

一步法直接合成 rGO/Bi₂O₂CO₃ 及其光催化性能研究

张国英, 沈星杞, 杨立民, 魏雪敏, 张 欣

(天津师范大学 化学学院, 天津市功能分子结构与性能重点实验室, 无机-有机杂化功能材料化学省部共建教育部重点实验室, 天津 300387)

摘 要: 采用简单易行的一锅水热法, 制备了还原氧化石墨烯(RGO)复合的 Bi₂O₂CO₃ 光催化剂。通过 XRD、N₂ 吸附、XPS、SEM 和 TEM 等测试手段对光催化剂进行表征。结果表明: 石墨烯与 Bi₂O₂CO₃ 纳米片形成了有效复合。在设计吸附饱和和排除 RGO 物理吸附的影响下, 发现复合光催化剂的性能明显提高, 其中 RGO 复合量为 6.0wt% 时活性最佳, 其光催化降解 RhB 的速率是 Bi₂O₂CO₃ 的 3.02 倍, 并具有良好的循环稳定性。光电谱学分析表明复合 RGO 有效抑制了光生电子-空穴对的复合, 且拓宽和增强了催化剂的可见光吸收。机理分析表明: RGO/Bi₂O₂CO₃ 中 O₂ 可多位点捕获光生电子, 从而产生更多活性物种 O₂⁻, 实现对污染物的快速有效降解。

关 键 词: 石墨烯; Bi₂O₂CO₃; 光催化; 活性物种

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

RGO/Bi₂O₂CO₃: One-step Synthesis and Photocatalytic Property

ZHANG Guo-Ying, SHEN Xing-Qi, YANG Li-Ming, WEI Xue-Min, ZHANG Xin

(College of Chemistry, Tianjin Normal University, Tianjin Key Laboratory of Structure and Performance for Functional Molecules, Key Laboratory of Inorganic-Organic Hybrid Functional Material Chemistry, Ministry of Education, Tianjin 300387, China)

Abstract: RGO/Bi₂O₂CO₃ photocatalyst was prepared by one-pot hydrothermal method. The samples were characterized by XRD, N₂ adsorption, XPS, SEM, and TEM. The results indicate that Bi₂O₂CO₃ are effectively composited by the reduced graphene oxide (RGO). The photocatalytic property of RGO/Bi₂O₂CO₃ composite is obviously improved after exclusion of physical adsorption from graphene. Specifically, the sample composited by 6.0wt% RGO shows the best photocatalytic activity with a rate constant as fast as 3.02-folds of Bi₂O₂CO₃ for degradation of RhB. Photoelectrochemical analysis indicate that the introduction of RGO effectively inhibits the recombination of photogenerated e⁻/h⁺ pairs and broadens the visible light absorption of Bi₂O₂CO₃. Mechanism exploration shows that more active species O₂⁻ is produced due to the multi-site electron capture of O₂ in the composite.

Key words: graphene; Bi₂O₂CO₃; photocatalysis; active species

近年来, 异质光催化降解以其深度氧化、温和操作等特点, 已经成为治理水污染的重要方法^[1-2]。铋系半导体因其独特的层状结构和优异的光催化性能已经引起广泛关注, 如 BiVO₄^[3]、Bi₂WO₆^[4]、

Bi₂MoO₆^[5]、BiOX^[6]等。作为铋系化合物家族的一员, Bi₂O₂CO₃(BOC)近年来也表现出良好的光催化应用前景^[7]。然而 BOC 作为紫外光响应型光催化剂, 对太阳光的利用率不理想, 而且单体系 BOC 多存

收稿日期: 2017-01-19; 收到修改稿日期: 2017-03-17

基金项目: 国家自然科学基金(21303122); 天津市高等学校创新团队培养计划(TD12-5038)

National Natural Science Foundation of China (21303122); Program for Innovative Research Team in University of Tianjin (TD12-5038)

作者简介: 张国英(1977-), 博士, 副教授. E-mail: hxxyzgy@mail.tjnu.edu.cn

通讯作者: 张 欣, 教授. E-mail: hxxyzx@mail.tjnu.edu.cn

在光生载流子复合率较高的问题^[8], 量子效率偏低, 需要进一步提高其光催化活性。

石墨烯作为一种新型的二维结构碳材料, 具有零带隙能、大比表面积以及高电子迁移率等多种优良特性^[9]。自从 2004 年石墨烯被发现以来, 它与不同半导体复合制备的高效光催化剂就备受关注^[10]。石墨烯具有典型的共轭大 π 键结构, 能够促进光生电子转移, 降低半导体中光生载流子的复合几率。Yu 等^[11]通过两步水热法合成了石墨烯/BOC 复合催化剂, 对降解 RhB 染料表现出显著提高的光催化活性。Zhang 等^[12]则通过修饰 BOC, 合成了 RGO 包裹 BOC 的核壳结构, 并研究了其降解药物酰胺咪嗪的优异活性。Ao 等^[13]还报道了石墨烯和 TiO_2 共修饰的 BOC 花状多异质结。但上述制备均通过两步法完成, 而且 BOC 的合成需要高温长时间, 或使用柠檬酸钠、尿素及 PVP 模板剂等。为了实现环境友好及较高的能源利用率, 有必要探索简便绿色的方法合成 RGO/BOC。此外, 该类材料体系的性能研究中并未排除石墨烯吸附对降解液浓度的影响, 而降解液浓度对光催化降解有明显影响^[14], 因而所进行的性能评价缺乏科学性和精准性。

