

两步水热法制备BiOCl-RGO纳米复合材料及其光催化性能

秦艳利^{1,2} 杨艳^{1,2} 赵鹏羽^{1,2} 刘振宇² 倪丁瑞²

1 沈阳理工大学理学院 沈阳 110159

2 中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家研究中心 沈阳 110016

摘要 用两步水热法合成了BiOCl-RGO复合材料。先在乙二醇和去离子水的混合溶液中合成直径约为400 nm、由纳米片构成的微球状单一BiOCl样品,在此基础上引入RGO载体制备出BiOCl-RGO纳米复合材料。使用Raman光谱、XRD、XPS等手段表征样品的物相构成,用SEM和TEM观测其微观形貌,通过降解甲基橙评定样品的光催化性能。结果表明,水热温度显著影响复合材料的光催化性能,在140℃制备的BiOCl和石墨烯结合的样品具有最高的光催化性能。

关键词 复合材料, 氯化铋, 石墨烯, 水热法, 光催化性能

中图分类号 O643

文章编号 1005-3093(2020)02-0092-09

Microstructures and Photocatalytic Properties of BiOCl-RGO Nanocomposites Prepared by Two-step Hydrothermal Method

QIN Yanli^{1,2}, YANG Yan^{1,2}, ZHAO Pengyu^{1,2}, LIU Zhenyu², NI Dingrui²

1 School of Science, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China

2 Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Correspondent: NI Dingrui, Tel: 13704042046, E-mail: drni@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 51871215), Program of Liaoning Science and Technology Department (No. 1010145002220) and Program of Liaoning Education Department (No. LG201605)

Manuscript received 2019-09-12, in revised form 2019-10-18

ABSTRACT Composites of BiOCl-RGO were synthesized *via* a two-step hydrothermal method. Firstly plain BiOCl was synthesized in the mixed solution of ethylene glycol and deionized water, the acquired nanosphere-like BiOCl of about 400 nm in diameter composed of many nanosheets. Then the RGO carrier was deposited onto the plain BiOCl to prepare BiOCl-RGO nanocomposites. The composites were characterized by Raman spectroscopy, XRD, XPS, SEM and TEM. The photocatalytic property of the composites was evaluated by degrading methyl orange. The results show that the temperature of hydrothermal process significantly affects the photocatalytic property of the composites. The composite of BiOCl-graphene prepared at 140°C shows the highest photocatalytic performance.

KEY WORDS composite, bismuth oxychloride (BiOCl), graphene, hydrothermal method, photocatalytic performance

资助项目 国家自然科学基金(51871215), 辽宁省科技厅项目(1010145002220), 辽宁省教育厅项目(LG2d60S)

收稿日期 2019-09-12 定稿日期 2019-10-18

作者简介 秦艳利, 女, 1979年生, 博士, 副教授

通讯作者 倪丁瑞, 研究员, drni@imr.ac.cn, 研究方向为有色金属及其复合材料

DOI 10.11901/1005.3093.2019.443

1967年富士岛和本田发现光催化技术^[1]。作为一种新型水处理技术,光催化技术受到了极大的关注。此技术有望使水中的有机污染物深度矿化,可能是解决水污染的途径之一。光催化技术没有二次污染、可回收再利用、耗能低、反应快等优点,受到越来越多的关注。应用光催化技术可将光能转化为化学能,在反应过程中能产生具有高氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 自由基,因此几乎能降解任何有机污染物;目前,有大量关于使用光催化剂处理水污染的报道^[2-4]。BiOCl特有的层状结构和合适的禁带宽度使其具有较好的光催化活性,是极具潜力的光催化材料之一^[5-11]。Sun等^[12]以甲醇为溶剂用溶剂热法合成了花状结构的BiOCl;Li等^[13]在室温下合成的纳米片状BiOCl薄膜,具有很好的超疏水涂层性能。将微米和纳米结构的构建块(纳米颗粒、纳米棒、纳米带和纳米片)排列成层次结构,例如将BiOCl纳米片构建成纳米微球^[14,15],是科学家们非常感兴趣的。BiOCl纳米微球等有比表面积大、孔体积大等优点,因此吸附有机污染物的传质速率高。但是,BiOCl只能吸收紫外光,对可见光的响应较低,严重影响其光催化效率。

将石墨烯(Graphene)作为载体与光催化材料结合,制备出的负载型复合材料可抑制电子空位对的重组,使电荷分离进而提高光催化活性^[16-20]。将石墨烯和铋基、钨基、锌基、铋基等半导体光催化剂复合制备的纳米结构复合光催化剂受极大的关注和较多的研究,但是对铋基复合材料的研究比较少^[21]。Fu等^[22]用水热法制备的石墨烯-BiVO₄复合光催化剂,石墨烯分散在叶状BiVO₄薄膜上使其催化性能优异。Zhou等^[23]制备的石墨烯- γ -Bi₂MoO₆其光催化活性是Bi₂MoO₆的2~4倍,石墨烯对其光催化性能有较大的影响。

水热法是制备光催化纳米复合材料的主要方法之一。水热温度对材料的微观形貌、粒子尺寸、附着均匀性以及性能等有重要的影响。王等^[24]采用水热法对C/C复合材料进行基体改性,发现其抗氧化性能随着水热温度的提高而提高;胡等^[25]在制备纤维素基CdS纳米复合材料时发现,水热温度是影响纤维素基CdS样品光催化活性的关键因素,特别是对样品中CdS的微观结构有显著的影响。李等^[26]采用水热法制备氢氧化镍/还原氧化石墨烯复合材料时,在不同水热温度下制备出不同微观结构的复合物,当水热温度低于180℃时为片状而高于180℃时则变为规则的长棒状。

