

S 型异质结 BiOBr/ZnMoO₄ 的构建及光催化降解性能研究

马心全, 李喜宝, 陈智, 冯志军, 黄军同

(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063)

摘要: 光催化被广泛用于去除水中的难降解有机污染物, 但是由于光生电子和空穴的复合率高, 抑制了半导体光催化剂的催化活性。本研究通过简便的溶剂热法成功制备了一种 BiOBr/ZnMoO₄ 复合材料。通过结构分析、原位 XPS、功函数测试、自由基捕获及电子顺磁共振(ESR)实验等证实了 BiOBr/ZnMoO₄ 复合材料形成了 S 型异质结。实验结果表明, 适当 ZnMoO₄ 含量的 BiOBr/ZnMoO₄ 异质结可以显著提高 BiOBr 的光催化性能。与纯 BiOBr、ZnMoO₄ 相比, 质量分数 15% BiOBr/ZnMoO₄ 在可见光下表现出最佳的光催化活性, 双酚 A 的光催化降解率达到 85.3% (90 min), 环丙沙星的光降解速率常数分别是 BiOBr 的 2.6 倍和 ZnMoO₄ 的 484 倍。这可归因于 BiOBr 和 ZnMoO₄ 之间形成了紧密的界面结合和 S 型异质结, 使得光生载流子可以实现有效的空间分离和转移。这项工作为定向合成 Bi 基 S 型异质结复合光催化材料提供了一种简便有效的方法, 对进一步理解 Bi 基多元异质结光催化材料的构效关系提供了新的理论和实验基础。

关键词: S 型异质结; 内建电场; BiOBr; ZnMoO₄; 光催化

中图分类号: O643 文献标志码: A

BiOBr/ZnMoO₄ Step-scheme Heterojunction: Construction and Photocatalytic Degradation Properties

MA Xinquan, LI Xibao, CHEN Zhi, FENG Zhijun, HUANG Juntong

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: Photocatalysis is widely used for the removal of refractory organic pollutants in water, but the catalytic activity of semiconductor photocatalysts is significantly inhibited due to the high recombination rate of photogenerated electrons and holes. In this study, an S-scheme BiOBr/ZnMoO₄ composite was successfully prepared by a facile solvothermal method. The structure analysis, *in-situ* XPS, work function test, free radical capture and ESR experiment confirmed that the BiOBr/ZnMoO₄ composite formed an S-scheme heterojunction. The experimental results show that BiOBr/ZnMoO₄ heterojunction with appropriate ZnMoO₄ content can significantly improve the photocatalytic performance of BiOBr. Compared with pure BiOBr and ZnMoO₄, 15% BiOBr/ZnMoO₄ exhibits the best photocatalytic activity under visible light irradiation, and the photocatalytic degradation rate of bisphenol A reaches 85.3% (90 min). The rate constants of photodegradation of ciprofloxacin are 2.6 times that of BiOBr and 484 times that of ZnMoO₄, respectively. This can be attributed to the tight interfacial bonding between BiOBr and ZnMoO₄ and

收稿日期: 2022-04-04; 收到修改稿日期: 2022-05-20; 网络出版日期: 2022-06-03

基金项目: 国家自然科学基金(51962023); 江西省自然科学基金(20212BAB204045)

National Natural Science Foundation of China (51962023); Natural Science Foundation of Jiangxi Province (20212BAB204045)

作者简介: 马心全(1997-), 男, 硕士研究生. E-mail: maxinquan_2022@163.com

MA Xinquan (1997-), male, Master candidate. E-mail: maxinquan_2022@163.com

通信作者: 李喜宝, 副教授. E-mail: lxbicf@126.com

LI Xibao, associate professor. E-mail: lxbicf@126.com

the formation of S-scheme heterojunction, which enables the efficient spatial separation and transfer of photogenerated carriers. This work provides a simple and efficient method for the directional synthesis of Bi-based S-scheme heterojunction photocatalytic materials, and provides a new theory and experimental basis for further understanding of the structure-activity relationship of Bi-based multi-heterojunction photocatalytic materials.