本工作通过一步水热法制备了 RGO/BOC 复合光催化剂, 详细表征了复合前后材料的结构、形貌、漫反射、荧光及阻抗光谱的变化。通过巧妙设计吸附饱和后二次加染料的方法, 在降解液浓度相同的基础上系统考察了系列 RGO/BOC 光催化降解 RhB 的活性。

1 实验方法

1.1 试剂及样品制备

氧化石墨购于先丰纳米试剂有限公司, 其它试剂购于天津市光复科技有限公司, 且均为分析纯。

采用改进的 Hummer 法制备氧化石墨(GO)^[15]。取 0.1 g GO 加入到 32.0 mL 去离子水中超声剥离 2 h, 得到 GO 分散液。采用一步水热法制备 RGO/BOC 复合光催化剂, 具体过程如下: 称取 1.0 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 置于 5.0 mL 水中剧烈搅拌 10 min, 向其中加入 6.0 mmol Na_2CO_3 , 搅拌 20 min 后, 再向该混合液中加入一定量 GO 分散液(0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 mL), 继续搅拌 20 min 后将棕色悬浊液转移至 25.0 mL 的水热反应釜中定容至 17.0 mL, 在 180℃ 恒温反应 4 h。自然冷却至室温后, 将产物离心分离、洗涤并干燥, 得到系列 RGO/BOC 复合光催化剂。据 RGO 含量将样品标记为 BG0%~BG10%。

1.2 样品表征

采用 X 射线粉末衍射仪(Bruker D8-Advance)分析样品组成和晶型; 采用场发射扫描电子显微镜(FEI NOVA Nano SEM 230)观察样品形貌; 采用透射电子显微镜(FEI Tecnai G² F20)观察样品微观结构; 采用紫外-可见分光光度计(JASCO V-550/V-570)测量样品的 DRS 光谱; 采用荧光光谱仪(Hitachi F-4500)测量样品的 PL 光谱; 采用紫外-可见光谱仪(Shimadzu UV-2550)测量 RhB 溶液的吸收光谱; 采用 X 射线光电能谱仪(Thermo Fisher)测定样品的表面组成及价态; 采用比表面及孔隙分析仪(Micromeritics ASAP2020)测定样品的比表面积及孔径分布。

1.3 吸附及光催化测试

所用仪器为 XPA-7 型光化学反应仪。取 5.0 mg 光催化剂放入 10.0 mL 浓度为 10^{-5} mol/L RhB 溶液的石英管中, 暗箱搅拌并测定其达到吸附饱和和所需时间。将吸附饱和的催化剂分离, 并重新分散于 10.0 mL RhB 溶液, 以保证待降解液浓度一致。光源为 250 W 氙灯, 取样间隔 15 min, 离心去除光催化剂颗粒, 在 553 nm 波长处检测上清液吸光度以计算降解率。

1.4 复合电极的制备与 EIS 测试

将 0.2 mL RGO/BOC 光催化剂浆料(6.0 mg/mL)滴涂在 1 cm×2 cm 的 ITO 导电玻璃上, 60℃ 真空干燥 1 h 得到复合膜电极。采用 Versa START4-200 电化学工作站在三电极体系下进行阻抗测试, Pt 丝和 Ag/AgCl 电极分别作为对电极和参比电极, 外加偏压为 0.1 V, 光源为 300 W Xe 灯, 含有 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ - $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (1:1, 2.5 mmol/L)的 0.1 mol/L KCl 混合液用作电解液。

2 结果与讨论

2.1 组成及结构分析

图 1 为不同样品的 XRD 图谱。如图 1(a)所示, 鳞片石墨在 $2\theta=26.0^\circ$ 处有一个尖锐衍射峰, 氧化后该峰消失, 在 $2\theta=11.0^\circ$ 出现了 GO 的(002)特征峰。与 GO 的衍射谱相比, 其还原产物(图 1(b))在 $2\theta=24^\circ\sim 26^\circ$ 处出现了 RGO 的无定形扁平状(002)衍射峰。纯 BOC 样品的衍射峰强而尖锐, 且所有衍射峰均可指标到四方晶相的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (JCPDS 41-1488)。复合样品 BG6%的 XRD 强度有所减弱, 但仍为纯 BOC 的衍射峰, 说明 RGO 的复合并未影响 BOC 的晶相结构。但由于 RGO 呈无定形及复合量少, 难以明显观察到 RGO 衍射峰。