本文用两步水热法制备BiOCl-RGO纳米复合材料,研究水热温度对BiOCl-RGO负载型复合材料

的物相构成、形貌、尺寸以及光催化性能的影响。

1 实验方法

1.1 实验试剂

硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O),分析纯(天津市光复精细化工研究所);氯化钠(NaCl),分析纯(国药集团化学试剂有限公司);柠檬酸(C₆H₈O₇·H₂O),优级纯(国药集团化学试剂有限公司);聚乙烯吡咯烷酮(PVP),分析纯(天津市瑞金特化学品有限公司);无水乙醇(CH₃CH₂OH),(天津市富宇精细化工有限公司);石墨烯(苏州恒球科技有限公司)。

1.2 样品的合成

用两步法合成复合材料,先合成单一BiOCl样品,然后将其与氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)结合制备复合材料。一方面确保负载在石墨烯上的是具有相应结构的BiOCl,另一方面便于控制BiOCl和GO的比例。

(1) 合成单一-BiOCl 将1.0 mmol Bi(NO₃)₃·5H₂O、1.0 mmol NaCl和300 mg柠檬酸溶于30 mL乙二醇和5 mL去离子水中,磁力搅拌30 min后得到白色溶液。在搅拌过程中将0.6 g聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinylpyrrolidone, PVP)溶解在悬浮液中,作为表面活性剂控制颗粒的形貌尺寸。把混合溶液倒入100 mL不锈钢聚四氟乙烯衬里的高压釜中,在160℃加热8 h后自然冷却至室温。最后,离心收集所得沉淀物并用无水乙醇和去离子水将其充分清洗以去掉杂质,再在80℃在空气中干燥后得到样品,标记为B。

(2) 合成石墨烯负载BiOCl 将0.01g GO分散在10 mL乙醇和20 mL去离子水中,超声处理30 min后将0.02 g的BiOCl加入,磁力搅拌2 h。再把混合物倒入100 mL聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中,在160℃下加热3 h。自然冷却至室温后收集所得材料,用去离子水彻底清洗后用无水乙醇洗涤。最后,将样品在80℃空气中干燥4 h。将加热温度分别设为120℃和140℃,重复实验过程。将获得的样品分别命名为:BR-120、BR-140、BR-160。

1.3 分析和表征

使用布鲁克X射线衍射仪对样品的物相结构进行标定,X射线放射源为Cu K_α射线,扫描范围为10°~80°(2θ)。使用VG Multilab 2000 X射线光电子能谱仪对样品进行X射线光电子能谱(XPS)表征,以C1s的284.6 eV峰位为标准对其他峰进行标定。在室温环境下用532 nm激光测量样品的拉曼光谱,以分析样品的化学结构。用场发射电子显微镜

(SUPRA 55 SAPPHERE)和透射电子显微镜(FEI Tecnai F20)分析样品的微观形貌和结构特征。

1.4 光催化性能的测试

在距离烧杯上方 25 cm 的可见光照射(≥ 420 nm, 500 W 氙灯)下,使用甲基橙(MO)进行光催化降解实验。将制备的光催化剂(30 mg)分散在装有 50 mL MO 水溶液(20 mg/L)玻璃容器中。在光照射之前,将悬浮液在黑暗中磁力搅拌 30 min 以实现光催化剂和 MO 之间的吸附-解吸平衡。然后在照射期间每 10 min 取 4 mL 悬浮液并离心 5 min,离心机的转速是 10000 r/min。最后取去除了悬浮颗粒的上清液,用紫外-可见分光光度计测定 MO 的残余浓度。

2 实验结果

2.1 物相和结构分析

图 1a 给出了采用拉曼光谱对样品的晶体结构进行分析的结果。可以看出,在各样品的谱中都有 BiOCl 的衍射峰,温度变化时复合材料的峰位没有显著变化的峰位没有明显的变化。在 152.2 cm^{-1} 处的强峰对应 BiOCl 内四方结构中 Bi-Cl 键振动的 A1g 带, 207.1 cm^{-1} 的峰值归因于内部 Bi-Cl 键振动的 Eg 带。但是,由 Bi-O 键振动产生的 B1g 谱带的峰值在 368.2 cm^{-1} 处非常弱。上述现象与 BiOCl 的结构有关^[27,28]。在图 1b 中, 1358.5 和 1613.0 cm^{-1} 处的两个峰分别是 RGO 的 D-和 G-波段^[29],温度变化时峰的位置也没有明显的变化。这一结果表明,改变水热反应温度没有改变原有的晶体结构。

图 2 给出了样品的 XRD 图谱。BiOCl 和复合材料的所有衍射峰与 BiOCl(JCPDS No.6-0249)的四方结构相同,没有出现杂质峰。但是,图 2 的(001)、(101)和(110)平面的相对强度发生显著变化,表明微

观结构的方向性^[30]。随着加热温度的升高,BiOCl 的结晶度几乎没有变化。此外,在所有样品中未检测到与 RGO 相关的明显峰,可能与 RGO 含量低以及 BiOCl 纳米颗粒在其表面的高覆盖率有关^[31,32]。

图 3 给出了各个样品的 XPS 分析图谱。样品 B 的 Bi 4f、Bi 4f_{7/2} 和 Bi 4f_{5/2} 的结合能位于 158.7 和 163.9 eV,表明存在 Bi³⁺(图 3a)。在图 3b 中, 197.5 和 198.8 eV 处的峰对应 Cl 2p_{3/2} 和 Cl 2p_{1/2}。这些是 Bi-Cl 和 C-Cl 的特征峰。类似地, BiOCl-RGO 的两个峰稍微移动到比 BiOCl 更高的结合能处。图 3c 显示由 284.4 eV、285.5 eV 和 287.7 eV 的三个峰组成的样品的 C 1s XPS 光谱属于 C-C、C-O 和 C=O。同时,图 3c 显示 C-O 的峰值明显较弱,表明氧含量降低。结果表明,GO 氧化还原成 RGO。值得注意的是,在图 3c 中 282 eV 附近出现的小尖峰,可能与 Bi-C 键有关。