Key words: S-scheme heterojunction; internal electric field; BiOBr; ZnMoO₄; photocatalysis

随着工业的不断发展, 能源消耗和环境污染已对人类的生活和健康产生了重大影响^[1-2]。其中水污染的形势越来越严峻, 抗生素滥用造成水体污染严重, 例如, 大量双酚 A(BPA)^[3]、环丙沙星(CIP)^[4-9]、四环素(TC)^[8,10]、氧氟沙星(OFL)^[11]等直接排入水体, 最终会影响人类在内的整个生态系统。光催化技术具有成本低、无毒和制备简单等优点, 是一种很有前景的污水处理技术^[12-13]。

BiOBr 作为一种典型的 n 型半导体^[14], 因其层状晶体结构而被广泛研究, 其潜在的原子和原子轨道极化^[15], 可以提高载流子分离和光电化学性能^[16-17]。尽管 BiOBr 具有合适的带隙(2.64~2.90 eV)^[18], 但其应用受限于在可见光区的光吸收和较高的 e⁻和 h⁺复合率。为了提高 BiOBr 的光催化活性, 人们构建了基于 BiOBr 的异质结, 如 BiOBr/MoO₂^[19]、BiOBr/Bi₂WO₆^[20]、BiOBr/g-C₃N₄^[21]和 BiOBr/BiOI^[22]等。构建载流子分离能力高的异质结是提高光催化活性的策略之一^[23-26]。

金属钼酸盐(NiMoO₄^[27]、CoMoO₄^[28]、MnMoO₄^[29]、Bi₂MoO₆^[5,30]、ZnMoO₄^[31-32]等)光催化剂在环境修复领域得到了广泛研究^[33], 特别是 ZnMoO₄ 基光催化材料构建异质结可以显著提高光催化的反应效率。例如, Mafa 等^[34]通过将还原氧化石墨烯(rGO)作为电子传输介质, 成功制备了 Z 型 ZnMoO₄/BiFeWO₆/rGO 三元复合光催化剂。该复合材料在可见光照射 180 min 内降解蒽醌酸蓝 25(AB 25), 可实现 98% 的降解率。降解率的提高可归因于充当电子传输桥梁的 rGO 和构建的 Z 型异质结。Yan 等^[35]通过在板状 ZnMoO₄ 表面原位溶剂热直接生长 BiOI, 成功制备了新型可见光驱动的 ZnMoO₄/BiOI 异质结, 在可见光照射下降解 TC 来探究其光催化性能。结果表明, 质量分数 30% ZnMoO₄/BiOI 复合材料表现出最高的光催化性能。此外, Chen 等^[36]采用简单的两步溶剂热法成功制备了富氧空位的 BiOCl/ZnMoO₄ 复合材料, 并通过降解罗丹明 B 和诺氟沙星研究了该材料的光催化性能。结果表明, 质量分数 5% OV-BiOCl/ZnMoO₄ 复合样品在可见光照射下表现出优异的光催化活性。这是因为引入的

BiOCl 拓宽了复合材料的光吸收范围, 同时, 氧空位和异质结的形成提高了载流子的分离效率。但目前为止还没有关于 BiOBr 与 ZnMoO₄ 构建异质结的报道。

近年来, S 型异质结光催化剂以其独特的优势, 引起了广泛关注^[37-38]。在 S 型异质结光催化体系中, 引入的内建电场(IEF)能够有效地调节载流子的迁移方向, 从而提高光生空穴和电子的氧化还原能力和寿命。IEF 和能带弯曲可以加速氧化还原性低的载流子复合, 而氧化还原能力高的载流子得以保留。因此, 构建 S 型异质结是提高光催化效率的有效方法。基于以上分析, 将具有合适能带结构的 BiOBr 与 ZnMoO₄ 构建成 S 型异质结, 预计可获得理想的光催化复合材料。

本工作通过两步溶剂热法制备了 BiOBr/ZnMoO₄S 型光催化材料, 在可见光下降解 BPA 和 CIP 来验证复合异质结体系的光催化降解性能, 采用多种表征技术对 BiOBr/ZnMoO₄ 光催化剂特性及性能进行分析, 并讨论了 BiOBr/ZnMoO₄ 异质结可能的光催化机理。

1 实验方法

1.1 原料与试剂

实验使用的所有化学试剂均为分析级试剂, 五水合硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O)、溴化钾(KBr)、钼酸钠(Na₂MoO₄·2H₂O)和硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O)均购自西陇科学股份有限公司; 双酚 A(C₁₅H₁₆O₂)、环丙沙星(C₁₂H₁₈FN₃O₃)、对苯醌(C₆H₄O₂)和异丙醇(C₃H₈O)购自上海麦克林生化科技有限公司; 草酸铵((NH₄)₂C₂O₄)购自天津市恒兴化学试剂制造有限公司。

1.2 材料制备

BiOBr/ZnMoO₄ 复合光催化剂的制备流程如图 1 所示, 光催化剂的具体制备过程见补充材料。

1.3 材料表征

用 X 射线粉末衍射仪(XRD, 德国布鲁克 D8)以 CuK α 为辐射源检测样品的晶体结构, 扫描范围为 2 θ =5°~80°。用透射电子显微镜(TEM, FEI Talos

