

## 三维花状Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOBr异质结的制备及对多种染料的降解性能

赵琪 刘蕊蕊\* 张璿珺 解帅 王静 曹延鑫 冀志江\*

(中国建筑材料科学研究总院有限公司,绿色建筑材料国家重点实验室,北京 100024)

**摘要:** 利用水热法以十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为结构导向剂以及溴源,成功地制备了三维花状Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOBr异质结。通过X射线粉末衍射、扫描电镜、透射电镜、紫外可见漫反射光谱、光电流、Nyquist曲线和电子顺磁共振分别对样品的结构、形貌、组成和光电化学性能进行了表征。结果表明,20~30 nm的BiOBr纳米粒子均匀地附着在Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>薄片上形成三维花状结构。Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOBr与纯Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>相比,扩展了可见光的响应范围,且提高了催化剂光生电子与空穴的分离效率。光降解实验表明 $w_{\text{DDAB}}/w_{\text{CTAB}}=2.6$ 时Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOBr的光催化性能最优。在300 W氙灯(波长>420 nm)可见光照射下,其在降解罗丹明B中表现出最高的反应速率常数( $0.099\ 7\ \text{min}^{-1}$ ),分别约为Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>( $0.037\ 6\ \text{min}^{-1}$ )和BT-4( $0.052\ 3\ \text{min}^{-1}$ ,  $w_{\text{DDAB}}/w_{\text{CTAB}}=3.9$ )的2.7倍和1.9倍,且6个循环后活性依然没有明显衰减。Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOBr异质结还可以无选择性地降解其他类型的有机染料,如亚甲基蓝、孔雀石绿和甲基橙。最后,基于活性物种捕获实验和Mulliken原子电负性理论计算结果,提出了Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOBr异质结的光降解机理。

**关键词:** Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>; BiOBr; 异质结; 染料; 光催化

中图分类号: O614.53+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2022)02-0321-12

DOI: 10.11862/CJIC.2022.028

### Three-Dimensional Flower-like Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOBr Heterojunction: Preparation and Degradation Properties for Various Dyes

ZHAO Qi LIU Rui-Rui\* ZHANG Jin-Jun XIE Shuai WANG Jing CAO Yan-Xin JI Zhi-Jiang\*

(State Key Laboratory of Green Building Materials, China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

**Abstract:** A three-dimensional flower-like Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOBr heterojunction was successfully prepared by a hydrothermal approach using didodecyldimethylammonium bromide (DDAB) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as structure-directing agents and Br sources. The as-prepared photocatalysts were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope, transmission electron microscopy, UV-visible diffuse reflection spectroscopy, transient photocurrent, Nyquist plots, and electron paramagnetic resonance to investigate the structure, morphology, composition, and photoelectrochemical properties. The results showed that 20-30 nm BiOBr nanoparticles were uniformly attached to Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> sheet to form a three-dimensional flower shape structure. Compared with pure Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOBr showed a wide visible response range and effective separation efficiency of photogenerated electrons and holes. The optimum photocatalytic performance of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOBr when  $w_{\text{DDAB}}/w_{\text{CTAB}}=2.6$  was verified by photodegradation experiments. Under the irradiation of a 300 W Xe lamp with 420 nm filter, it showed the highest reaction rate constant ( $0.099\ 7\ \text{min}^{-1}$ ) in the degradation of rhodamine B, which was about 2.7 times and 1.9 times of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> ( $0.037\ 6\ \text{min}^{-1}$ ) and BT-4 ( $0.052\ 3\ \text{min}^{-1}$ ,  $w_{\text{DDAB}}/w_{\text{CTAB}}=3.9$ ), respectively, and the activity was no significant decrease after 6 cycles. Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOBr heterojunction can also non-selectively degrade other types of organic dyes, such as methylene blue, malachite green, and methyl orange. Finally, the photodegradation mechanism of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/

收稿日期:2021-09-13。收修改稿日期:2021-11-30。

“一带一路”共建国家绿色建筑技术和标准研发与应用(No.2020YFE0200300-08)和中国建筑材料科学研究总院有限公司(CBMA)前沿探索基金项目(ZA-7)资助。

\*通信联系人。E-mail: shanqingliurui@163.com, jzj1618@126.com

BiOBr heterojunctions was proposed by the active species capture experiment and Mulliken theoretical calculation of atomic electronegativity.

**Keywords:**  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; BiOBr; heterojunction; dye; photocatalysis

## 0 引言

近几十年来,半导体光催化技术被认为是应对能源短缺和环境污染最有前途的技术之一<sup>[1-5]</sup>。传统的宽带隙光催化剂如  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$  等,只能吸收和利用紫外光,而对占太阳光较大比例的可见光没有响应。 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  作为铋系材料的代表,其带隙为 2.7~2.8 eV,可吸收部分波段的可见光<sup>[6-8]</sup>。然而, $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  光生载流子高的复合率、窄的光响应波段、低的比表面积等缺点严重限制了其应用。为了解决以上问题,研究者通过引入本征缺陷、掺杂、晶面调节、构造异质结等策略来改善  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的光催化性能<sup>[9-14]</sup>。

目前,由低维纳米尺度单元构建的三维(3D)分级层状结构具有比表面积大、孔隙丰富、可控性强等优点,被认为是提高纳米材料光催化性能的有效途径<sup>[15]</sup>。纳米笼<sup>[16]</sup>、纳米花状<sup>[17]</sup>、肚脐状<sup>[18]</sup>等形貌的 3D 层状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  被陆续报道。这些三维结构一般通过调控合成过程中的一些参数获得,包括使用表面活性剂<sup>[19-20]</sup>、调节 pH 值<sup>[21-22]</sup>、使用醇作为溶剂<sup>[23-24]</sup>以及引入无机盐<sup>[25]</sup>等。虽然 3D 结构的形成使得  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  表现出增强的光催化性能,但其低的量子效率以及有限的可见光响应范围限制了其应用。

将  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  与其他半导体结合构建异质结,被认为是调节其能带结构和光吸收的有效策略<sup>[26-28]</sup>。溴化铋(BiOBr),作为另一种 Bi 系光催化剂,因具有合适的带隙以及和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  相似的层状结构(都由  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$  薄片组成),故具有良好的载流子迁移能力和较宽的可见光吸收。因此,BiOBr/ $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  复合材料由于其匹配的能级和晶格特性,受到越来越多的关注。例如,Hu 等<sup>[27]</sup>报道了 3D 分级结构的 BiOBr 纳米点/ $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  p-n 异质结构,其对亚甲基蓝和苯酚的降解表现出较高的光催化活性。Wang 等<sup>[28]</sup>研究发现  $\text{BiOX}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 均能提高  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的光催化性能,其中 BiOBr 对  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  光催化选择性氧化苕醇的性能改善最大,但其增强的光催化反应机理尚不明确。据我们所知,BiOBr 的合成基本上是采用有刺激性和腐蚀性的  $\text{KBr}/\text{NaBr}$  作为溴源,同时所获材料形貌不易调控,性能不稳定。

基于此,我们报道了以十二烷基二甲基溴化铵

(DDAB)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂和溴源,通过简单的一步水热法直接制备了高质量的 3D 结构  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiOBr}$  复合材料,其对多种染料都具有高效降解性能。我们先后考察了反应溶液中 DDAB 与 CTAB 的质量比对产物微观结构、光学以及光催化性能的影响。通过对罗丹明 B(RhB)、亚甲基蓝(MB)、甲基橙(MO)、孔雀石绿(MG)等活性染料的降解测试,评价了  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiOBr}$  复合材料的光催化活性和光催化稳定性。通过自由基捕获实验和电子顺磁共振(EPR)结果,探讨了  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiOBr}$  对染料的降解机理。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

所有试剂均为分析纯,使用时无需进一步纯化。 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、DDAB、CTAB、草酸铵(AO)、对苯醌(*p*-BQ)、叔丁醇(TBA)、RhB、MO、MB、MG 均购自上海 Aladdin 生化科技有限公司。