2.2 微观形貌

图 4 为样品的 SEM 微观组织形貌。图 4a、4b 所示,在乙二醇和去离子水中合成的单一 BiOCl 样品 B 具有由超薄的纳米片组装的纳米微球结构,直径

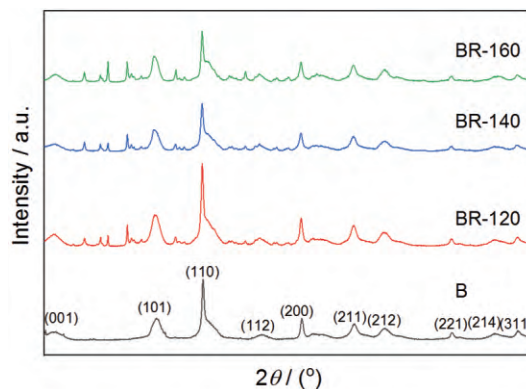


图 2 所制备样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of prepared samples

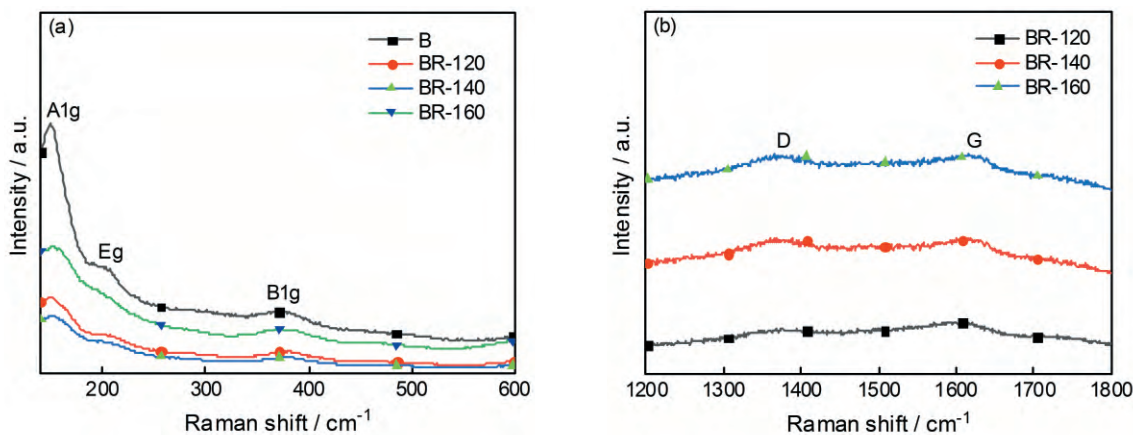


图 1 单一 BiOCl 与 BiOCl-RGO 复合粒子中 BiOCl 的拉曼光谱(a)和 BiOCl-RGO 复合粒子中 RGO 的拉曼光谱(b)

Fig. 1 Raman spectra of samples (a) spectra of single BiOCl and BiOCl in BiOCl-RGO composite particles, (b) spectra of RGO in BiOCl-RGO composite particles

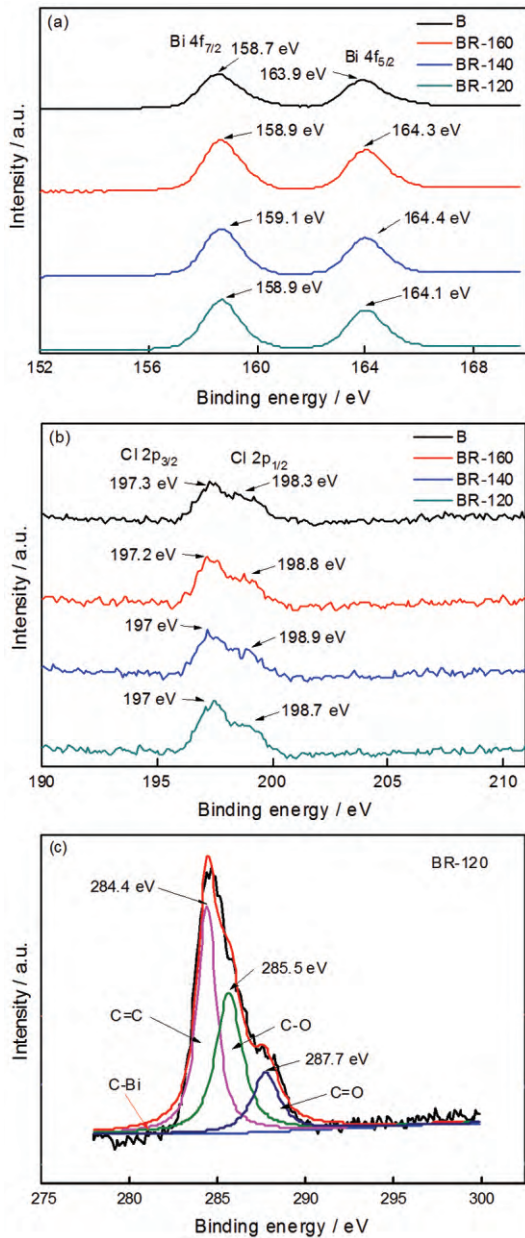


图3 样品B的Bi 4f、Cl 2p和BR-120的C 1s的XPS谱
Fig.3 XPS spectra of composites (a) Bi 4f of B, (b) Cl 2p of B, (c) C 1s of BR-120

约400 nm。因复合材料是在单一BiOCl样品的基础上再次用水热法和GO复合而成的,故只选取在120°C制备的样品进行SEM观察。从图4c(样品BR-120)可以看出,BiOCl已经负载在RGO上,且大部分BiOCl纳米微球破碎成更为细小的纳米片层结构。此结果表明,可以用水热法在RGO表面上对BiOCl的微观结构进行调控,进而控制复合材料中的BiOCl形貌。