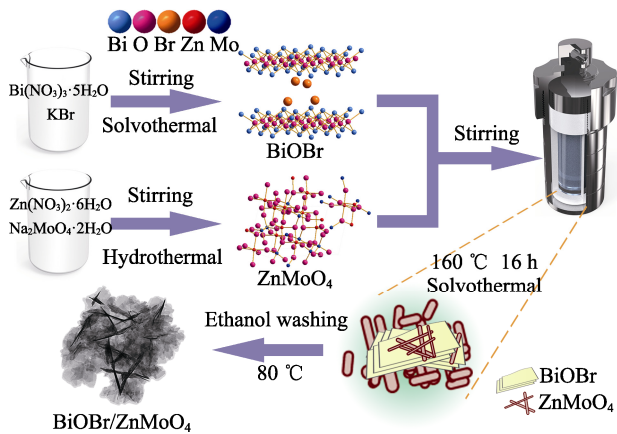


图 1 BiOBr/ZnMoO₄ 复合光催化剂的制备流程

Fig. 1 Preparation process of BiOBr/ZnMoO₄ composite photocatalyst

F200X, 捷克)观察样品的微观形貌。以 AlK α 为辐射源, 通过 X 射线光电子能谱(XPS, Axis Ultra DLD) 获得样品的元素组成和价态。采用原位 XPS 表征样品光照前后的电子密度变化。通过紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS, UV-9000, 上海元析仪器有限公司)研究催化剂 200~800 nm 范围的光学吸收特性。利用电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司)测试光电化学性能。采用 Ag/AgCl 电极、Pt 片和涂有光催化剂(5 mg)的碳纸(1 cm \times 1 cm, HCP030N, 上海河森电气有限公司)分别用作参比电极、对电极和工作电极, 使用 Na₂SO₄ 溶液(0.5 mol/L)作为电解质溶液。在带有滤光片(420 nm< λ <780 nm, PLS-SXE 300, 北京泊菲莱科技有限公司)的 300 W 氙弧灯下进行光催化活性测试, 光源垂直放置在双层夹套烧杯上方 10 cm 位置, 每 15 min 用移液管吸取 6 mL 混合液, 并以 8000 r/min 离心 2 min, 以除去光催化剂, 然后用紫外-可见分光光度计测定液体的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

采用 X 射线衍射仪测试样品的晶体结构和相组成。如图 2(a)所示, $2\theta=10.90^\circ$ 、 21.93° 、 31.69° 、 32.22° 、 44.69° 和 50.67° 处的特征峰与四方 BiOBr(PDF#09-0393)的(001)、(002)、(102)、(110)、(004)和(104)晶面衍射峰吻合^[39], $2\theta=18.83^\circ$ 、 24.43° 、 30.58° 、 36.15° 、 53.75° 和 64.83° 处的衍射峰可归属于单斜晶系 ZnMoO₄(PDF#25-1024) 的(100)、(110)、(111)、(021)、(221)和(040)晶面^[32]。此外, 从图 2(a)可以看出, BiOBr 和 ZnMoO₄ 的主要特征衍射峰均较明显, 质量分数 15% BiOBr/ZnMoO₄ 光催化剂的主要特征峰强而尖锐, 说明复合材料结晶性较好。图 2(b)

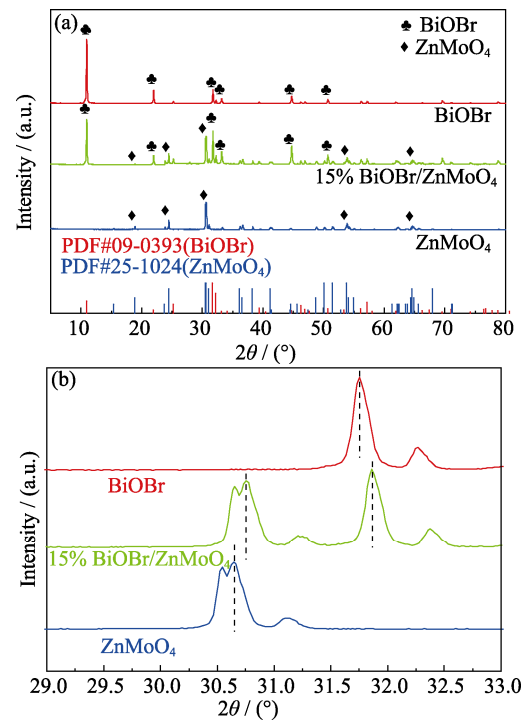


图 2 样品的 XRD 图谱(a)及 $2\theta=29^\circ\sim 33^\circ$ 的局部放大图谱(b)
Fig. 2 XRD patterns of the samples (a) and corresponding partial enlarged pattern at $2\theta=29^\circ\sim 33^\circ$ (b)