### 1.2 制备

样品采用水热法制备。具体步骤:将 1 mmol  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和 2 mmol  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶于 30 mL 去离子水中,25 °C 连续搅拌形成澄清溶液。然后加入指定数量的 DDAB 和 CTAB(二者质量比分别为 0.5、1.3、2.6 和 3.9)制备一系列样品。反应溶液在 25 °C 下持续搅拌 30 min,然后转移到内衬为聚四氟乙烯的高压釜中 160 °C 静态反应 12 h。最后,经过滤、洗涤、离心、80 °C 烘干、研磨获得最终产物,产物分别记为 BT-1、BT-2、BT-3、BT-4。为了对比,在相同的反应条件下,不添加 CTAB 和 DDAB 的情况下,制备了纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ;在不添加  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  及 DDAB 和 CTAB 的质量比为 2.6 的情况下,制备了纯 BiOBr。

同时,将水热反应温度分别设置为 180 和 200 °C,保持其他反应参数不变,获得的样品分别命名为 BT-3-180、BT-3-200;将水热反应时间分别设置为 18 和 24 h,保持其他反应参数不变,获得的样品分别命名为 BT-3-18、BT-3-24。

### 1.3 表征

利用 Rigaku ultima IV 多功能 X 射线衍射仪,以

Cu K $\alpha$  靶为辐射源( $\lambda=0.154\ 1\ \text{nm}$ ),在管电压和管电流分别为 40 kV 和 30 mA 下,测定样品的 XRD 图,扫描范围为  $5^\circ\sim 80^\circ$ 。采用 ZEISS sigma500 型场发射扫描电镜(FESEM,工作电压 10 kV)和高分辨率 JEOL JEM-2100F 型透射电镜(TEM,工作电压 200 kV)研究了样品的形貌和微观结构。在 FESEM 测量中还附带测试了材料的能谱(EDS)图和元素映射图,确定了材料的元素组成。在岛津 UV-3600+ 型分光光度计上测量了样品的紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS),以 Ba<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为参比样品。利用 ASAP 2460 型低温氮气吸脱附仪测定了样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线,以探测样品的比表面积和孔结构。采用德国 Bruker A200 光谱仪测试了样品的 EPR 光谱,以表征样品的羟基自由基信号强度。利用总有机碳分析仪(Multi N/C 3100, Analytik Jena, AG, 德国)测定所降解溶液的总有机碳(TOC)含量。

#### 1.4 光催化活性

通过分别降解  $10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  RhB、MO、MB 和 MG 染料来评价制备样品的光催化性能。将 0.1 g 光催化剂加入 100 mL 染料溶液中,在黑暗中搅拌 30 min,达到吸附-脱附平衡。以配有截止滤波器的 300 W Xe 灯(波长  $\lambda\geq 420\ \text{nm}$ ,光照距离为 15 cm,光照强度为  $400\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ )作为可见光源。每隔一段时间取悬浮液 10 mL,离心取上清液,利用紫外可见分光光度计进行分析。通过监测染料最大吸收波长下的吸光度的变化来评价其光催化性能。其中, RhB、MB、MO 和 MG 的最大吸收波长分别为 554、664、464 和 617 nm。在循环实验中,光催化剂经过离心、洗涤,然后再分散到染料溶液中,进行下一轮降解实验。

#### 1.5 光电化学性能测试

光电化学性能利用电化学工作站(CHI 660E 型号,上海辰华仪器有限公司生产)进行测试。将 4 mg 样品分散在 1 mL 溶剂( $V_{\text{水}}:V_{\text{异丙醇}}=3:1$ )中,再加入 50  $\mu\text{L}$  5% Nafion 溶液,超声分散后,取上述混合液滴在电极上,涂覆面积为  $1\ \text{cm}\times 1\ \text{cm}$ ,在  $60\ ^\circ\text{C}$  下真空干燥 6 h 后备用。采用标准三电极体系在电化学工作站进行光电流( $I-t$ )曲线和交流阻抗(EIS)曲线测试,以 Pt 片作对电极,Ag/AgCl 作参比电极,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液( $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )作为电解液。在光电流测试时,采用 300 W Xe 灯间隔照射,测试  $I-t$  曲线。交流阻抗测试时仅自然光照射,没有额外开灯。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构

采用 XRD 研究了样品的晶体结构,如图 1 所示。位于  $2\theta=28.4^\circ$ 、 $32.8^\circ$ 、 $47.2^\circ$  处明显的衍射峰分别归属于斜方晶相 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的 (131)、(060)、(202) 晶面 (PDF No. 73-1266); 位于  $2\theta=11.1^\circ$ 、 $25.3^\circ$ 、 $31.7^\circ$ 、 $39.5^\circ$ 、 $57.5^\circ$  处的特征峰分别归属于四方晶相 BiOBr 的 (001)、(101)、(102)、(112)、(212) 晶面 (PDF No. 03-0733)。图 1 中制备的纯 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的 XRD 图与其标准图 (PDF No. 73-1266) 完全吻合。BT-1、BT-2、BT-3、BT-4 的 XRD 图中均出现了 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 和 BiOBr 的典型衍射峰,这表明 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOBr 复合材料的成功制备。此外,随着 DDAB 与 CTAB 质量比的增大, BiOBr 的 (101) 晶面特征峰变得更尖锐, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的 (131) 晶面特征峰变弱,说明 BiOBr 在复合材料中的含量随着 DDAB 与 CTAB 质量比的增加而逐渐增大<sup>[29]</sup>,也就是说,复合材料的晶体结构和组成受模板剂 DDAB 和 CTAB 添加量的影响。

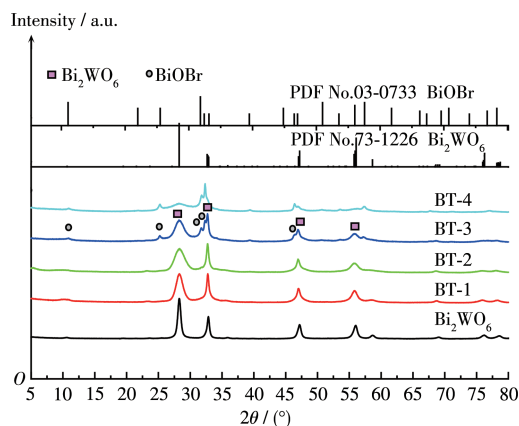


图1 样品的XRD图

Fig.1 XRD patterns of the samples

图 2 为样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线和 BJH (Barrette-Joyner-Halenda) 孔径分布曲线。如图 2A 所示,所有样品都表现出典型的 IV 型等温线,且在  $p/p_0=0.5\sim 1.0$  范围内具有不同的 H3 型吸附滞后环(根据 IUPAC 分类),这表明样品在微介孔范围内存在不同孔径的孔隙。如图 2B 所示, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>、BT-1、BT-3、BT-4 的尺寸分布主要集中在 20~90 nm 的范围内,而纯 BiOBr 中没有表现出明显的孔分布。Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 和复合材料中微介孔的存在有利于光催化性能的提升。Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>、BT-1、BT-3、BT-4、BiOBr 的 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 比表面积( $S_{\text{BET}}$ )和总孔体积( $V_p$ )见表 1。



其中  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的 BET 比表面积最大 ( $25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )。与  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  相比, BT-3 的比表面积 ( $17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) 有所减小, 但其孔隙体积 ( $0.1136 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) 比  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的 ( $0.1034 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) 大。BiOBr 的孔隙体积 ( $0.0005 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和比表

面积 ( $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) 最小。较大的比表面积有利于污染物的吸附, 较大的介孔孔容有利于光生空穴的扩散, 这些均有利于催化剂的光催化性能。