图5给出了样品的TEM微观组织形貌。在图5a中可见合成的样品B是由大量的薄片状BiOCl组成的,表明与图4b类似的结果,进一步证实了最终的纳米微球状的BiOCl是由纳米片构成的。图5b

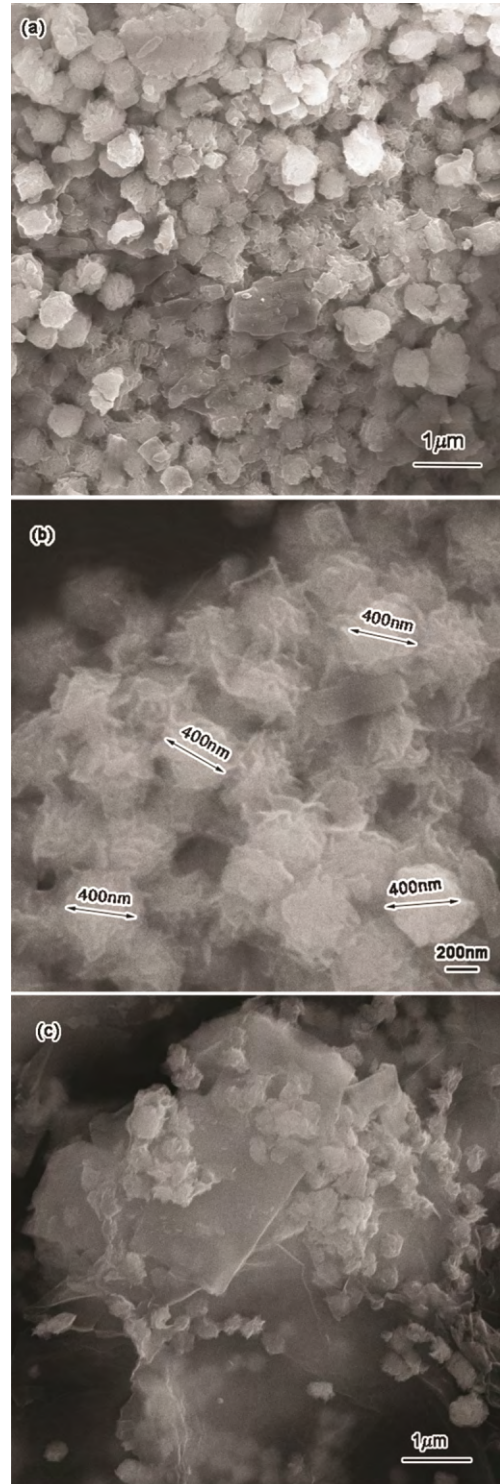


图4 样品B的低倍和高倍SEM照片以及BR-120的SEM照片

Fig.4 SEM images of prepared samples (a) sample B with low magnification, (b) sample B with high magnification, (c) sample BR-120

(样品BR-120)中的TEM图像表明,BiOCl纳米片层很好地与RGO结合在一起形成了复合材料。而且RGO可抑制BiOCl纳米片的团聚,有利于提高BiOCl纳米片对可见光的吸收,与图4c中的SEM表

征结果一致。

2.3 光催化活性

所制备样品的吸收光谱,如图6所示。从图6可以看出,由于样品的光催化降解作用,所有样品508 nm处的MO吸收峰的强度随着时间推移逐渐降低,表明甲基橙分子逐渐被催化剂降解。而且在暗处理后所有样品的吸光度明显降低,甲基橙分子

被吸附,表明所制备的材料均有一定的吸附性能。比较可发现,样品BR-140在光催化30 min后的吸收峰强度最低,表明其对甲基橙的降解更完全,光催化活性更高。

在紫外-可见吸收光谱中,吸收峰的强度和溶液的浓度成线性关系。因此根据朗伯-比尔定律可计算复合材料的光催化降解效率($R(\%)$)^[33]:

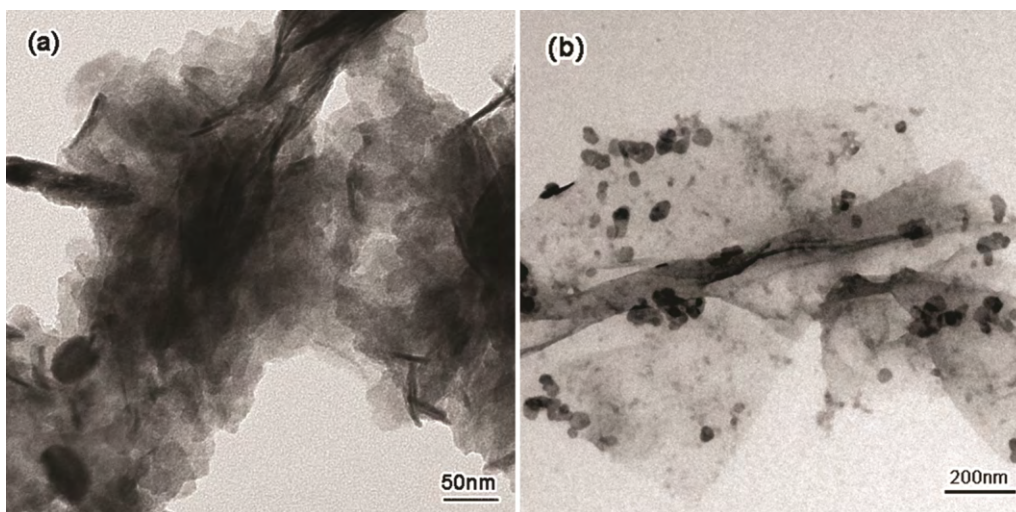


图5 样品B和BR-120的TEM照片

Fig.5 TEM images of prepared samples (a) sample B, (b) sample BR-120

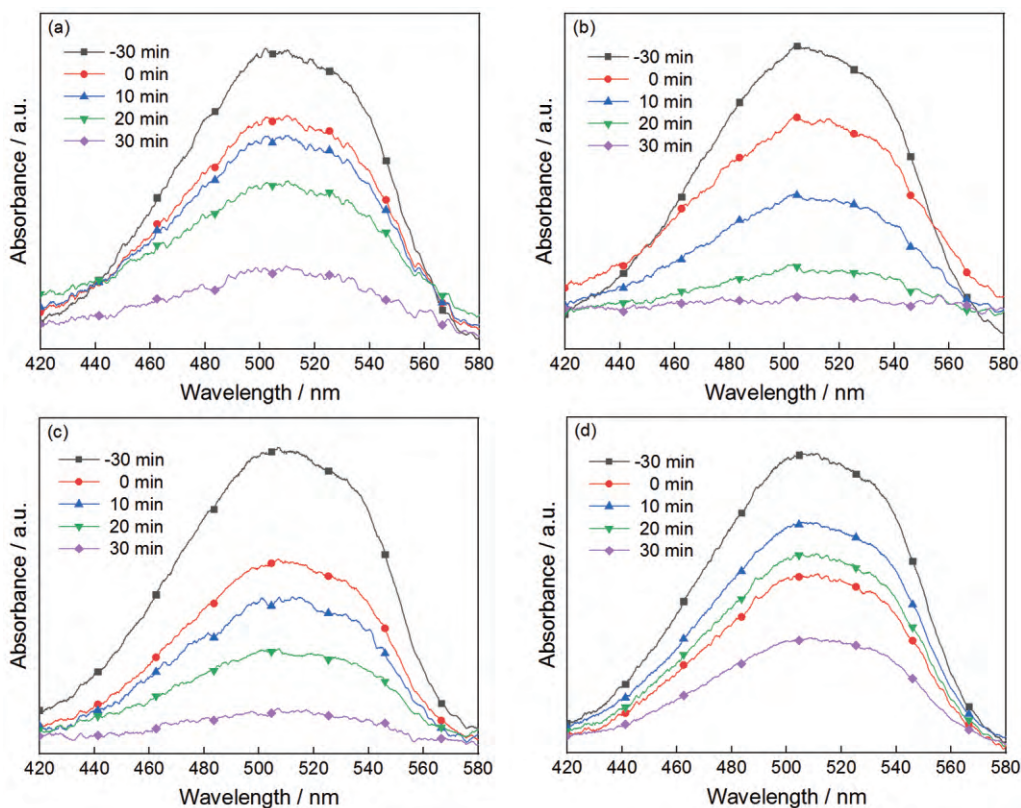


图6 样品B、BR-120、BR-140和BR-160降解MO水溶液的吸收光谱图

Fig.6 Absorption spectra of MO aqueous solution degraded by prepared samples (a) B, (b) BR-120, (c) BR-140, (d) BR-160

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中 C 为每个照射时间的 MO 浓度, 而 C_0 为初始时 MO 的起始浓度。光催化降解过程遵循准一级动力学^[34], 速率常数 k 可以通过式(2)的一级速率方程计算,

$$kt = \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) \quad (2)$$

其中 k 是速率常数, t 是光催化反应时间。基于点拟合, 直线的斜率为反应速率常数 k 。

从图 7a 可见, 由于纳米尺寸效应, 样品在 30 min 暗处理后显示出很强的吸附能力^[35]。与其他材料相比, BR-120 纳米复合材料具有最佳的吸附性能。其可能的原因是, BiOCl 纳米片在 RGO 表面上的更好分散以及 MO 分子与 GO 芳烃之间形成 π - π 堆积使吸收增强^[36]。如图 7a 和表 1 所示, 与 BiOCl 纳米微粒 (70.3%), BR-120 (76.5%) 和 BR-160 (62.7%) 相比, 在 140°C 下 BiOCl-RGO (84.1%) 在 30 min 时表现出最高的光催化性能。图 7b 表明, 所有催化剂的 MO 过程降解属于准一级动力学, 结果也总结在表 1 中。(1) 单一 BiOCl 样品的降解速率常数 (k 值) 为 0.0318 min⁻¹, 表现出良好降解能力。(2) 复合材料样品的 k 值均高于单一 BiOCl 样品, 其中 BR-140 的 k 值为 0.0442 min⁻¹, 约为 B 样品的 1.4 倍。这一结果表明, 添加 RGO 和选择合理的加热温度能显著提高负载型复合材料 BiOCl 的光催化活性。

3 讨论

BiOCl-RGO 的优异催化活性是 BiOCl 和 RGO 之间强耦合的结果。具有二维 π - π 共轭结构的 RGO 充当电子“高通道”并促进 BiOCl 的界面电荷转移过程并抑制电子-空穴复合, 从而增强光催化活

性^[37]。BiOCl-RGO 光催化剂可能的光催化反应机理如图 8 所示。当 BiOCl-RGO 光催化剂吸收一定能量时, BiOCl 电子从价带 (VB) 激发到导带 (CB), 产生电子-空穴对^[38]。由于 RGO 是具有良好导电性的平面超导体, 光生电子空穴对被有效地分离成自由载流子。因此, 通过电子形成超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$), 其中 BiOCl 的导带自由迁移至 RGO 与 O_2 反应。在 BiOCl 的 VB 中留下的空穴可以吸收水中的电子, 并产生具有强氧化性质的 $\cdot\text{OH}$ 自由基。这些 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是降解 MO 溶液的活性物质。主要的光化学反应过程有^[36]

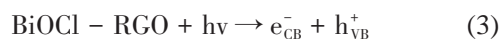


表 1 可见光照射下光催化剂降解 MO 的准一级速率常数和催化效率

Table 1 Quasi-first-order rate constants and catalytic efficiency of MO degradation by photocatalyst under visible light irradiation

Samples	K/min^{-1}	$R/\%$
B	0.0318	70.3%
BR-160	0.0425	62.7%
BR-140	0.0442	84.1%
BR-120	0.0425	76.5%