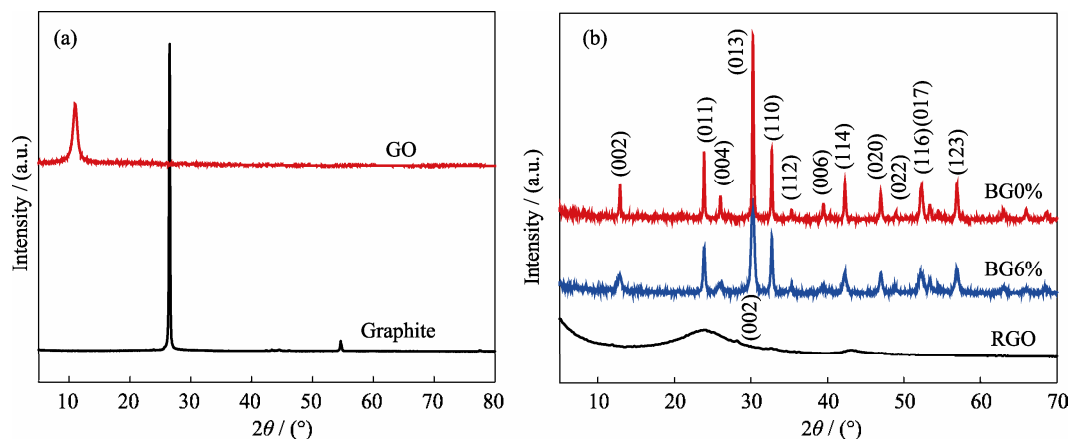


图 1 不同样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of different samples

(a) Graphite and GO; (b) RGO, BG0% and BG6%

对 BG6% 的表面组成及化学态进行了 XPS 分析。图 2(a) 的全谱显示该样品含有 Bi、O、C 三种元素，图 2(b) 中不对称的 O1s 谱拟合为 531.5 和 530.5 eV 的两个峰，分别对应 BOC 晶格及 RGO 中羟基和羧基的氧峰。图 2(c) 中 165.1 和 159.8 eV 处的电子结合能分别对应 Bi^{3+} 的 $\text{Bi}4f_{5/2}$ 和 $\text{Bi}4f_{7/2}$ ，但是和 6%RGO 与 BOC 的机械混合样品相比，峰位发生了明显位移，尽管并未明显出现类似 $\text{TiO}_2/\text{石墨}$

烯中的金属-C 峰^[16]，也说明在一步水热过程中 RGO 与 BOC 形成了一定的界面效应^[17]。图 2(d) 中 GO 的 C1s 谱拟合为三个特征峰，284.9 eV 处对应石墨烯中的 C-C 键，286.6 eV 处对应环氧基和羟基中的 C-O 键，287.5 eV 处对应羧基中的 C=O 键^[18]。BG6% 的 C1s 谱被拟合为四个特征峰，其中 284.6、285.7 和 287.2 eV 处的峰分别对应于 C-C、C-O 及 C=O 键的结合能^[19]，且 C-O 以及 C=O 键的强度比 GO 中

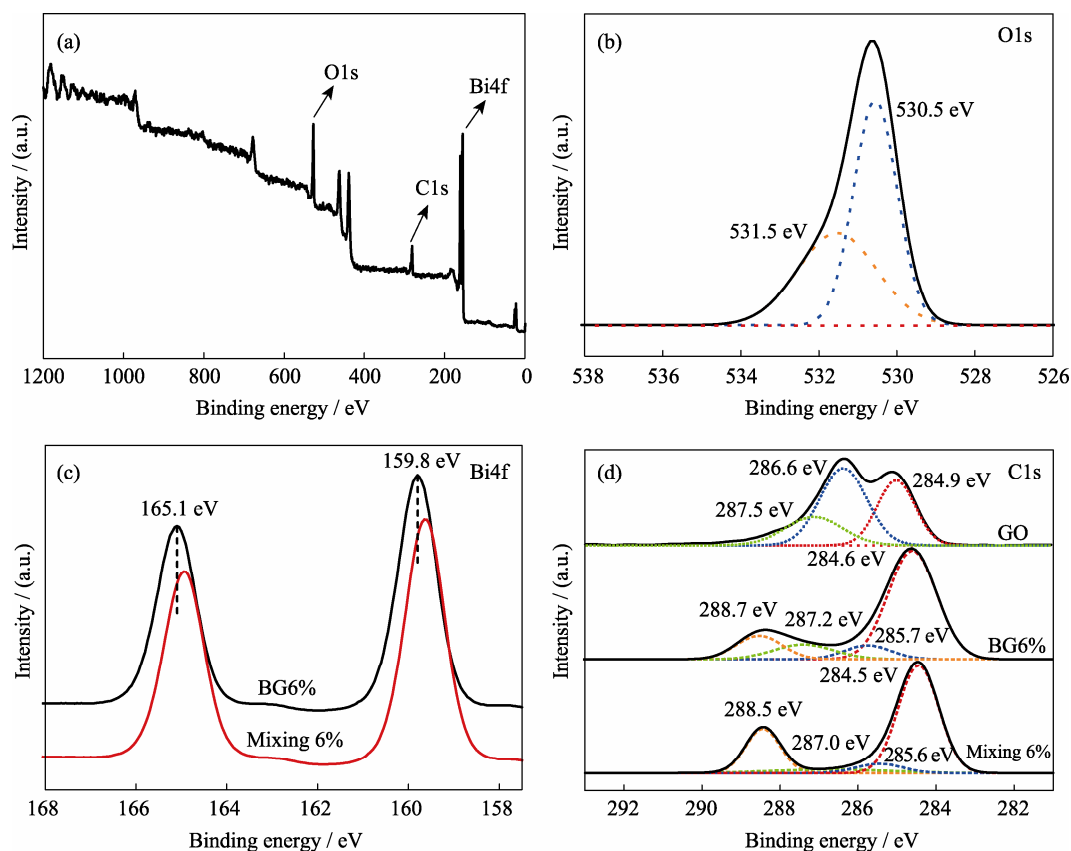


图 2 复合光催化剂 BG6% 的 XPS 图谱

Fig. 2 XPS spectra of BG6% composite

(a) Survey spectrum; (b) O1s; (c) Bi4f of BG 6% and mixing 6%; (d) C1s of GO, BG6% and mixing RGO-6%