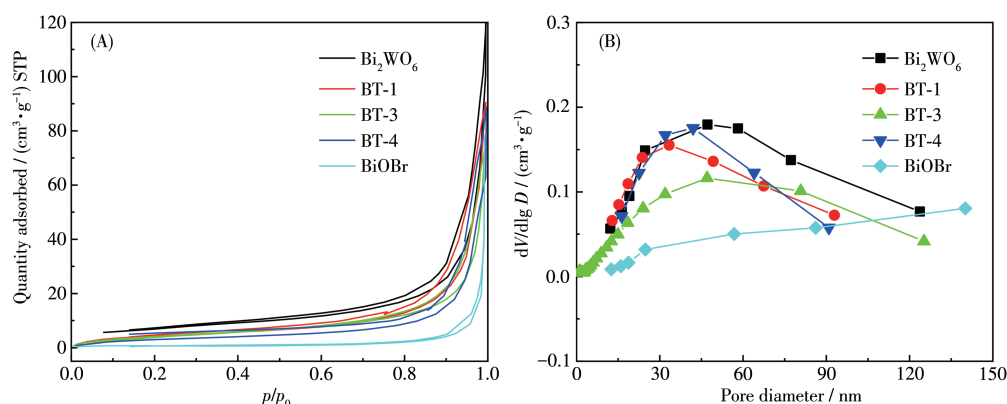


图2 样品的(A)  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线和(B) 孔径分布曲线

Fig.2 (A)  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms and (B) corresponding pore size distribution curves of the samples

表1 样品的  $S_{\text{BET}}$ 、 $V_p$ 、 $E_g$  和降解 RhB 时的反应速率常数 ( $k$ )

Table 1  $S_{\text{BET}}$ ,  $V_p$ ,  $E_g$  of the samples, and reaction rate constant ( $k$ ) for degradation of RhB

| Parameter                                           | $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ | BT-1   | BT-2   | BT-3   | BT-4   | BiOBr  |
|-----------------------------------------------------|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | 25                       | 16     | —      | 17     | 12     | 3      |
| $V_p / (\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$            | 0.1034                   | 0.1340 | —      | 0.1136 | 0.0738 | 0.0005 |
| $E_g / \text{eV}$                                   | 2.70                     | 2.67   | 2.54   | 2.41   | 2.68   | 2.68   |
| $k / \text{min}^{-1}$                               | 0.0376                   | 0.0814 | 0.0790 | 0.0997 | 0.0523 | 0.0600 |

## 2.2 形貌

图3为 BT-1、BT-2、BT-3、BT-4 的 FESEM 图。结果表明, 随着 DDAB 与 CTAB 质量比的变化, 样品形

态发生较大变化, 如图 3A~3D 所示。随着 DDAB 与 CTAB 质量比的增加, 越来越多 20~30 nm 的 BiOBr 纳米粒子均匀地附着在  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  薄片上, 形成了尺寸

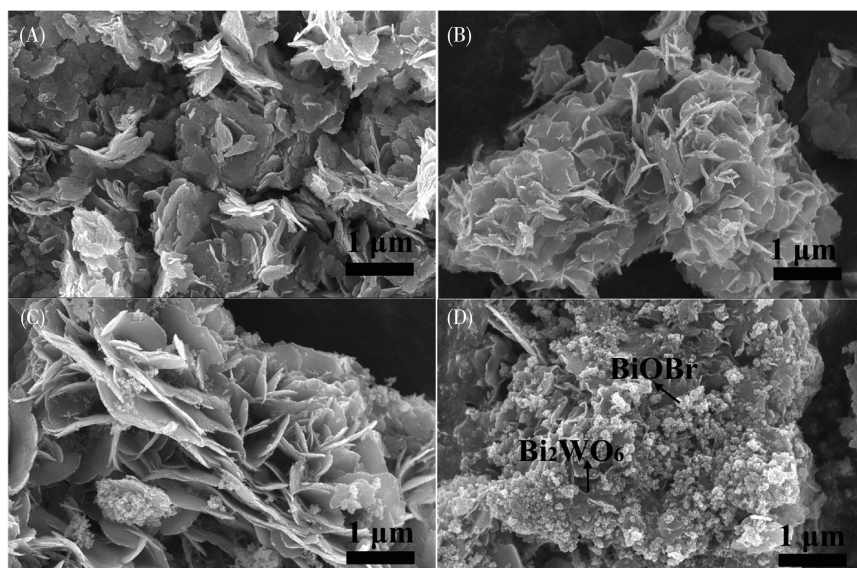


图3 (A) BT-1、(B) BT-2、(C) BT-3、(D) BT-4 的 FESEM 图

Fig.3 FESEM images of (A) BT-1, (B) BT-2, (C) BT-3, and (D) BT-4



为3~5  $\mu\text{m}$ 的三维花状结构Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOBr复合材料。这说明在反应体系中更多DDAB的加入可以抑制Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的形成,促进Bi<sup>3+</sup>与Br<sup>-</sup>结合形成BiOBr。元素映射图(图S1, Supporting information)证明BT-3中Bi、W、O、Br元素分布均匀,EDS谱图进一步证明Bi、W、O、Br元素在复合材料中共存。以上结果均说明通过简单的双模板法成功制备了Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOBr复合材料,这与XRD结果相一致。

通过TEM和HRTEM手段进一步表征了BT-3光催化剂的微观结构,如图4、5所示。图4有力地证明了Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOBr复合材料是由Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>纳米片和BiOBr纳米颗粒组成,这两相的确定通过HRTEM进一步证实(图5)。0.31和0.28 nm的晶面间距分别对应斜方晶系Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的(131)晶面和正方晶系BiOBr的(012)晶面,这进一步验证了Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOBr纳米晶异质结的形成。

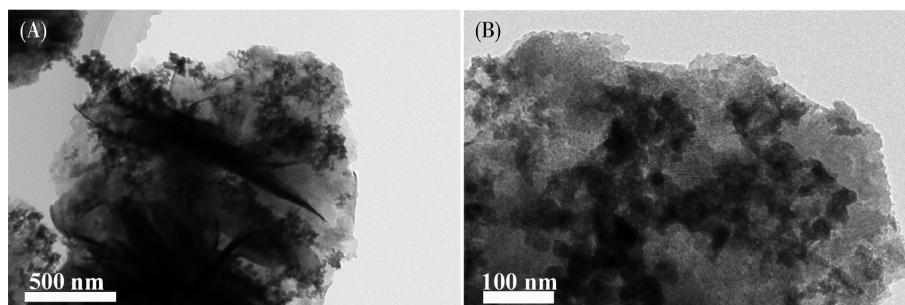


图4 BT-3的TEM图

Fig.4 TEM images of BT-3

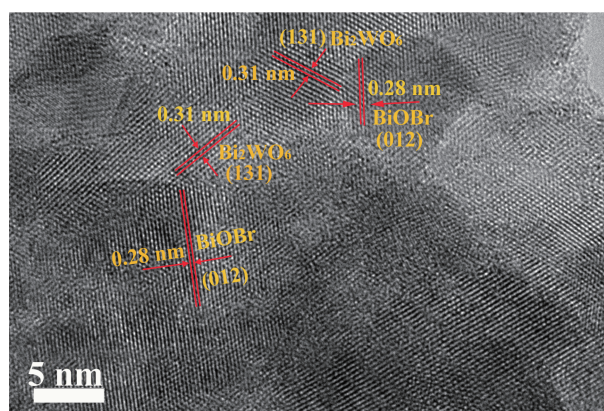


图5 BT-3的HRTEM图

Fig.5 HRTEM image of BT-3

### 2.3 光电化学性质

采用紫外可见分光光度计对制备样品的紫外可见吸收性质进行了测定,结果如图6A所示,所有的Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOBr样品与纯Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>、纯BiOBr相比均表现出较强的可见光吸收,且纯Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>和纯BiOBr的吸收边约为426、437 nm,而Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOBr复合材料的吸收边在454~521 nm之间,该吸收范围有利于光诱导空穴和电子的产生。样品复合后吸收边发生明显红移,归因于Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOBr异质结的形成。根据能隙方程 $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$ ,作出 $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$ 曲线,如图6B所示,方程中 $\alpha$ 、 $A$ 、 $\nu$ 、 $E_g$ 、 $h$ 分别为吸收系数、吸光度、光频率、带隙能和普朗克常数, $n$ 取决于半导体的跃迁类型<sup>[30-31]</sup>,若半导体能带属于间接跃