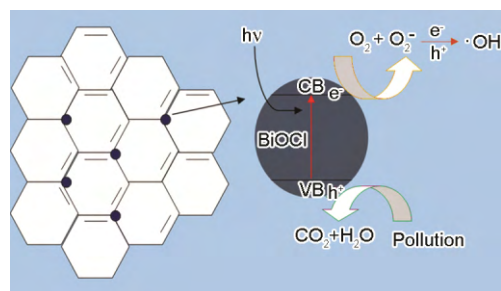


图 8 BiOCl-RGO 降解 MO 的可能机制示意图
Fig.8 Possible mechanism of BiOCl-RGO degrading MO

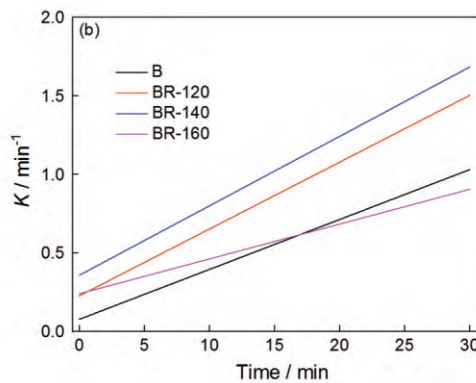
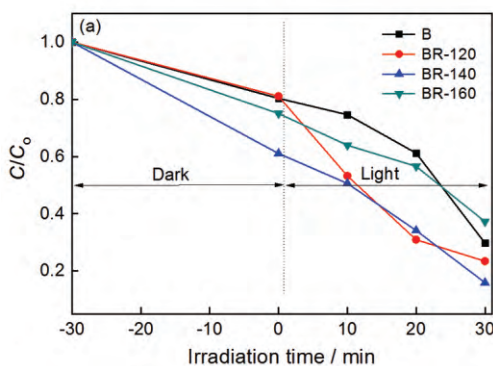
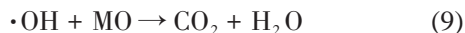
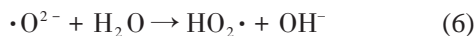


图 7 不同水热温度样品的光催化降解率和对应的降解率一级动力学图

Fig.7 Photocatalytic degradation rate of composites prepared at different heat treatment temperatures (a) and corresponding the first-order kinetics diagram of degradation rate (b)



Zhang 等^[15]以乙二醇为溶剂、五水硝酸铋($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$)和氯化钾(KCl)为前驱物,采用一步溶剂热法,探索制备了由BiOCl纳米片组成的BiOCl纳米微球,纳米片厚度约8 nm,纳米微球直径约1~3 μm ,其在紫外光下3 h对MO的降解率仅为17%,较大的尺寸可能限制了纳米微球的光催化性能。相比之下,本文制备的纳米微球直径只有400 nm,在可见光下30 min内对MO的降解率就达70.3%。刘等^[39]也采用溶剂热法制备了BiOCl,以 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 为铋源、乙二醇为溶剂,但以十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)为氯源,所合成的纳米微球状的BiOCl中纳米片交织在一起,形成开放的微孔结构,BiOCl纳米微球的直径约3 μm ,这与本文中制备的纳米微球在结构上存在明显不同,其在可见光下反应5 h对MO的降解效率为69%。与上述文献相比,本文在前期制备时中加入了少量的PVP作为表面活性剂,以控制颗粒的形貌的尺寸。制备出的BiOCl纳米微球尺寸更小,比表面积相对更大,因此光催化性能更好。

Kang 等^[29]采用一步水热法,先用改良的Hummers法由GO制备出RGO;再以 $Bi(NO_3)_3$ 和KCl为前驱物并加入PVP控制BiOCl的尺寸,制备了花朵状的单一BiOCl样品,直径约3 μm ;或加入RGO制备出BiOCl-RGO复合材料。结果表明,PVP作为表面活性剂对BiOCl颗粒的形貌和粒度分布有重要影响。这种复合材料可在310 min内完全降解罗丹明B(RhB),相比于纯BiOCl催化性能有明显提高。吴等^[40]采用改进的Hummer法预先制备GO,再以GO和 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、KCl为原材料用一步还原法制备BiOCl-RGO。结果表明,在所制备的BiOCl单体表面上发现大量大小不一的球形花瓣状物质,直径为2~5 μm 。BiOCl-RGO复合材料中,BiOCl嵌入RGO中,但是无法观察到BiOCl是否还保持原有的微球状的结构。在可见光下降解罗丹明B的实验表明,含2%RGO的BiOCl-RGO样品降解率($k=0.020 \text{ min}^{-1}$)优于单一BiOCl样品($k=0.011 \text{ min}^{-1}$),而BiOCl与RGO的机械混合物(类似于本文中的两步法, $k=0.008 \text{ min}^{-1}$)则明显低于单一BiOCl样品。混合物的这一不理想结果的原因,推测可能是RGO在可见光下并无光催化活性,且BiOCl的质量分数降低。而在本文中的

两步法制备工艺中添加了PVP作为表面活性剂以控制颗粒的形貌尺寸,复合材料样品均表现出比单一BiOCl更优的光降解性能,其原因可能是制备工艺不同使样品的微观结构与尺寸明显不同。Dong等^[41]采用两步水热法制备BiOCl-RGO复合材料,先将 $BiCl_3$ 溶于盐酸中,以去离子水为溶剂,在80℃反应2 h得到直径约10 μm 微球状的BiOCl干燥粉末,再混入不同比例的GO,并加入少量的 $NH_3 \cdot H_2O$ 和 $N_2H_4 \cdot H_2O$,80℃下水浴反应2 h,制得BiOCl-RGO复合材料。这种复合材料中大部分BiOCl微球破碎,微球结构明显被破坏,其在自然光下降解磺胺(Sulfanilamide, SN)的降解性能(5 h可降解82.7%)比单一BiOCl样品提高了30%。其光催化性能的增强可能与其对可见光吸收增强和电子转移能力提高有关。