的显著降低, 说明水热过程中 GO 发生了有效脱氧而被还原; 而 288.7 eV 处的结合能对应于 BOC 中的碳酸根离子。机械混合样品的 C1s 分峰结果与 BG6% 类似, 更低的 C-O 及 C=O 峰位说明 GO 的还原更为彻底。与之相比, BG6% 的各 C1s 峰也出现了与 Bi4f 峰相似的位移, 说明二者存在明显的界面效应^[17]。

2.2 形貌及微结构分析

图 3(a)~(b)分别为 BG0% 的 SEM 及 TEM 照片, SEM 照片显示 BOC 为边长 100~400 nm 的片状, TEM 图像显示纳米片厚度为 20~30 nm, 且 HRTEM 清晰的晶格条纹分别对应 BOC 的(110)和(013)晶面,

说明样品具有较高结晶度。图 3(c)~(d)为 BG6% 的 SEM 及 TEM 图像, 复合 RGO 未对 BOC 纳米片形貌产生根本影响, 可观察到薄纱状石墨烯在 BOC 纳米片表面的搭载和包覆。图 3(e)~(f)分别为 BG6% 纳米片体相及边缘的 HRTEM 图像。图 3(e)中 0.295 nm 的晶格条纹对应 BOC 的(013)晶面间距, 图 3(f)中纳米片边缘除了 BOC 晶格条纹外, 还观察到石墨烯片层因表面张力而存在的褶皱及弯曲的晶格条纹, 表明 RGO 与 BOC 产生了有效复合。

2.3 比表面及光学吸收性质

图 4(a)为 RGO 复合前后光催化剂的吸-脱附等温线, 它们均具有 H3 型迟滞回线的 IV 型曲线, 表明样

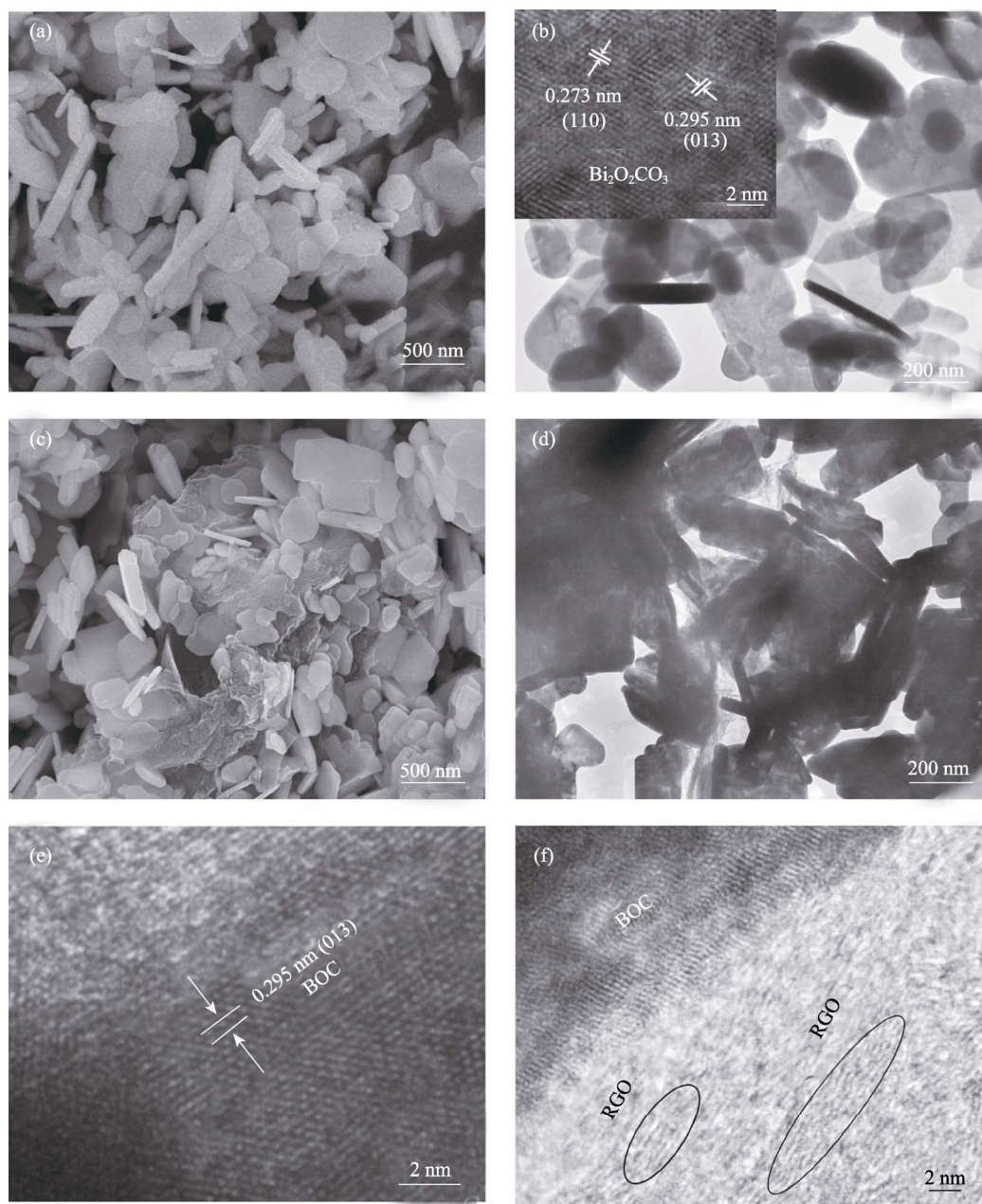


图 3 BG0% (a, b)和 BG6%(c~f)的扫描及透射电镜照片
Fig. 3 SEM and TEM images of BG0% (a, b) and BG6% (c~f)

