稿日期: 2014-02-18; 收到修改稿日期: 2014-05-22

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划项目(20131049714002); 国家自然科学基金(61274129)

National Training Programs of Innovation and Entrepreneurship for Undergraduates (20131049714002); National Natural Science Foundation of China (61274129)

作者简介: 郭 丹(1993-), 女, 本科生. E-mail: guodanwhut@163.com

通讯作者: 王 苹, 教授. E-mail: wangping0904@whut.edu.cn

而激发产生光生电子和空穴,进而产生活性氧及羟基自由基等,具有很强的氧化和还原能力,能够使大部分有机污染物氧化或分解。尽管钨酸铋对光很稳定,但是其光生电子和空穴的寿命很短,极易重新复合,致使光催化剂的量子效率较低^[4-5]。因此,如何进一步提高钨酸铋的光催化性能成为需要解决的重要课题。

近年来,科研工作者们采用各种方法提高钨酸铋的光催化性能,如控制不同条件合成不同形貌(如中空球状和花状)的钨酸铋,以增大其比表面积和吸附染料的能力,从而提高其可见光性能^[6-7];利用助剂进行表面改性或复合的方法提高降解染料的性能^[8-9];在催化剂中掺杂非金属、金属离子,改变禁带宽度,有效地减小空穴-电子对简单复合的几率,提高催化剂的光催化效率^[10]。最近研究表明,还原石墨烯(rGO)具有较高的电子迁移率和大比表面积,能迅速转移光生电子,促进电子和空穴的分离,可以作为设计高效复合光催化剂的活性成分^[11-13]。

本研究采用不添加任何还原剂的纯水体系作为溶剂,一步水热法合成石墨烯复合花状钨酸铋光催化剂,分析了其结构、微观形貌、光谱特性等,测试了其在可见光下降解甲基橙的光催化性能,并与纯的钨酸铋进行对比。最后,分析了复合光催化剂的光催化机理。

1 实验方法

1.1 主要试剂

试剂 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 购于上海化学试剂公司。所有药品均为分析纯,所用水均为去离子水。氧化石墨烯(GO)溶液为本课题组制备,制备方法详见文献[14]。

1.2 样品制备

样品采用以文献[15]为基础进行改进的方法制备,具体步骤为: 0.17 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 68 mL 蒸馏水,磁力搅拌 30 min。边搅拌边加入一定量的石墨烯溶液,再向溶液中加入 0.047 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 这时有白色沉淀生成,继续搅拌 30 min。将上述溶液转移至 100 mL 水热釜,在 160℃ 反应 12 h。自然冷却后,将所得固体用去离子水洗涤 3 次,于 60℃ 烘干,得到 Bi_2WO_6 -rGO 复合光催化剂。样品编号为 Bi_2WO_6 -rGO (xwt%), 其中 X 为石墨烯所占质量百分比。为了对比,制备了氧化石墨烯溶液(简称 GO)及氧化石墨烯溶液直接 160℃ 水热还原得到的还原石墨烯样品(简称 rGO)。

1.3 光催化性能测试

光催化性能测试参考文献[14]的方法进行。在室温下,称取 0.1 g 待测样品置于干燥清洁的培养皿中(其直径为 5 cm),加入 10 mL 浓度为 20 mg/L 甲基橙溶液。在黑暗中放置约 1 h,使之达到吸附平衡。然后置于可见光源为装有滤光片(滤去波长小于 400 nm 的紫外光)的氙灯下照射,平均光强为 40 mW/cm²。每照射 3 min 后,取上清液在波长 460 nm 下测定吸光度(722N 型可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司)。由于甲基橙水溶液在较低浓度下的光催化降解反应属于准一级反应,反应物浓度(c)和反应时间(t)之间满足关系 $\ln c_0/c_t = kt$, 其中 c_0 和 c_t 分别是初始浓度和反应到 t 时刻时的浓度, k 为速率常数。因此,可用降解甲基橙的速率常数 k 来评价光催化性能。