与上述报导相比,本文用两步溶剂热法制备BiOCl-RGO复合材料,过程简单可控,BiOCl纳米微球尺寸细小,在与RGO片层的复合过程中大部分被打破成细小片状并负载在RGO片层上,形成良好分散,避免了团聚现象,因此催化性能大幅度提高,在30 min内对MO的降解率可达84.1%。

4 结论

(1) 用两步水热法可制备催化BiOCl-RGO负载型光催化复合材料样品。在乙二醇和去离子水中合成的BiOCl是由较薄的纳米片构成的纳米微球,直径约400 nm。

(2) 将BiOCl负载在RGO片层上,BiOCl在RGO表面上分散均匀,RGO的引入有利于提高BiOCl的分散性。控制溶剂的构成和水热温度可调控BiOCl-RGO的微观结构和尺寸。

(3) 单一BiOCl样品的降解速率常数(k 值)为 0.0318 min^{-1} 。复合材料样品具有优异的降解能力,水热温度为140℃合成的样品 k 值最高,为 0.0442 min^{-1} ,约为单一样品的1.4倍,降解效率为84.1%,比单一样品提高了13.8%。

(4) BiOCl-RGO复合材料的光催化性能的提高归因于RGO改善了其分散性,BiOCl和RGO之间的强化学键合导致更有效的电荷传输和分离。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238: 37
- [2] Du Y B, Zhang L, Ruan M, et al. Template-free synthesis of three-dimensional porous CdS/TiO₂ with high stability and excellent visible photocatalytic activity [J]. Mater. Chem. Phys., 2018, 212: 69

- [3] Kumaresan N, Ramamurthi K, Babu R R, et al. Hydrothermally grown ZnO nanoparticles for effective photocatalytic activity [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 418: 138
- [4] Parthibavarman M, Karthik M, Prabhakaran S. Facile and one step synthesis of WO₃ nanorods and nanosheets as an efficient photocatalyst and humidity sensing material [J]. *Vacuum*, 2018, 155: 224
- [5] Yang Y, Zhang C, Lai C, et al. BiOX (X=Cl, Br, I) photocatalytic nanomaterials: Applications for fuels and environmental management [J]. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2018, 254: 76
- [6] Li H, Li J, Ai Z H, et al. Oxygen vacancy-mediated photocatalysis of BiOCl: reactivity, selectivity, and perspectives [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57: 122
- [7] Wang J Z, Li H L, Yan X R, et al. Synergistic enhancement of the visible-light photocatalytic activity of hierarchical 3D BiOCl_xBr_{1-x}/graphene oxide heterojunctions for formaldehyde degradation at room temperature [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 795: 120
- [8] Razavi-Khosroshahi H, Mohammadzadeh S, Hojamberdiev M, et al. BiVO₄/BiOX (X=F, Cl, Br, I) heterojunctions for degrading organic dye under visible light [J]. *Adv. Powder Technol.*, 2019, 30: 1290
- [9] Zhang K L, Liu C M, Huang F Q, et al. Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalysts [J]. *Appl. Catal.*, 2006, 68B: 125
- [10] Pare B, Sarwan B, Jonnalagadda S B. The characteristics and photocatalytic activities of BiOCl as highly efficient photocatalyst [J]. *J. Mol. Struct.*, 2012, 1007: 196
- [11] Liu J Q, Wu Y C. Recent advances in the high performance BiOX (X=Cl, Br, I) based photo-catalysts [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2015, 30: 1009
(刘家琴, 吴玉程. 基于BiOX(X=Cl、Br、I)新型高性能光催化材料的最新研究进展 [J]. *无机材料学报*, 2015, 30: 1009)
- [12] Sun D F, Li J P, Feng Z H, et al. Solvothermal synthesis of BiOCl flower-like hierarchical structures with high photocatalytic activity [J]. *Catal. Commun.*, 2014, 51: 1
- [13] Li Y Y, Liu J P, Jiang J, et al. UV-resistant superhydrophobic BiOCl nanoflake film by a room-temperature hydrolysis process [J]. *Dalton Trans.*, 2011, 40: 6632
- [14] Wang Y Q, Zhai M, Feng H W, et al. Research progress in bismuth oxyhalide compounds photocatalysts [J]. *Chem. Ind. Eng. Pro.*, 2014, 33: 660
(王燕琴, 瞿梦, 冯红武等. 卤氧化铋光催化剂的研究进展 [J]. *化工进展*, 2014, 33: 660)
- [15] Zhang X, Ai Z H, Jia F L, et al. Generalized one-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOX (X=Cl, Br, I) nanoplate microspheres [J]. *J. Phys. Chem.*, 2008, 112C: 747
- [16] Yuan X Y. Progress in preparation of graphene [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2010, 26: 561
(袁小亚. 石墨烯的制备研究进展 [J]. *无机材料学报*, 2010, 26: 561)
- [17] Liu J C, Liu L, Bai H W, et al. Gram-scale production of graphene oxide-TiO₂ nanorod composites: towards high-activity photocatalytic materials [J]. *Appl. Catal.*, 2011, 106B: 76
- [18] Jiang J, Zhao K, Xiao X Y, et al. Synthesis and facet-dependent photoreactivity of BiOCl single-crystalline nanosheets [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 4473
- [19] Yang H G, Wang H Y, Tian K, et al. Enhanced gas sensing properties to NO₂ of SnO₂/rGO nanocomposites synthesized by microwave-assisted gas-liquid interfacial method [J]. *Ceram. Int.*, 2018, 44: 4900
- [20] Song H J, Xia L X, Jia X H, et al. Polyhedral α -Fe₂O₃ crystals@RGO nanocomposites: Synthesis, characterization, and application in gas sensing [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018, 732: 191
- [21] Wei L F, Yu C L. Research progress of graphene/semiconductor composite photocatalysts [J]. *Nonferrous Met. Sci. Eng.*, 2013, 4 (3): 34
(魏龙福, 余长林. 石墨烯/半导体复合光催化剂的研究进展 [J]. *有色金属科学与工程*, 2013, 4(3): 34)
- [22] Fu Y S, Sun X Q, Wang X. BiVO₄-graphene catalyst and its high photocatalytic performance under visible light irradiation [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2011, 131: 325
- [23] Zhou F, Shi R, Zhu Y F. Significant enhancement of the visible photocatalytic degradation performances of γ -Bi₂MoO₆ nanoplate by graphene hybridization [J]. *J. Mol. Catal.*, 2011, 340A: 77
- [24] Wang N N, Huang J F, Cao L Y, et al. Influence of temperature on oxidation resistance of carbon/carbon composites modified by a hydrothermal treatment [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2009, 24: 948
(王妮娜, 黄剑锋, 曹丽云等. 反应温度对水热改性炭/炭复合材料抗氧化性能的影响 [J]. *无机材料学报*, 2009, 24: 948)
- [25] Hu Q, Qu W W, Yu M Y, et al. Photocatalytic performance of cellulose/CdS nanocomposites prepared by hydrothermal method [J]. *Mater. Rev.*, 2016, 30(11): 20
(胡琼, 曲雯雯, 余明远等. 水热法制备纤维素基CdS纳米复合材料及其光催化性能研究 [J]. *材料导报*, 2016, 30(11): 20)
- [26] Li X S, He W X, Zhang Y Q, et al. Effect of the hydrothermal temperature on Ni(OH)₂/RGO composite's structure and electrochemical performance [J]. *J. Funct. Mater.*, 2016, 47: 8200
(李兴盛, 赫文秀, 张永强等. 水热温度对Ni(OH)₂/RGO复合材料结构及其电化学性能影响 [J]. *功能材料*, 2016, 47: 8200)
- [27] Xing B, Zhu W J, Zheng X P, et al. Electrochemiluminescence immunosensor based on quenching effect of SiO₂@PDA on SnO₂/rGO/Au NPs-luminol for insulin detection [J]. *Sens. Act.*, 2018, 265B: 403
- [28] Cao S H, Guo C F, Lv Y, et al. A novel BiOCl film with flowerlike hierarchical structures and its optical properties [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20: 275702
- [29] Kang S, Pawar R C, Pyo Y, et al. Size-controlled BiOCl-RGO composites having enhanced photodegradative properties [J]. *J. Exp. Nanosci.*, 2016, 11: 259
- [30] Yu X, Shi J J, Feng L J, et al. A three-dimensional BiOBr/RGO heterostructural aerogel with enhanced and selective photocatalytic properties under visible light [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 396: 1775
- [31] Wang D H, Gao G Q, Zhang Y W, et al. Nanosheet-constructed porous BiOCl with dominant {001} facets for superior photosensitized degradation [J]. *Nanoscale*, 2012, 4: 7780
- [32] Wang Y, Liu X Y, Xu X, et al. Preparation and characterization of reduced graphene oxide/Fe₃O₄ nanocomposite by a facile in-situ