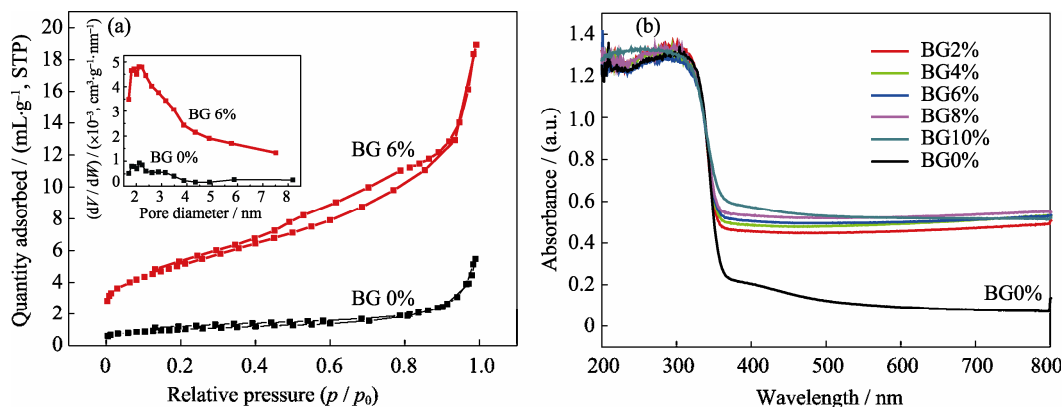


图 4 系列 BG 样品的 (a) N_2 吸-脱附等温线和 (b) DRS 光谱
Fig. 4 (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms with corresponding pore-size distribution curves (inset) and (b) UV-Vis DRS of series BG samples

品具有介孔特性。BG0%的最大吸附量仅 $5.52 \text{ m}^3/\text{g}$, 与之相比, BG6%的最大吸附量提高到 $19.1 \text{ m}^3/\text{g}$, 说明它具有更大的比表面积; BET 结果表明二者的比表面积分别为 2.52 和 $18.3 \text{ m}^2/\text{g}$, 且 BG6%的累积孔体积为 $0.0159 \text{ m}^3/\text{g}$, 也明显高于纯 BOC 的累积孔体积($0.00273 \text{ m}^3/\text{g}$)。较大的比表面积和孔结构可为光催化反应提供更多活性位点, 从而有利于光催化性能的提高。图 4(b)为系列 BG 样品的漫反射光谱。BOC 半导体的本征吸收阈值为 383 nm ($E_g=3.24 \text{ eV}$), RGO 复合样品的吸收阈值均有所红移, 且在可见光区出现明显吸收, 吸收强度随 RGO 含量的增加而略有增大, 说明复合 RGO 拓宽并提高了 BOC 在可见光区的响应。

2.4 光催化性能

BOC 对 RhB 溶液的饱和吸附率仅为 5.2% , RGO 复合样品的吸附能力均显著增强, 其中 BG10%的饱和吸附量高达 92.2% , 因此设计先吸附饱和再重新分散于待降解液的策略, 以系统评价样品对同浓度降解液的光催化活性。如图 5(a)所示, 纯 BOC 光照 90 min 后对 RhB 的降解率为 67.7% , 而所有 BG 样品的光催化活性均明显提高, 随着 RGO 含量增加, 光催化性能先增大后降低, BG6%的活性最佳, 光照 90 min 后可将 RhB 完全脱色。而二者机械混合样品的光催化性能却明显低于一步水热所得 RGO/Bi₂O₂CO₃, 说明在一步水热过程中二者之间产生了一定的界面效应。图 5(b)~(c)分别为 RhB 在 BOC 和 BG6%催化下的吸收光谱变化。RhB 的最大吸收峰未出现明显蓝移, 说明降解主要是由光催化导致的发色团裂解^[20]。BG6%光催化 90 min 后, RhB 在紫外-可见区的吸收已完全消失; 而纯 BOC 体系仍有 32.3% 的 RhB 残余。二者的准一级降解速率常数 k 分别为 $3.87 \times 10^{-2}/\text{min}$ 和 $1.28 \times 10^{-2}/\text{min}$, BG6%的 k