1.4 样品表征

采用日本 Rigaku 公司生产的 D/Max-RB 型 X 射线粉末衍射仪进行样品相组成的分析;利用 USA-FEI 的 JEM-2100F 型场发射扫描电镜对样品形貌进行分析。利用日本 Shimadzu 公司生产的型号为 UV-2550 的紫外-可见分光光度计测定紫外-可见漫反射光谱,测试标样为 BaSO_4 。采用美国 Thermo Nicolet 公司生产的 Nexus 傅里叶变换红外光谱仪和英国 Renishaw 公司的 INVIA 拉曼光谱仪分别测定样品的红外光谱和拉曼光谱。采用日本 Hitachi 公司生产的 F-7000 型荧光光谱仪测定样品的荧光光谱,激发波长为 280 nm。

2 结果与讨论

2.1 Bi_2WO_6 -rGO 复合光催化剂的合成原理

图 1A 是 Bi_2WO_6 -rGO 复合光催化剂的合成示意图。由于 GO 含有很多含氧官能团,如 -OH、C-O、C-O-C 和 -COOH,所以它可以很好地分散于水中,形成均匀而且稳定的溶液。当向 Bi_2WO_6 溶液中加入 GO 溶液后,由于 GO 带负电^[16],可以吸附溶液中的 Bi^{3+} ,形成 Bi^{3+} -GO。当加入 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 后, Bi^{3+} -GO 与溶液中的 WO_6^{6-} 原位生成 Bi_2WO_6 -GO。经水热过程 GO 还原成 rGO, Bi_2WO_6 -GO 转变为 Bi_2WO_6 -rGO。同时,在水热过程中,由于温度和压力的作用, Bi_2WO_6 片状结构自组装成为花状^[15],最终得到了花状 Bi_2WO_6 -rGO 复合光催化剂。

图 1B 是与图 1(A)合成图对应的实验过程图片。从图 1(B1)可以看出 GO 稀溶液呈浅黄色;当 Bi_2WO_6 与 GO 混合后,由于 Bi_2WO_6 水溶液是无色

的, 所以混合溶液呈很浅的黄色; 当加入 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 后, 原位形成白色 Bi_2WO_6 沉淀而使 Bi_2WO_6 -GO 呈现近白色悬浮液(图 1(B2))。图 1(B3) 是放置 5 min 后的照片, 颗粒沉到容器底部, 上面是无色透明的清液, 而不是呈现石墨烯溶液的浅黄色, 表明石墨烯与 Bi_2WO_6 颗粒已经结合, 并共同沉到容器底部; 图 1(B6)和图 1(B7)是水热处理后 Bi_2WO_6 与石墨烯复合材料及沉降 5 min 的照片, 对比图 1(B4)和图 1(B5)可以看出石墨烯在水热前后由棕黄色变成黑色, 说明氧化石墨烯被还原^[14]。同时, 得到的 Bi_2WO_6 -rGO 放置 5 min 后颗粒上面仍然是无色透明的清液, 而不是呈现还原石墨烯溶液的黑色, 说明在水热后石墨烯仍然保持与 Bi_2WO_6 的结合。通过简单的一步水热处理, 可以获得 Bi_2WO_6 和 rGO 的复合材料, 说明在一定的水热条件下可以将 GO 还原为 rGO, 同时, Bi_2WO_6 和 rGO 结合生成稳定的复合物。



图 1 Bi_2WO_6 -rGO 合成示意图(A)和样品照片(B)

Fig. 1 Graphical illustration for the synthesis of Bi_2WO_6 -rGO nanocomposite (A) and photographs of various samples(B)

(1) GO solution; (2,3) Bi_2WO_6 -GO suspension before (2) and after (3) aging for 5 min; (4,5) Bi_2WO_6 suspension before (4) and after (5) aging for 5 min; (6,7) Bi_2WO_6 -rGO suspension before (6) and after (7) aging for 5 min

2.2 样品的结构和形貌分析

图 2 是制备样品的 XRD 图谱, 图 2a 和 2b 分别为 GO 和 rGO 的 XRD 图谱。很明显, 水热处理后 GO(图 2a)的 $2\theta=11.0^\circ$ ^[17]特征峰消失, 而在 rGO(图 2b)中 24° 和 43° 附近出现两个宽峰, 是 rGO (002)和 (100)晶面的特征峰^[17], 说明一步水热法可以成功还原 GO。图 2c 是 Bi_2WO_6 的 XRD 图谱, 所有衍射峰与标准 Bi_2WO_6 的图谱(PDF 73-1126)吻合, 可以确定合成的产物为 Bi_2WO_6 。图 2d 为一步水热法合成 Bi_2WO_6 -rGO 的 XRD 图谱, 具有与 Bi_2WO_6 相同的特征峰, 说明石墨烯复合后并不影响 Bi_2WO_6 的晶相和晶化程度; 并且, 在图中没有发现单独属于还原石墨烯的特征衍射峰, 可能是由于石墨烯在复合物中含量有限所致。