迁则 $n$ 值取1,若半导体能带属于直接跃迁则 $n$ 值取4。由于Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>和BiOBr的能带都属于间接跃迁,因此 $n$ 值取4<sup>[31]</sup>。根据曲线的线性部分外延线的截距得出,纯Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>、纯BiOBr、BT-1、BT-2、BT-3、BT-4的 $E_g$ 分别为2.70、2.68、2.67、2.54、2.41和2.68 eV(表1)。Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOBr复合材料(BT-4除外)的 $E_g$ 值均低于BiOBr和Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>。带隙的减小有利于电荷的转移,从而提高了光催化性能。BT-4比纯Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的带隙能低,但与纯BiOBr相比带隙能并没有减小(两者相等),可能是测量误差以及在该条件下获得的异质结效应不明显导致的。

对制备样品的瞬态光电流和Nyquist图进行了研究,如图6C、6D所示。由图6C可知,光电流密度

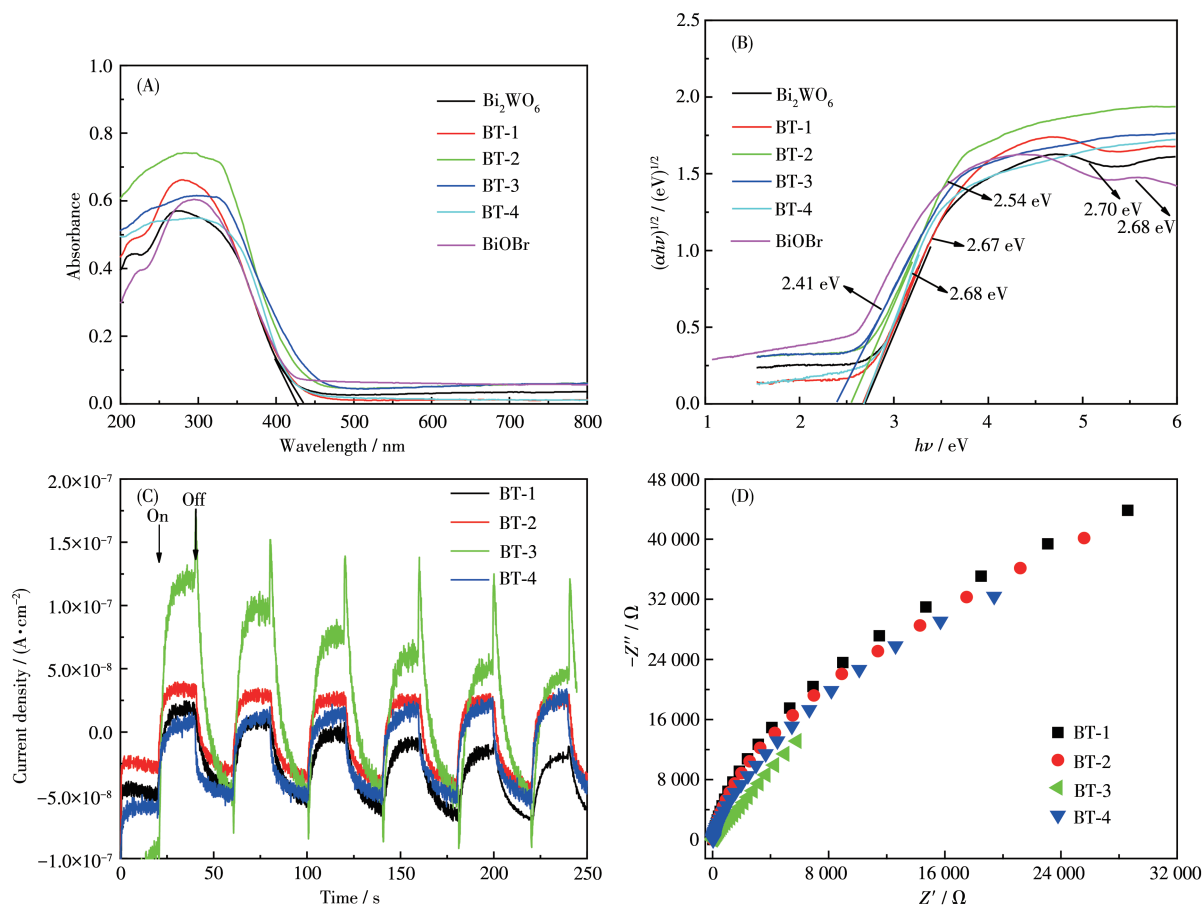


图6 样品的(A) UV-Vis DRS谱图、(B)  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$ 图、(C) 瞬态光电流曲线和(D) Nyquist图

Fig.6 (A) UV-Vis DRS spectra, (B)  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$  curves, (C) transient photocurrent curves, and (D) Nyquist plots of the samples

越大,光电化学性能越好。BT-3在光激发下具有最大的光电流密度,约是BT-1的2.2倍,这表明异质结中适当比例的 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 和 $\text{BiOBr}$ 促进了光生电子-空穴对的有效分离<sup>[32]</sup>。另外,BT-3曲线显示光激发后有一个跳跃,这可能是因为材料受到光激发后部分载流子响应有一定延迟,产生的电子-空穴随着光照时间的延长而逐渐分离。此外,相比于BT-1、BT-2、BT-4,BT-3具有最小的Nyquist图圆弧半径(图6D),这说明BT-3具有较低的光生载流子转移电阻。综上所述, $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiOBr}$ 异质结的构建可以促进光生载流子的有效分离和转移,从而表现出良好的光催化活性。

## 2.4 光催化活性

我们首先以RhB染料为目标污染物,评价了材料对RhB染料的吸附和光催化性能。如图7A所示,对比研究了不同条件下制备的系列 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiOBr}$ 的光催化性能。光催化降解前,在黑暗条件下将样品在染料溶液中吸附0.5 h,基本建立了吸附-脱附

平衡。在没有光催化剂的情况下,RhB的降解几乎可以忽略不计(图7A),说明在可见光下可以排除RhB的自降解作用。同时对比图7A中的曲线发现,合成的BT-3具有最高的光催化活性,40 min内对RhB的降解率接近100%。而在没有DDAB和CTAB情况下获得的纯 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的降解率仅为90%,在不添加 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的情况下采用相同方法获得的纯 $\text{BiOBr}$ 的降解率仅为92%。可能的原因如下:(1) 异质结的形成是光催化性能提升的主要原因之一,使得BT-3展现最高的光催化活性。瞬态光电流结果验证了BT-3光生载流子的有效分离。(2) UV-Vis DRS结果证实了模板剂的加入拓宽了材料的光响应范围。但当DDAB与CTAB的质量比从2.6(BT-3)增加到3.9(BT-4)时,样品的光催化活性反而下降,这可能是由于过量的 $\text{BiOBr}$ 粒子覆盖在 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 表面,限制了光的吸收。(3)  $\text{BiOBr}$ 由于低的比表面积和孔体积以及弱的吸附性能,使得其光催化活性较低。(4) 虽然 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的比表面积较大,但与BT-3相比,较