为纯 BOC 的 3.02 倍。此外, BG6%样品易于沉降回收, 且循环活性良好(图 5(d)), 表现出潜在的应用价值。

2.5 光催化机理研究

PL 光谱常用来考察半导体中光生载流子的分离和复合, PL 强度的降低多因载流子复合得到抑制。图 6(a)为 320 nm 紫外光激发下 BG 光催化剂的荧光光谱, 383 nm 处的最强峰为激发电子从导带跃迁回价带, 引起光生 e^-/h^+ 复合而释放出的能量。相比于 BOC, 所有 BG 样品的 PL 强度均明显降低, 说明光生载流子的复合得到了有效抑制。电化学阻抗是表征电荷迁移和界面转移能力的另一项重要手段, Nyquist 曲线中较小的圆弧半径常意味着材料中较高的电荷迁移率^[21]。在模拟日光辐照下, BG6%的圆弧半径明显小于 BOC(图 6(b)), 说明 BG 的电子迁移能力增强, 与 PL 测试结果吻合, 共同证明了 BG 光催化剂性能提高的主要原因。

图 7 为 BG6%光催化氧化 RhB 的活性物种捕获实验。在无捕获剂时, RhB 经光催化 90 min 后几乎完全脱色。而加入 h^+ 捕获剂乙二胺四乙酸 (EDTA)、 $\cdot OH$ 捕获剂叔丁醇 (TBA) 和 $O_2\cdot^-$ 捕获剂对苯醌 (BQ) 后, 降解均受到不同程度的抑制, 加入 BQ 对催化效率的影响最大, 同等条件下仅有 39.1% 的 RhB 脱色, 说明 $O_2\cdot^-$ 是光催化的主要氧化物种; 加入 TBA 和 EDTA 分别使降解效率下降至 53.0% 和 60.1% , 表明 $\cdot OH$ 和 h^+ 也起了重要作用。显然 RhB 的降解是各活性物种共同作用的结果, 其中 $O_2\cdot^-$ 起主要作用。

上述分析结果表明, BG6%对 RhB 的降解以光催化为主, 起作用的活性物种依次是 $O_2\cdot^-$ 、 $\cdot OH$ 和 h^+ 。结合 BOC 的带隙位、活性物种的氧化还原电位以及石墨烯的二维共轭结构, 提出 RGO/BOC 界面光生载流子分离和迁移机理, 如图 8 所示。在模拟日光照下, BOC 的价带和导带分别产生光生 h^+ 和 e^- 。由

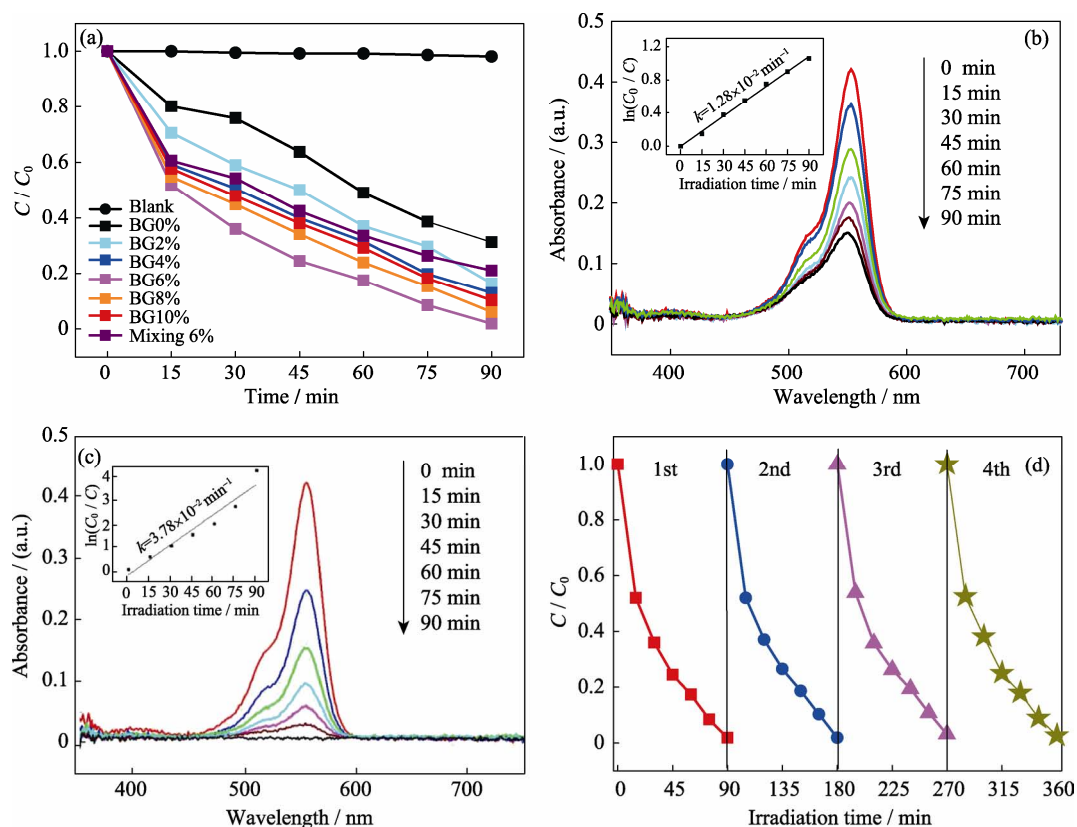


图 5 (a)系列 BG 样品光催化降解 RhB 的活性, BG0% (b)及 BG6% (c)对 RhB 的光催化降解过程及相应动力学曲线(插图), (d) BG6% 的循环性能

Fig. 5 Photocatalytic activity of BG samples (a), temporal evolution of RhB absorption spectra over BG0% (b) and BG 6% (c) with corresponding dynamic plots (inset), circulation runs of BG6% photocatalyst (d)