图 3 是 GO、 Bi_2WO_6 和 Bi_2WO_6 -rGO 的场发射扫描电镜照片。从图 3(a)可以看出 GO 为有皱褶的而且非常薄的片状结构。图 3(b)和 3(c)中水热合成的

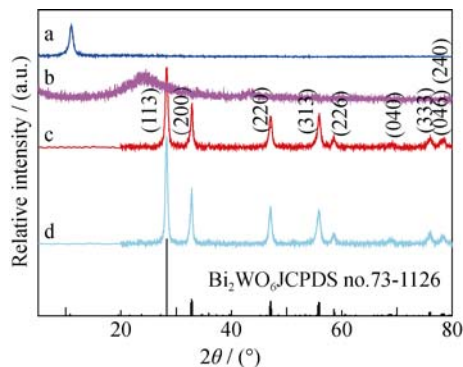


图 2 不同样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of different samples

(a) GO; (d) rGO; (c) Bi_2WO_6 ; (d) Bi_2WO_6 -rGO (0.5wt%)

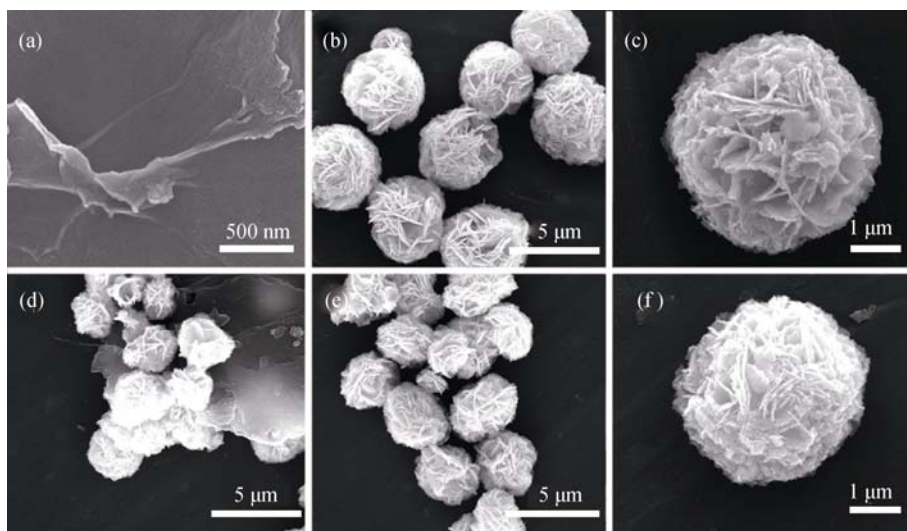


图 3 不同样品的场发射扫描电镜照片

Fig. 3 FESEM images of different samples

(a) GO; (b,c) Bi_2WO_6 ; (d,e,f) Bi_2WO_6 -rGO (0.5wt%)

Bi_2WO_6 呈片状组装而成的花球状颗粒, 单个花球直径大小在 $3\ \mu\text{m}$ 左右。当加入石墨烯后, 从图 3(d~f) 可以看到花球状 Bi_2WO_6 的粒径略有减小, 而且从图 3(d) 可以看出在水热后石墨烯还保持着薄的层状结构, 并且在其表面分布很多 Bi_2WO_6 颗粒, 表明 Bi_2WO_6 和石墨烯之间成功复合。