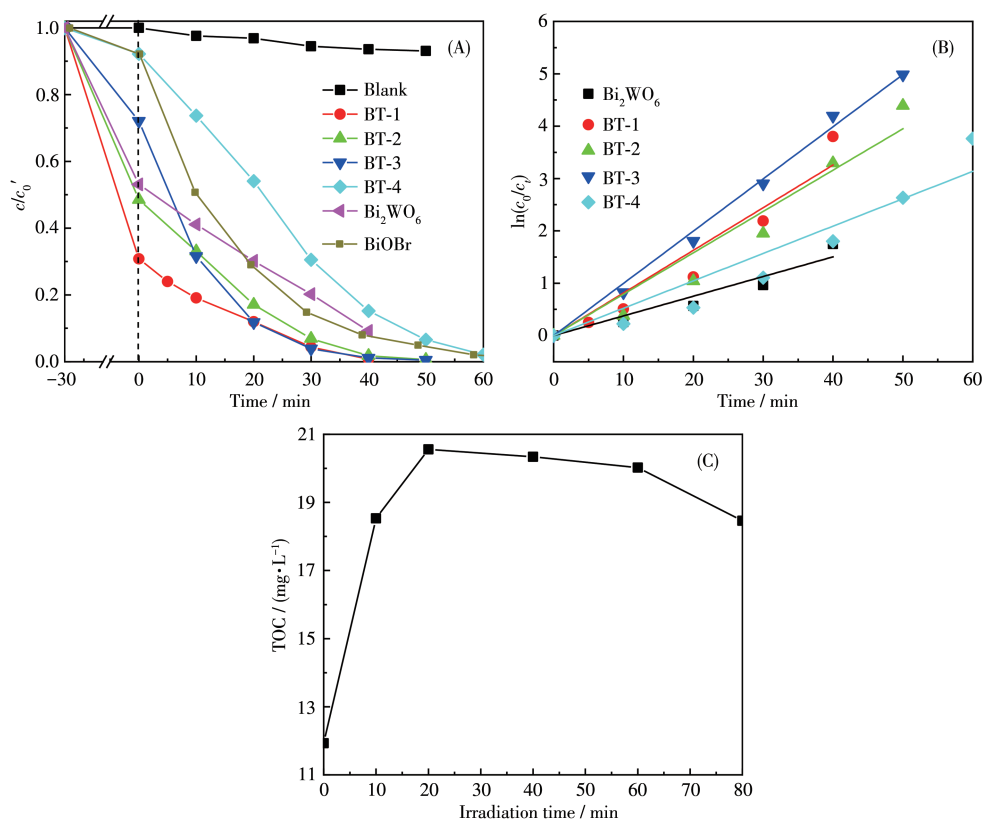


图7 (A) 样品对 RhB 的降解曲线; (B) 光催化降解 RhB 中的动力学拟合曲线; (C) RhB 降解中 TOC 值的变化曲线

Fig.7 (A) Degradation curves of RhB by the samples; (B) Kinetic fit curves for photodegradation of RhB; (C) TOC variation curves for photodegradation of RhB

高的载流子复合率(羟基自由基数量较少)以及较窄的光吸收范围,使得  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  光催化活性较低。另外,图 6C、6D 表明 BT-1 的光电流密度最低,但图 7 的结果显示 BT-4 的光催化活性最低,这可能与样品对染料的吸附能力有关。虽然 BT-1 光电流密度最低,但其对染料的吸附能力是 BT-4 的 8 倍多(图 7a),使得具有强吸附能力的 BT-1 的光催化活性稍高于 BT-4,这证明了样品对染料的吸附作用也是影响其光催化活性的重要原因之一。

同时,还研究了样品对 RhB 降解的反应动力学,结果如图 7B 所示。由图可知,不同样品对 RhB 的光催化降解均遵循准一级动力学模型。计算得出纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、纯  $\text{BiOBr}$ 、BT-1、BT-2、BT-3、BT-4 的反应速率常数分别为 0.037 6、0.060 0、0.081 4、0.079 0、0.099 7、0.052 3  $\text{min}^{-1}$ (表 1)。与以往的研究相比, BT-3 的光催化活性较好(表 S1, Supporting information)。本工作中合成的 BT-3 复合材料与文献<sup>[33-36]</sup>报道的同类材料相比,具有更优异的光催化活性且能无选择性地降解各种染料。虽然在文献<sup>[37]</sup>中报道的

同类材料中降解 RhB 的反应速率常数比 BT-3 更优,但其合成是在乙二醇溶液中反应且需要添加昂贵的离子液体,成本较高, BT-3 仅在纯水体体系下即可获得。

另外,在实际应用中,污染物的矿化是非常重要的,因此有必要对污染物的 TOC 值进行检测。图 7C 为 BT-3 在降解 RhB 过程中 TOC 值的变化。辐照时间从 0 min 增至 20 min 过程中, TOC 值由 11.93  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  升至 20.56  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,这可能与染料转变为中间有机碳产物有关。辐照时间从 20 min 增至 80 min 时, TOC 值开始下降,由 20.56  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  降至 18.46  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,表明形成的中间碳产物开始被分解,转化为无污染的  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

为考察水热温度对获得样品的光催化性能的影响,我们测试了 BT-3-180、BT-3-200 对 RhB 的降解活性。如图 8A 所示,水热温度在 180  $^{\circ}\text{C}$  下获得的 BT-3-180 光催化性能最好,催化活性的提高可归因于材料在水热过程中随着温度的升高,结晶性能逐渐变好,电子-空穴对得到了有效的分离。然而随



着水热温度继续升高,光催化活性却下降,这可能是由于水热温度太高,粒子易团聚,催化剂对光的吸收率下降,同时也降低了对有机染料分子的吸附能力。

为了考察水热时间对获得样品的光催化性能的影响,我们测试了BT-3-18、BT-3-24对RhB的降解活性,如图8B所示,水热时间分别为12和18 h获得的BT-3、BT-3-18的光催化活性接近,而水热时间延长至24 h获得的BT-3-24的催化性能反而下降。这是因为水热时间太长,不利于完美晶体的形成,可能导致球体塌陷、晶粒聚集等不利现象。从净化性能角度看,BT-3-180性能最优。但综合考虑降解性能、实验工序与节约能源等问题,优选BT-3。

为进一步验证 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiOBr}$ 异质结光催化剂的有效性,分别以RhB、MO、MB、MG染料作为目标污染物,测定了BT-3在可见光照射下的光催化活性,结果如图9A所示。可见光( $\lambda \geq 420 \text{ nm}$ )照射40

min后,RhB、MO、MB和MG染料的降解率分别为99.0%、91.8%、35.3%和95.8%,说明BT-3可以无选择性地降解各种有机染料。值得注意的是,BT-3对各种染料的吸附性能具有较大差异,为了寻找原因,对BT-3在不同pH值下的 $\zeta$ 电位值进行了测量,如图9B所示,确定了BT-3的零电位点(IEP)为8.6。因此,在中性的水溶液( $\text{pH} < \text{IEP}$ )中BT-3带正电<sup>[38]</sup>。事实上,MB、RhB、MG均是含有阳离子官能团的阳离子染料,在水溶液中可解离成带正电荷的离子<sup>[39]</sup>。而MO是一种典型的带负电的阴离子染料。因此带正电的BT-3由于静电引力对带负电的MO吸附较多,而对带正电的MB、RhB、MG具有较弱的吸附性能。

为了便于实际应用,通过循环实验对BT-3催化剂的使用寿命进行了评估,如图10A所示。结果表明,BT-3在6次循环后都没有明显的活性衰减。同时,BT-3光催化降解RhB前后的XRD图基本一致

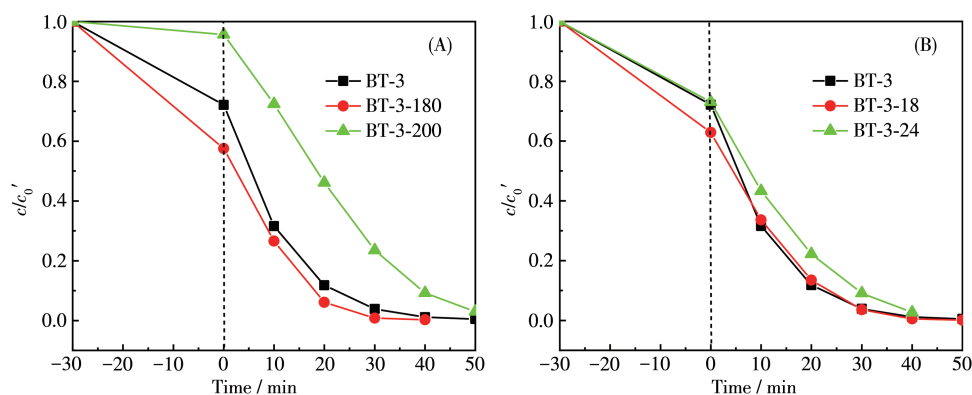


图8 (A) 不同水热温度下和(B) 不同水热时间下制备的样品对RhB的降解曲线

Fig.8 Degradation curves of RhB by the samples prepared (A) at different hydrothermal temperatures and (B) for different hydrothermal times