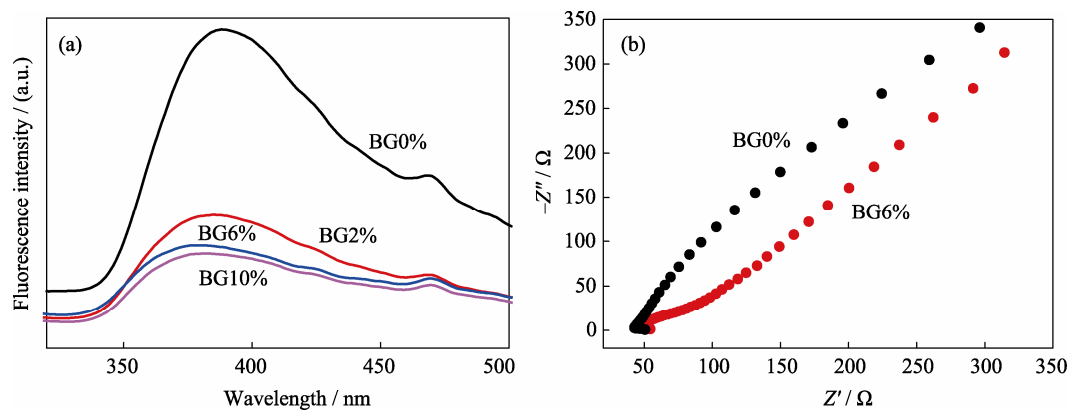


图 6 系列 BG 光催化剂的 (a)荧光光谱和(b)电化学阻抗谱

Fig. 6 (a) PL spectra and (b) EIS Nyquist curves of pure BOC and BG composites

于 BOC 的导带电位 $-0.76 \text{ V}^{[22]}$ 比 $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$ 的标准电极电势 $-0.28 \text{ V (vs. NHE)}^{[12]}$ 更低, 可被其表面的 O_2 分子捕获而产生 $\text{O}_2^{\cdot-}$; 石墨烯也可通过其共轭大 π 键结构将光生电子快速转移至其表面, 并还原 O_2 分子为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 。显然 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 可在 BOC 及石墨烯表面多位点产生, 从而成为首要活性物种。对于光生 h^+ , 由于其价带电位 2.47 V 比 $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-^{[23]}$ 的标准电极电势 2.38 V (vs. NHE) 更高, 因此可将溶液中的 OH^- 或 H_2O 氧化为 $\cdot\text{OH}$; 同时 h^+ 也可直接氧化吸附于其表

面的 RhB 分子。在 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 的协同氧化作用下, RhB 分子得以降解和矿化。

3 结论

通过一步水热法制备了 RGO 修饰的 BOC 光催化剂。在排除石墨烯物理吸附的影响后, BG 复合光催化剂的活性明显提高, 其中 BG6% 样品的性能最佳, 降解 RhB 的一级反应动力学常数为纯 BOC 的

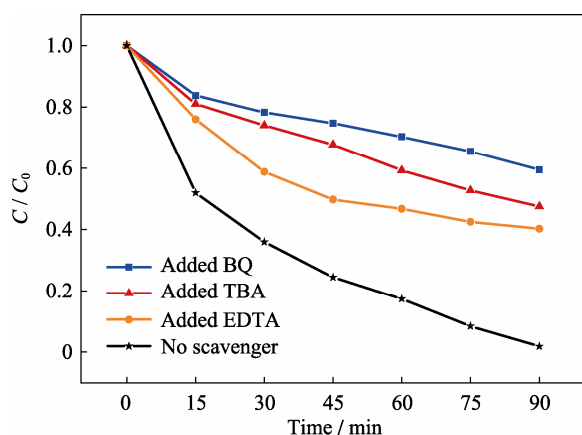


图 7 捕获剂对 BG6% 光催化降解 RhB 的影响

Fig. 7 Effects of scavengers on the degradation of RhB over BG6% photocatalyst

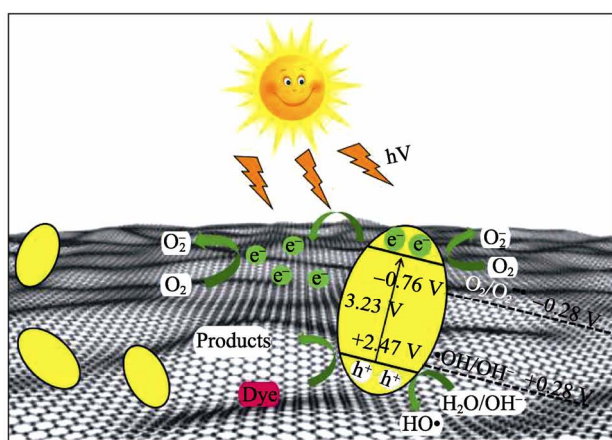


图 8 RGO/BOC 的界面电荷分离与迁移示意图

Fig. 8 Schematic illustration of charge migration on the interface of RGO/BOC

3.02 倍, 并具有良好的循环稳定性。机理分析表明石墨烯可以有效促进 BOC 中光生 e^-/h^+ 对的分离, 并拓宽和增强了催化剂对可见光的响应。石墨烯优异的电子传输性能, 不但抑制了光生 e^-/h^+ 对的复合, 而且可以实现 O_2 对电子的多位点捕获, 从而产生更多 O_2^- , 成为光催化氧化的主要活性物种。