2.3 样品的红外光谱、拉曼光谱和紫外光谱

图 4 是 GO、rGO、 Bi_2WO_6 和 Bi_2WO_6 -rGO 的红外光谱图。GO(图 4a) 由于具有许多含氧官能团而显示出很强的吸收峰, 如水的 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰 ($3410\ \text{cm}^{-1}$ 处)、羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰 ($1734\ \text{cm}^{-1}$ 处)、水的 $-\text{OH}$ 的弯曲振动峰和 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰 ($1629\ \text{cm}^{-1}$ 处)、 $\text{C}-\text{OH}$ 弯曲振动峰 ($1410\ \text{cm}^{-1}$ 处)、环氧伸缩振动峰 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ ($1227\ \text{cm}^{-1}$ 处) 和羧酸上的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰 ($1020\ \text{cm}^{-1}$ 处)^[18-19]。与 GO 相比, rGO(图 4b) 中 $-\text{OH}$ 峰、 $\text{C}=\text{O}$ 峰、 $\text{C}-\text{O}$ 峰和 $800\text{--}1500\ \text{cm}^{-1}$ 峰区的强度都明显下降, 说明水热过程使 GO 成功脱氧而被还原为 rGO^[14]。 Bi_2WO_6 (图 4c) 的红外光谱图中除了显示有水中 $-\text{OH}$ 的伸缩和弯曲振动外, 还在低波数区 ($730\ \text{cm}^{-1}$ 以下) 有 Bi_2WO_6 的 $\text{O}-\text{W}-\text{O}$ 键^[18]。 Bi_2WO_6 -rGO(图 4d) 中含氧官能团的情况与 rGO 的类似。上述研究结果证实了复合光催化剂中的 GO 可以通过水热处理成功还原为 rGO。

图 5 拉曼光谱可以提供 Bi_2WO_6 -rGO 和石墨烯的结构信息。图 5a 和 5b 显示, 在 1347 和 $1590\ \text{cm}^{-1}$ 处发现 GO 和 rGO 的 D 峰和 G 峰^[14]。从图 5c Bi_2WO_6 的拉曼曲线上完全看不到 D 峰与 G 峰, 而从图 5d 及插图可以看出 Bi_2WO_6 -rGO 复合材料有明显的 D 峰和 G 峰, 因此, 拉曼光谱中 D 峰与 G 峰的存在为石墨烯成功与 Bi_2WO_6 复合提供了明确的证据。而且 Bi_2WO_6 (图 5c) 结构中拉曼峰在 $144\ \text{cm}^{-1}$ (E_g)、 $395\ \text{cm}^{-1}$ (B_{1g})、 $516\ \text{cm}^{-1}$ (A_{1g}) 和 $639\ \text{cm}^{-1}$ (E_g) 显示出很强的特

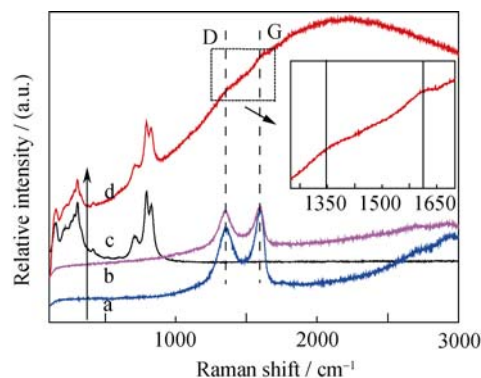


图 5 不同样品的拉曼光谱图

Fig. 5 Raman spectra of different samples
(a) GO; (b) rGO; (c) Bi_2WO_6 ; (d) Bi_2WO_6 -rGO (0.5wt%)

征峰^[20-21]。而当 Bi_2WO_6 和石墨烯复合后(图 5d), 这些特征峰略有减弱, 可能是因为少量石墨烯在 Bi_2WO_6 表面掩盖了 Bi_2WO_6 部分拉曼信息而造成的。

图 6a 为 Bi_2WO_6 的 UV-Vis 图谱, 样品的吸收边在 $440\ \text{nm}$ 左右, 样品呈白色粉末状(见插图 a)。图 4b 为经石墨烯复合后的 Bi_2WO_6 -rGO UV-Vis 图谱, 吸收边与 Bi_2WO_6 接近, 但在可见光范围 $440\text{--}550\ \text{nm}$ 有少量的吸收^[22], 颜色也变为浅灰色(见插图 b), 说明石墨烯含量很低时, 也能对样品的吸收光谱产生一定的影响。根据图 6 样品紫外漫反射的曲线, 可以计算出 Bi_2WO_6 禁带为 $2.78\ \text{eV}$, 与已知的禁带宽度相近(文献报道为 $2.75\ \text{eV}$ ^[10])。