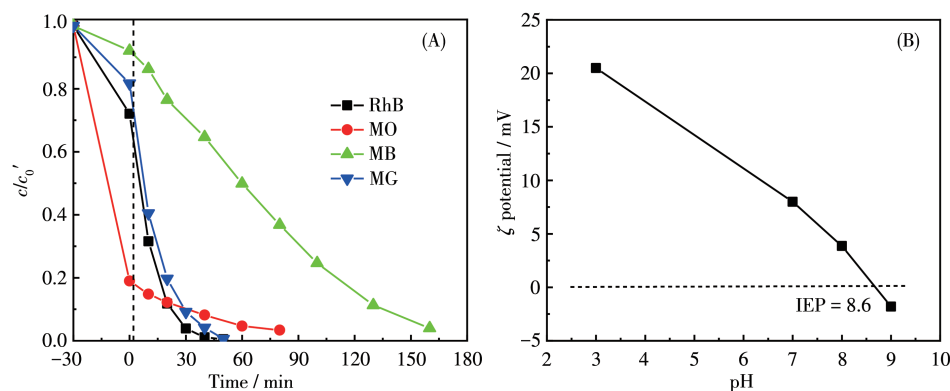


图9 (A) BT-3催化剂对不同染料的降解曲线; (B) BT-3在不同pH下的 $\zeta$ 电位

Fig.9 (A) Photodegradation curves of various dyes by BT-3; (B)  $\zeta$  potential of BT-3 at different pH values

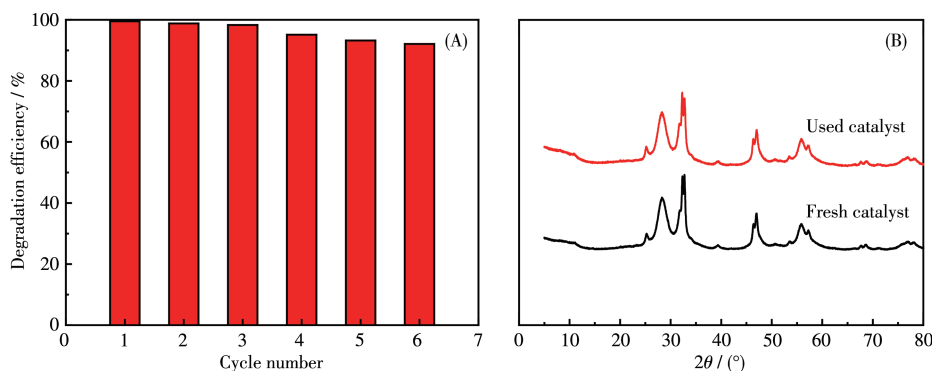


图10 (A) BT-3光催化降解RhB的稳定性; (B) BT-3光催化降解RhB前后的XRD图

Fig.10 (A) Stability of photocatalytic degradation of RhB by BT-3; (B) XRD patterns of BT-3 for RhB before and after photocatalytic degradation

(图10B)。以上实验结果证明了BT-3具有优异的稳定性。

## 2.5 光催化机理

采用TBA、*p*-BQ和AO分别作为羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )、超氧离子( $\cdot\text{O}_2^-$ )和空穴( $\text{h}^+$ )的捕获剂,进行活性物种捕集实验,测试条件:DMPO( $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )、300 W 氙灯光照、照射时间10 min、波长 $\lambda>420\text{ nm}$ ,结果如图11A所示。加入*p*-BQ后,光催化效率几乎没有变化,说明 $\cdot\text{O}_2^-$ 不是关键的活性物种。而AO和TBA的加入,明显抑制了RhB的光催化降解效率,说明 $\text{h}^+$ 和 $\cdot\text{OH}$ 在RhB的降解过程中起主要作用。另外,捕获剂的添加明显抑制了染料的吸附,众多研究者们也得到了类似的结果<sup>[40-41]</sup>。这可能是由于捕获剂的存在影响了催化剂表面的电荷、活性位以及官能团等,进而吸附性能受到影响。

采用EPR技术检测样品在光反应中产生的 $\cdot\text{OH}$ 信号的强弱,使用DMPO为 $\cdot\text{OH}$ 的自旋捕获剂。

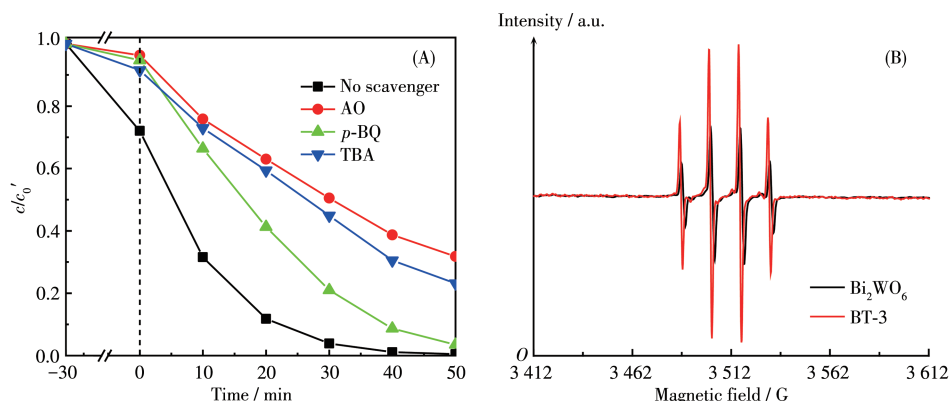
如图11B所示,在可见光(300 W、 $\lambda>420\text{ nm}$ )照射条件下,纯 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 和BT-3都出现了强度比为1:2:2:1的DMPO- $\cdot\text{OH}$ 自旋加合物的典型四重峰,但是BT-3的 $\cdot\text{OH}$ 的信号明显比纯 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的高很多,这说明BT-3的光催化活性比纯 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 高,这与图7A中的实验结果一致,同时也验证了图11A中的活性物种捕获实验结果。

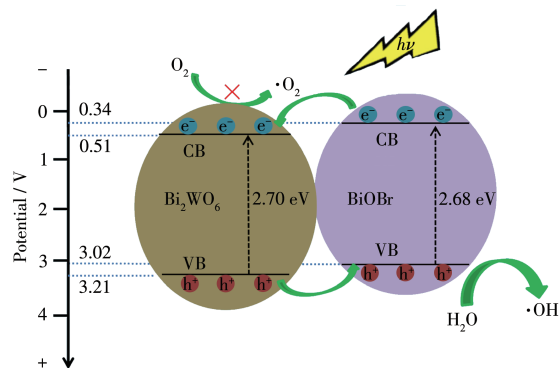
根据以上实验结果和Mulliken原子电负性理论计算,提出了 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiOBr}$ 异质结降解染料的光催化机理,如图12所示。图12描述了 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiOBr}$ 异质结表面光催化过程中电子和空穴的能量位置以及载流子的迁移情况。材料的导带(CB)和价带(VB)电位可由Mulliken原子电负性理论计算得出<sup>[42]</sup>,计算公式如下:

$$E_{\text{CB}} = X - E_{\text{e}} - 0.5E_{\text{g}} \quad (1)$$

$$E_{\text{VB}} = E_{\text{CB}} + E_{\text{g}} \quad (2)$$

式中, $E_{\text{CB}}$ 和 $E_{\text{VB}}$ 分别为CB和VB电位, $X$ 和 $E_{\text{g}}$ 值分别

图11 (A) BT-3在RhB光催化反应中的活性物种捕获实验; (B)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 和BT-3在可见光下的EPR谱图Fig.11 (A) Active species capture experiment of BT-3 in RhB photocatalytic reactions; (B) EPR spectra of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  and BT-3 under visible light

图12  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiOBr}$  催化剂对染料的光催化降解机理Fig.12 Photocatalytic degradation mechanism of dyes by  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiOBr}$  catalyst

为半导体的绝对电负性和带隙能,  $E_e$  为氢的自由电子能(4.5 eV)。根据以往的报道<sup>[43-46]</sup>,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和  $\text{BiOBr}$  的  $X$  值分别为 6.36 和 6.18 eV,  $E_g$  值分别为 2.70 和 2.68 eV。由此计算出  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的  $E_{\text{CB}}$  和  $E_{\text{VB}}$  分别为 0.51 和 3.21 eV,  $\text{BiOBr}$  的  $E_{\text{CB}}$  和  $E_{\text{VB}}$  分别为 0.34 和 3.02 eV。