- deposition method for glucose biosensor applications [J]. Mater. Res. Bull., 2018, 101: 340
- [33] Qin Y L, Zhao W W, Zhao P Y, et al. Synthesis of ZnS-TiO₂ and ZnS-TiO₂/RGO photocatalytic nanocomposites and their photocatalytic properties under visible light [J]. Trans. Shenyang Ligong. Univ., 2018, 37(2): 49
(秦艳利, 赵文文, 赵鹏羽等. ZnS-TiO₂与ZnS-TiO₂/RGO光催化纳米复合材料的制备及其可见光降解性能研究 [J]. 沈阳理工大学学报, 2018, 37(2): 49)
- [34] Soltani T, Entezari M H. Solar photocatalytic degradation of RB5 by ferrite bismuth nanoparticles synthesized via ultrasound [J]. Ultrason. Sonochem., 2013, 20: 1245
- [35] Tu X M, Luo S L, Chen G X, et al. One-Pot Synthesis, characterization, and enhanced photocatalytic activity of a BiOBr-graphene composite [J]. Chem. Eur. J., 2012, 18: 14359
- [36] Liu Z, Xu W C, Fang J Z, et al. Decoration of BiOI quantum size nanoparticles with reduced graphene oxide in enhanced visible-light-driven photocatalytic studies [J]. Appl. Surf. Sci., 2012, 259: 441
- [37] Liu Z, Robinson J T, Sun X M, et al. PEGylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs [J]. J. Am. Chem. Soc., 2008, 130: 10876
- [38] Lightcap I V, Kosel T H, Kamat P V. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional catalyst mat. storing and shuttling electrons with reduced graphene oxide [J]. Nano. Lett., 2010, 10: 577
- [39] Liu H Q, Gu X N, Chen F, et al. Preparation of nano BiOCl microsphere and its fabrication mechanism [J]. Chin. J. Catal., 2011, 32: 129
(刘红旗, 顾晓娜, 陈 锋等. BiOCl纳米片微球的制备及其形成机理 [J]. 催化学报, 2011, 32: 129)
- [40] Wu Z M, Cai X, Zhang L, et al. Preparation of BiOCl - graphene composites and their photocatalytic activity [J]. Dye. Finis., 2015, 41(14): 1
(吴志敏, 蔡 祥, 张丽等. 氯氧化铋-石墨烯复合材料的制备及光催化性能 [J]. 印染, 2015, 41(14): 1)
- [41] Dong S Y, Pi Y Q, Li Q L, et al. Solar photocatalytic degradation of sulfanilamide by BiOCl/reduced graphene oxide nanocomposites: Mechanism and degradation pathways [J]. J. Alloys Compd., 2016, 663: 1

(责任编辑:吴 岩)