2.4 光催化性能及光催化机理

图 7 是样品在可见光下对甲基橙的降解速率常数柱形图。从图中可以看出, 石墨烯的含量对 Bi_2WO_6 的光催化性能有显著的影响。当复合少量的石墨烯后, Bi_2WO_6 -rGO(0.1wt%)(图 7b) 的光催化性能比纯的 Bi_2WO_6 (图 7a) 明显增强, 速率常数为 $4.1 \times 10^{-2}/\text{min}$ 。当石墨烯的含量增加到 0.5wt%(图 7c) 时, 速率常数为 $5.0 \times 10^{-2}/\text{min}$, 是 Bi_2WO_6 ($3.0 \times 10^{-2}/\text{min}$) 的 1.7 倍。

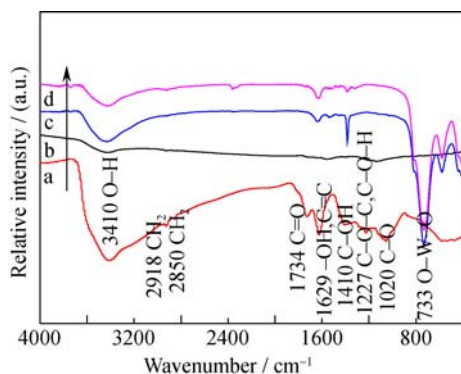


图 4 不同样品的红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of different samples
(a) GO; (b) rGO; (c) Bi_2WO_6 ; (d) Bi_2WO_6 -rGO (0.5wt%)

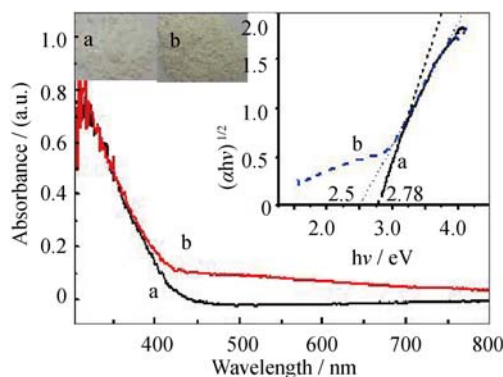


图 6 不同样品的紫外漫反射光谱

Fig. 6 UV-Vis diffuse reflectance spectra of different samples
(a) Bi_2WO_6 ; (b) Bi_2WO_6 -rGO(0.5wt%)

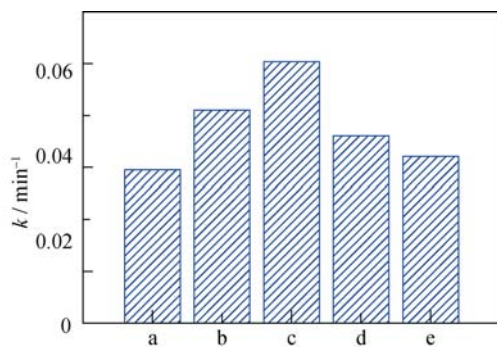


图 7 催化剂降解甲基橙的速率常数

Fig. 7 Rate constant (k) of the MO decomposition by various photocatalysts

(a) Bi_2WO_6 ; (b) $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$ (0.1wt%); (c) $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$ (0.5wt%); (d) $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$ (1wt%); (e) $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$ (5wt%)

当石墨烯的含量进一步增加到 1wt%(图 7d)和 5wt%(图 7e)时, 虽然速率常数比 0.5wt%的略有下降, 但仍然比纯的 Bi_2WO_6 速率常数高。由此可知, 当用石墨烯进行复合后, 所得的 $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$ 的光催化性能得到明显的提高, 其中石墨烯的含量为 0.5wt%的 $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$ 降解速率最高。

为了验证光催化剂的性能稳定性, 测试了 $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$ (0.5wt%)样品的 4 次循环性能 (图 8)。样品在第 2 次性能测试时表现出与第 1 次相差不多的降解性能; 循环到第 3 和第 4 次测试时, 性能稍有下降。这是由于经过多次循环、多次洗涤、多次离心造成光催化剂的量有损失(原始的光催化剂质量只有 0.1 g)。但总体性能仍然比纯的 Bi_2WO_6 性能高 50% 左右, 说明 $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$ (0.5wt%)的性能是比较稳定的。