在可见光照射下,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和  $\text{BiOBr}$  上都可产生电子和空穴。由于电位差的驱动,  $\text{BiOBr}$  的 CB 上的光生电子通过界面传递途径转移到  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的 CB 上。同时, 光生空穴会从  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的 VB 边转移到  $\text{BiOBr}$  的 VB 边。因此  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiOBr}$  异质结的形成抑制了电子与空穴的复合, 使得光生电子与空穴在  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiOBr}$  的界面上有效分离。由于  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的 CB 电位(0.51 eV)比  $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$  的标准氧化还原电位(-0.33 eV)更大,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的 CB 边缘的电子不能将  $\text{O}_2$  还原为  $\cdot\text{O}_2^-$  自由基, 这与文献<sup>[46]</sup>报道一致。但由于  $\text{BiOBr}$  的  $E_{\text{VB}}$  比  $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$  的标准氧化还原电位(2.38 eV)更大, 因此  $\text{BiOBr}$  的 VB 边产生的  $h^+$  可以与水反应生成  $\cdot\text{OH}$ 。丰富的  $h^+$  和  $\cdot\text{OH}$  将染料降解为无污染的无机物、 $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  分子。 $h^+$  和  $\cdot\text{OH}$  是染料光降解的主要活性物种, 这与图 11A 中的自由基捕获实验结果相一致。

### 3 结论

综上所述, 以 DDAB 和 CTAB 为结构导向剂和溴源, 在温和水热条件下成功制备了 3D 可见光响应的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiOBr}$  异质结, 该异质结可以无选择性地高效降解各种有机染料。同时研究发现, 反应溶液中 DDAB 与 CTAB 的质量比对产物的微观结构、光学和光催化性能有显著影响, DDAB 与 CTAB 的质量比为 2.6 时材料的结构、光学和光催化性能最佳。

在可见光( $\lambda \geq 420$  nm)照射下对 RhB、MO、MB 和 MG 染料的降解效率都能达 95% 以上。同时捕获实验确定了  $h^+$  和  $\cdot\text{OH}$  是  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiOBr}$  复合材料光催化反应的主要活性物种, 在光催化降解染料中起到关键作用。 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiOBr}$  复合材料高效的光降解作用归因于 3D 分级结构(强吸附性能)的形成以及异质结的建立。

Supporting information is available at <http://www.wjhxsb.cn>

### 参考文献:

- [1] Salari H, Yaghmaei H. Z-Scheme 3D  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{MnO}_2$  Heterojunction for Increased Photoinduced Charge Separation and Enhanced Photocatalytic Activity. *Appl. Surf. Sci.*, **2020**, **532**:147413
- [2] Di J, Xiong J, Li H M, Liu Z. Ultrathin 2D Photocatalysts: Electronic-structure Tailoring, Hybridization, and Applications. *Adv. Mater.*, **2018**, **30**(1):1704548
- [3] Liu R R, Ji Z J, Xie S, Chen J H, Zhang J J, Cao Y X, Wang J. Fabrication of {001}-Facet Enriched Anatase  $\text{TiO}_2/\text{TiOF}_2$  Heterostructures with Controllable Morphology for Enhanced Photocatalytic Activity. *Mater. Today Commun.*, **2021**, **6**:102060
- [4] Zeng D B, Yu C L, Fan Q Z, Zeng J L, Wei L F, Li Z S, Yang K, Ji H B. Theoretical and Experimental Research of Novel Fluorine Doped Hierarchical  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  Microspheres with Excellent Photocatalytic Performance for Removal of  $\text{Cr(VI)}$  And Organic Pollutants. *Chem. Eng. J.*, **2020**, **391**:123607
- [5] Zeng D B, Yang K, Yu C L, Chen F Y, Li X X, Wu Z, Liu H. Phase Transformation and Microwave Hydrothermal Guided a Novel Double Z-Scheme Ternary Vanadate Heterojunction with Highly Efficient Photocatalytic Performance. *Appl. Catal. B*, **2018**, **237**:449-463
- [6] Zhang R, Zeng K L. A Novel Flower-like Dual Z-Scheme  $\text{BiSi}/\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{G}-\text{C}_3\text{N}_4$  Photocatalyst has Excellent Photocatalytic Activity for the Degradation of Organic Pollutants Under Visible Light. *Diamond Relat. Mater.*, **2021**, **115**:108343
- [7] Li J Q, Guo Z Y, Zhu Z F.  $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Plasmonic Composites with Enhanced Visible Photocatalytic Activity. *Ceram. Int.*, **2014**, **40**(5): 6495-6501
- [8] Kang Z H, Qin N, Lin E Z, Wu J, Yuan B W, Bao D H. Effect of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Nanosheets on the Ultrasonic Degradation of Organic Dyes: Roles of Adsorption and Piezocatalysis. *J. Cleaner Prod.*, **2020**, **261**: 121125
- [9] Huang H W, Zhou C, Jiao X C, Yuan H F, Zhao J W, He C Q, Hofkens J, Roeffaers M B J, Long J L, Steele J A. Subsurface Defect Engineering in Single-Unit-Cell  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Monolayers Boosts Solar-Driven Photocatalytic Performance. *ACS Catal.*, **2020**, **10**:1439-1443
- [10] Di J, Chen C, Zhu C, Ji M X, Xia J X, Yan C, Hao W, Li S Z, Li H M, Liu Z. Bismuth Vacancy Mediated Single Unit Cell  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Nanosheets for Boosting Photocatalytic Oxygen Evolution. *Appl.*