参考文献:

- [1] CHEN X B, SHEN S H, GUO L J, *et al.* Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chem. Rev.*, 2010, **110**: 6503–6570.
- [2] TONG H, OUYANG S X, BI Y P, *et al.* Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges. *Adv. Mater.*, 2012, **24**(2): 229–251.
- [3] LI R G, ZHANG F X, WANG D G, *et al.* Spatial separation of photogenerated electrons and holes among {010} and {110} crystal facets of $BiVO_4$. *Nat. Commun.*, 2013, **4**: 1432.
- [4] LIU Y, WANG W M, FU Z Y, *et al.* Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of Bi_2WO_6 . *J. Inorg. Mater.*, 2011, **26**(11): 1169–1174.
- [5] TIAN G H, CHEN Y J, ZHOU W, *et al.* Facile solvothermal synthesis of hierarchical flower-like Bi_2MoO_6 hollow spheres as high performance visible-light driven photocatalysts. *J. Mater. Chem.*,

- 2011, **21**: 887–892.
- [6] JIANG J, ZHAO K, XIAO X Y, *et al.* Synthesis and facet-dependent photoreactivity of $BiOCl$ single-crystalline nanosheets. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(10): 4473–4476.
- [7] CHEN L, HUANG R, YIN S F, *et al.* Flower-like $Bi_2O_2CO_3$: facile synthesis and their photocatalytic application in treatment of dye-containing wastewater. *Chem. Eng. J.*, 2012, **193**: 123–130.
- [8] PENG S J, LI L L, TAN H T, *et al.* Monodispersed Ag nanoparticles loaded on the PVP-assisted synthetic $Bi_2O_2CO_3$ microspheres with enhanced photocatalytic and supercapacitive performances. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**: 7630–7638.
- [9] STANKOVICH S, DIKIN D A, DOMMETT G H B, *et al.* Graphene-based composite materials. *Nature*, 2006, **442**: 282–286.
- [10] YANG M Q, XU Y J. Selective photoredox using graphene-based composite photocatalysts. *Chem. Phys.*, 2013, **15**: 19102–19118.
- [11] MAFHUSUDAN P, YU J G, WANG W G, *et al.* Facile synthesis of novel hierarchical graphene- $Bi_2O_2CO_3$ composites with enhanced photocatalytic performance under visible light. *Dalton Trans.*, 2012, **41**: 14345–14353.
- [12] ZHANG Y L, LI D Y, ZHANG Y G, *et al.* Graphene-wrapped $Bi_2O_2CO_3$ core-shell structures with enhanced quantum efficiency profit from an ultrafast electron transfer process. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**: 8273–8280.
- [13] AO Y H, XU L Y, WANG P F, *et al.* Graphene and TiO_2 co-modified flower-like $Bi_2O_2CO_3$: a novel multi-heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic activity. *Appl. Sur. Sci.*, 2015, **355**: 411–418.
- [14] WU T X, LIU G M, ZHAO J C. Photoassisted degradation of dye pollutants. v. self-photosensitized oxidative transformation of rhodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO_2 dispersions. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**(30): 5845–5851.
- [15] LUO Q P, YU X Y, LEI B X, *et al.* Reduced graphene oxide-hierarchical ZnO hollow sphere composites with enhanced photocurrent and photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**(14): 8111–8117.
- [16] HUANG Q W, TIAN S Q, ZENG D W, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of chemically bonded TiO_2 /graphene composites based on the effective interfacial charge transfer through the C-Ti bond. *ACS Catal.*, 2013, **3**: 1477–1485.
- [17] ZHANG Q, WANG H Y, HU S Z, *et al.* Synthesis and properties of visible light responsive g- C_3N_4 / $Bi_2O_2CO_3$ layered heterojunction nanocomposites. *RSC Adv.*, 2015, **5**: 42736–42743.
- [18] GE M, LI Y F, LIU L, *et al.* Bi_2O_3 - Bi_2WO_6 composite microspheres: hydrothermal synthesis and photocatalytic performances. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**(13): 5220–5225.
- [19] YU J G, FAN J J, LV K L. Anatase TiO_2 nanosheets with exposed (001) facets: improved photoelectric conversion efficiency in dye-sensitized solar cells. *Nanoscale*, 2010, **2**: 2144–2149.
- [20] LIU C M, ZHANG G Y, ZHANG X, *et al.* Hydrothermal synthesis of Ag_3PO_4 polyhedrons with oriented {110} facets and visible-light-driven photocatalytic activity. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2015, **31**(10): 1939–1948.
- [21] ZHAO Y Q, MA M Y, CUI G W, *et al.* A new strategy to realize efficient spacial charge separation on carbonaceous photocatalyst. *Carbon*, 2014, **73**: 333–337.
- [22] ZHAO Z Y, ZHOU Y, WANG F, *et al.* Polyaniline-decorated {001} facets of $Bi_2O_2CO_3$ nanosheets: *in situ* oxygen vacancy formation and enhanced visible light photocatalytic activity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**(1): 730–737.
- [23] LIU Y Y, WANG Z Y, HUANG B B, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants over basic bismuth (III) nitrate/ $BiVO_4$ composite. *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **348**(1): 211–215.