$\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$ 复合光催化性能增强的原理(图 9)为: 首先, 石墨烯由于具有大的比表面积而具有优异的吸附性能, 从而增加了催化剂表面附近有机物的浓度^[14]。甲基橙分子从溶液转移到催化剂表面而

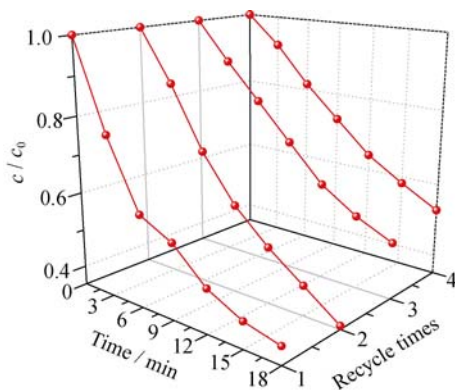
图 8 $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$ (0.5wt%)降解甲基橙循环性能图

Fig. 8 Cycling performance of $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$ (0.5wt%) for the degradation of MO

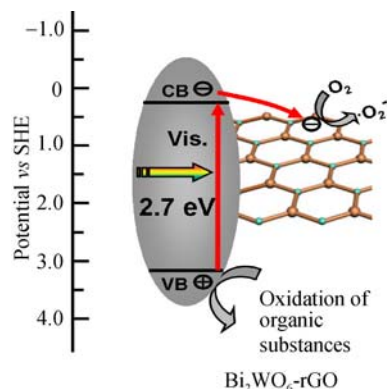
图 9 $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$ 光催化机理示意图

Fig. 9 Schematic diagram for illuminating the photocatalytic mechanism of $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$

且可以与石墨烯共轭连接。因此, 与纯的 Bi_2WO_6 相比, $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$ 复合材料对甲基橙有更高的吸附率; 其次, Bi_2WO_6 在可见光激发后, 产生电子-空穴对。与石墨烯复合后, Bi_2WO_6 导带上的电子会传递到石墨烯上, 而石墨烯能够快速将电子转移, 有效地减少了电子和空穴的复合, 提高了复合材料的可见光光催化性能。

为证明石墨烯在复合光催化剂中能够起到电子快速转移作用, 测定了 Bi_2WO_6 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$ (0.5wt%)样品的荧光光谱(图 10)。根据光谱可以看出相比于 Bi_2WO_6 (图 10a), 石墨烯复合后的 $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$ (0.5wt%)样品(图 10b)的荧光强度有所下降, 说明正是由于石墨烯在复合物中起到了快速传输电子的作用, 有效地减少了电子和空穴的复合, 从而导致荧光强度的下降。

3 结论

采用一步绿色水热法成功制备了高效的花状 $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$ 复合光催化剂。随着石墨烯含量在 0.1wt%~0.5wt% 范围时, 降解甲基橙的光催化性能逐渐增强。

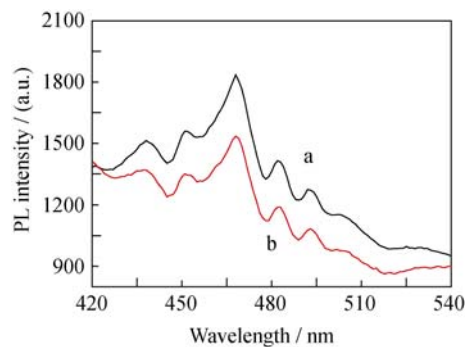


图 10 不同样品的荧光光谱图

Fig. 10 Photoluminescence (PL) spectra of different samples (a) Bi_2WO_6 and (b) $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$ (0.5wt%)

$\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$ (0.5wt%)样品表现出最高的光催化活性, 速率常数达到 $5.0 \times 10^{-2}/\text{min}$, 是纯 Bi_2WO_6 ($3.0 \times 10^{-2}/\text{min}$) 的 1.7 倍。当石墨烯的含量进一步增加时, 性能略有下降, 但仍然比纯的 Bi_2WO_6 速率常数高。荧光光谱证明还原石墨烯在复合半导体材料中起到快速传输电子的作用, 有利于光生电子和空穴的分离, 有效地提高了可见光光催化性能。

参考文献:

- [1] OHKO Y, ANDO I, NIWA C. Degradation of bisphenol A in water by TiO_2 photocatalyst. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**: 2365–2368.
- [2] WANG G, WANG H, LING Y. Hydrogen-treated TiO_2 nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting. *Nano Letters*, 2011, **11**: 3026–3033.
- [3] GE L, HAN C, XIAO X, *et al.* *In situ* synthesis of cobalt-phosphate (Co-Pi) modified $\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalysts with enhanced photocatalytic activities. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **142-143**: 414–422.
- [4] HE J, WANG W, LONG F, *et al.* Hydrothermal synthesis of hierarchical rose-like Bi_2WO_6 microspheres with high photocatalytic activities under visible-light irradiation. *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*, 2012, **177** (12): 967–974.
- [5] GUI M S, WANG P F, YUAN D, *et al.* Synthesis and visible-light photocatalytic activity of $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite photocatalysts. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, **29**(10): 2057–2064.
- [6] HU S P, XU C Y, ZHEN L. Solvothermal synthesis of Bi_2WO_6 hollow structures with excellent visible-light photocatalytic properties. *Materials Letters*, 2013, **95**: 117–120.
- [7] WANG X, CHANG L, WANG J, *et al.* Surfactant-free hydrothermal synthesis of flower-like Bi_2WO_6 with enhanced solar-light-induced photocatalytic performance. *Micro & Nano Letters*, 2012, **7**: 1129–1132.
- [8] WANG C, ZHU L, CHANG C, *et al.* Preparation of magnetic composite photocatalyst $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ by two-step hydrothermal method and its photocatalytic degradation of bisphenol A. *Catalysis Communications*, 2013, **37**: 92–95.
- [9] ZHOU Y, ZHANG Q, LIN Y, *et al.* One-step hydrothermal synthesis of hierarchical $\text{Ag/Bi}_2\text{WO}_6$ composites: *in situ* growth monitoring and photocatalytic activity studies. *Science China-Chemistry*, 2013, **56**(4): 435–442.
- [10] LAI K, ZHU Y, LU J, *et al.* N- and Mo-doping Bi_2WO_6 in photocatalytic water splitting. *Computational Materials Science*, 2013, **67**: 88–92.
- [11] SINGH V, JOUNG D, ZHAI L. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*, 2011, **56**: 1178–1271.
- [12] XIANG Q, YU J, JARONIEC M. Graphene-based semiconductor photocatalysts. *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**: 782–797.
- [13] YU M, LIU P R, SUN Y J, *et al.* Fabrication and characterization of graphene-Ag nano particles composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(1): 89–94.
- [14] WANG P, WANG J, WANG X, *et al.* One-step synthesis of easy-recycling $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ nanocomposite photocatalysts with enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **132-133**: 452–459.
- [15] ZHANG G Y, FENG Y, WU Q S, *et al.* Facile fabrication of flower-shaped Bi_2WO_6 superstructures and visible-light-driven photocatalytic performance. *Materials Research Bulletin*, 2012, **47** (8): 1919–1924.
- [16] LEE J S, YOU K H, PARK C B. Highly photoactive, low bandgap TiO_2 nanoparticles wrapped by graphene. *Advanced Materials*, 2012, **24**: 1084–1088.
- [17] PERERA S D, MARIANO R G, VU K. Hydrothermal synthesis of graphene- TiO_2 nanotube composites with enhanced photocatalytic activity. *Acs Catalysis*, 2012, **2**: 949–956.
- [18] LI Q, GUO B, YU J. Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production of CdS -cluster-decorated graphene nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**: 10878–10884.
- [19] SHEN J, LL T, LONG Y. One-step solid state preparation of reduced graphene oxide. *Carbon*, 2012, **50**: 2134–2140.
- [20] FU Y, CHANG C, CHEN P, *et al.* Enhanced photocatalytic performance of boron doped Bi_2WO_6 nanosheets under simulated solar light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **254-255**: 185–192.
- [21] MA H, SHEN J, SHI M, *et al.* Significant enhanced performance for Rhodamine B, phenol and Cr(VI) removal by Bi_2WO_6 nanocomposites via reduced graphene oxide modification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **121-122**: 198–205.
- [22] XU J, AO Y, CHEN M. A simple method for the preparation of Bi_2WO_6 -reduced graphene oxide with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. *Materials Letters*, 2013, **92**: 126–128.