- Catal. B*, **2018**,**238**:119-125
- [11] Dong M, Wu J, Gao M C, Xin Y J, Ma T J, Sun Y Y. Fabrication of Z-Scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/RGO/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Photocatalyst with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Chem. Eng. J.*, **2016**,**290**:136-146
- [12] Phu N D, Hoang L H, Hai P V, Huy T Q, Chen X B, Chou W C. Photocatalytic Activity Enhancement of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Nanoparticles by Ag Doping and Ag Nanoparticles Modification. *J. Alloys Compd.*, **2020**,**824**:153914
- [13] Yu C L, He H B, Liu X Q, Zeng J L, Liu Z. Novel SiO<sub>2</sub> Nanoparticle-Decorated BiOCl Nanosheets Exhibiting High Photocatalytic Performances for the Removal of Organic Pollutants. *Chin. J. Catal.*, **2019**, **40**(8):1212-1221
- [14] 何洪波, 张梦凡, 刘珍, 樊启哲, 杨凯, 余长林. F掺杂制备具有高暴露(001)晶面的BiOCl纳米片及其光催化性能. *无机化学学报*, **2020**,**36**(8):1413-1420
- HE H B, ZHANG M F, LIU Z, FAN Q Z, YANG K, YU C L. Preparation by F Doping and Photocatalytic Activities of BiOCl Nanosheets with Highly Exposed (001) Facets. *Chinese. J. Inorg. Chem.*, **2020**,**36**(8):1413-1420
- [15] Guo X X, Wu D, Long X, Zhang Z H, Wang F L, Ai G H, Liu X H. Nanosheets-Assembled Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Microspheres with Efficient Visible-Light Driven Photocatalytic Activities. *Mater. Charact.*, **2020**, **163**:110297
- [16] Shivani V, Harish S, Archana J, Navaneethan M, Ponnusamy S, Hayakaw Y. Highly efficient 3-D Hierarchical Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Catalyst for Environmental Remediation. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**,**488**:696-706
- [17] Lv H, Liu Y M, Guang J, Ding Z W, Wang J J. Shape-Selective Synthesis of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Hierarchical Structures and Their Morphology-Dependent Photocatalytic Activities. *RSC Adv.*, **2016**,**6**:80226-80233
- [18] Chen Q, Mao Y Q, Bing N C, Zou Y J, Zhu L P. Preparation and Optical Properties of Three-Dimensional Navel-like Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Hierarchical Microspheres. *Chin. Chem. Lett.*, **2019**,**30**(3):783-786
- [19] Huang H W, Cao R R, Yu S X, Xu K, Hao W C, Wang Y G, Dong F, Zhang T R, Zhang Y H. Single-Unit-Cell Layer Established Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 3D Hierarchical Architectures: Efficient Adsorption, Photocatalysis and Dye-Sensitized Photoelectrochemical Performance. *Appl. Catal. B*, **2017**,**219**:526-537
- [20] Liu Y M, Ding Z W, Lv H, Guang J, Li S, Jiang J H. Hydrothermal Synthesis of Hierarchical Flower-like Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Microspheres with Enhanced Visible-Light Photoactivity. *Mater. Lett.*, **2015**,**157**:158-162
- [21] Li C M, Chen G, Sun J X, Feng Y J, Dong H J, Han Z H, Hu Y D, Lv C D. A Thin Empty-Shell Bismuth Tungstate Hierarchical Structure Constructed by the Acid Sculpture Effect with Improved Visible-Light Photocatalytic Activity. *New J. Chem.*, **2015**,**39**(6):4384-4390
- [22] Kavinkumar V, Jaihindh D P, Verm A, Jothivenkatachalam K, Fu Y P. Influence of Cobalt Substitution on the Crystal Structure, Band Edges and Photocatalytic Properties of Hierarchical Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Microspheres. *New J. Chem.*, **2019**,**43**(23):9170-9182
- [23] Qin F Y, Cui P Z, Hu L, Wang Z M, Chen J, Xing X R, Wang H, Yu R B. Construction of Multi-shelled Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Hollow Microspheres with Enhanced Visible Light Photo-Catalytic Performance. *Mater. Res. Bull.*, **2018**,**99**:331-335
- [24] Wan J, Du X, Wang R M, Liu E, Jia J, Bai X, Hu X Y, Fan J. Mesoporous Nanoplate Multi-directional Assembled Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> for High Efficient Photocatalytic Oxidation of NO. *Chemosphere*, **2018**, **193**:737-744
- [25] Chen M J, Huang Y, Lee S C. Salt-Assisted Synthesis of Hollow Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Microspheres with Superior Photocatalytic Activity for NO Removal. *Chin. J. Catal.*, **2017**,**38**(2):348-356
- [26] Hao H J, Lu D Z, Wang Q P. Photoelectrochemical Study on Charge Separation Mechanisms of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Quantum Dots Decorated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018**,**43**(18):8824-8834
- [27] Hu J S, An W J, Wang H, Geng J P, Cui W Q, Zhan Y. Synthesis of a Hierarchical BiOBr Nanodots/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> p-n Heterostructure with Enhanced Photoinduced Electric and Photocatalytic Degradation Performance. *RSC Adv.*, **2016**,**6**(35):29554-29562
- [28] Wang F J, Gu Y Y, Yang Z Y, Xie Y Y, Zhang J J, Shang X T, Zhao H B, Zhang Z Z, Wang X X. The Effect of Halogen on BiOX (X=Cl, Br, I)/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Heterojunction for Visible-Light-Driven Photocatalytic Benzyl Alcohol Selective Oxidation. *Appl. Catal. A*, **2018**, **567**:65-72
- [29] Yu J C C, Nguyen V H, Lasek J, Wu J C S. Titania Nanosheet Photocatalysts with Dominantly Exposed (001) Reactive Facets for Photocatalytic NO<sub>x</sub> Abatement. *Appl. Catal. B*, **2017**,**219**:391-400
- [30] Wang Q, Wang W, Zhong L L, Liu D M, Cao X Z, Cui F Y. Oxygen Vacancy-Rich 2D/2D BiOCl-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ultrathin Heterostructure Nanosheets for Enhanced Visible-Light Driven Photocatalytic Activity in Environmental Remediation. *Appl. Catal. B*, **2018**,**220**:290-302
- [31] He J Y, Liu Y L, Wang M, Wang Y W, Long F. Ionic Liquid-Hydrothermal Synthesis of Z-Scheme BiOBr/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Heterojunction with Enhanced Photocatalytic Activity. *J. Alloys Compd.*, **2021**,**865**:158760-158770
- [32] Wang S Y, Yang H, Yi Z, Wang X X. Enhanced Photocatalytic Performance by Hybridization of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Nanoparticles with Honeycomb-like Porous Carbon Skeleton. *J. Environ. Manage.*, **2019**,**248**:109341
- [33] Meng X C, Zhang Z S. Facile Synthesis of BiOBr/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Heterojunction Semiconductors with High Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2015**,**310**:33-44
- [34] Dumrongrojthanath P, Phuruangrat A, Doungarno K, Thongtem T, Patiphatpanya P, Thongtem S. Microwave-Hydrothermal Synthesis of BiOBr/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Nanocomposites for Enhanced Photocatalytic Performance. *Ceram. Int.*, **2018**,**44**(1):S148-S151
- [35] Tahmasebi N, Maleki Z, Farahnak P. Enhanced Photocatalytic Activities of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOCl Composite Synthesized by One-Step Hydrothermal Method with the Assistance of HCl. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2019**,**89**:32-40
- [36] He J Y, Liu Y L, Wang M, Wang Y W, Long F. Ionic Liquid-Hydrothermal Synthesis of Z-Scheme BiOBr/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Heterojunction with Enhanced Photocatalytic Activity. *J. Alloys Compd.*, **2021**,**865**:158760

- [37]Ren X Z, Wu K, Qin Z G, Zhao X C, Yang H. The Construction of Type II Heterojunction of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiOBr}$  Photocatalyst with Improved Photocatalytic Performance. *J. Alloys Compd.*, **2019**, **788**:102-109
- [38]Chankhanittha T, Somaudon V, Photiwat T, Hemavibool K, Nanan S. Preparation, Characterization, and Photocatalytic Study of Solvothermally Grown CTAB-Capped  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Photocatalyst toward Photodegradation of Rhodamine B Dye. *Opt. Mater.*, **2021**, **117**:111183
- [39]Chiu Y H, Chang T F M, Chen C Y, Sone M, Hsu Y J. Mechanistic Insights into Photodegradation of Organic Dyes Using Heterostructure Photocatalysts. *Catalysts*, **2019**, **9**(5):430
- [40]Sharifian K, Mahdikhah V, Sheibani S. Ternary  $\text{Ag}@\text{SrTiO}_3/\text{CNT}$  Plasmonic Nanocomposites for the Efficient Photodegradation of Organic Dyes under the Visible Light Irradiation. *Ceram. Int.*, **2021**, **47**(16):22741-22752
- [41]Abedini F, Allahyari S, Rahemi N. Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene and Simultaneous Adsorption of Products on  $\text{BiOBr}-\text{C}_3\text{N}_4/\text{MCM}-41$  Visible-Light-Driven Core-Shell Nano Photocatalyst. *Appl. Surf. Sci.*, **2021**, **569**:151086
- [42]Yu P, Zhou X Q, Yan Y C, Li Z F, Zheng T L. Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Disinfection using  $\text{AgBr}$ -Modified  $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$  Composite and Its Mechanism. *Colloids Surf. B*, **2019**, **179**:170-179
- [43]Zhang Z J, Wang W Z, Wang L, Sun S M. Enhancement of Visible-Light Photocatalysis by Coupling with Narrow-Band-Gap Semiconductor: A Case Study on  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, **4**(2):593-597
- [44]Cheng H F, Huang B B, Wang P, Wang Z Y, Lou Z Z, Wang J P, Qin X Y, Zhang X Y, Ying D. *In Situ* Ion Exchange Synthesis of the Novel  $\text{Ag}/\text{AgBr}/\text{BiOBr}$  Hybrid with Highly Efficient Decontamination of Pollutants. *Chem. Commun.*, **2011**, **47**(25):7054-7056
- [45]Nethercot A H. Prediction of Fermi Energies and Photoelectric Thresholds Based on Electronegativity Concepts. *Phys. Rev. Lett.*, **1974**, **33**(18):1088-1091
- [46]Hu J S, An W J, Wang H, Geng J P, Cui W Q, Zhan Y. Synthesis of a Hierarchical  $\text{BiOBr}$  Nanodots/ $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  p-n Heterostructure with Enhanced Photoinduced Electric and Photocatalytic Degradation Performance. *RSC Adv.*, **2016**, **6**(35):29554-29562