为对应的 $2\theta=29^\circ\sim 33^\circ$ 范围的局部放大图谱, 与纯 BiOBr 或 ZnMoO₄ 的主要特征衍射峰相比, 15% BiOBr/ZnMoO₄ 复合材料的衍射峰向高角度偏移, 这可能是由于在高温高压的溶剂热作用下 BiOBr 与 ZnMoO₄ 之间存在一定的相互作用^[39]。因此, 通过 XRD 分析可以初步判断异质结复合成功。

2.2 微观形貌

利用透射电子显微镜 (TEM) 对 15% BiOBr/ZnMoO₄ 样品的微观结构和形貌进行表征。如图 3(a)所示, 可以观察到具有交联结构且长度约为 400 nm 的棒状 ZnMoO₄ 分布在 BiOBr 纳米片上。从图 3(b)可以观察到, 在溶剂热的作用下, ZnMoO₄ 与 BiOBr 紧密地堆叠在一起。从图 3(c)可以看出, 嵌入在 BiOBr 表面的 ZnMoO₄ 的晶格间距为 0.576 nm, 对应 ZnMoO₄ 的(010)晶面; 0.353 nm 的晶格间距对应 BiOBr 的(101)晶面^[40]。如图 3(d~i)所示, Bi、O、Br、Zn 和 Mo 元素均匀分布在 15% BiOBr/ZnMoO₄ 复合光催化剂上。上述结果表明, 溶剂热处理可以使棒状 ZnMoO₄ 与片状 BiOBr 紧密结合, 从而形成具有紧密界面接触的 BiOBr/ZnMoO₄ 复合光催化材料。

2.3 XPS 分析

采用原位 XPS 光电子能谱仪分析样品表面的元素信息和价态, 并根据结合能的变化确定 15% BiOBr/ZnMoO₄ 异质界面处的光电子转移方向^[41-42]。图 4(a)为样品的全波段光谱及其在可见光照

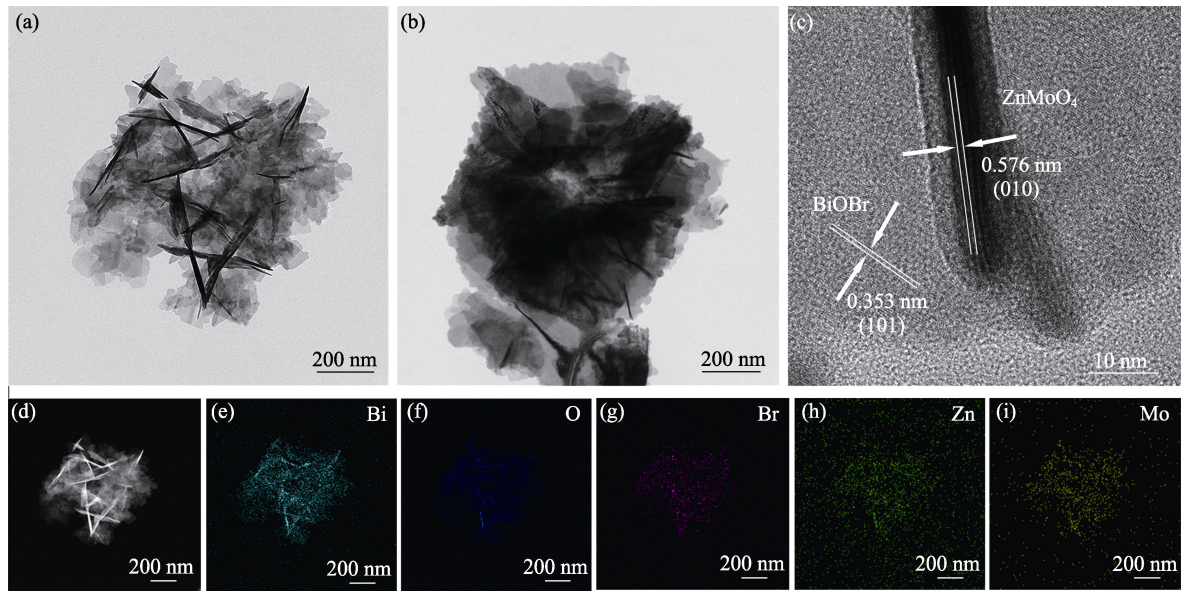


图 3 15% BiOBr/ZnMoO₄ 样品的 TEM 照片(a, b)及其 HRTEM 照片(c); 元素分布分析(d~i)
Fig. 3 TEM images (a, b) and HRTEM images (c) and elemental mapping analyses (d-i) of 15% BiOBr/ZnMoO₄ samples

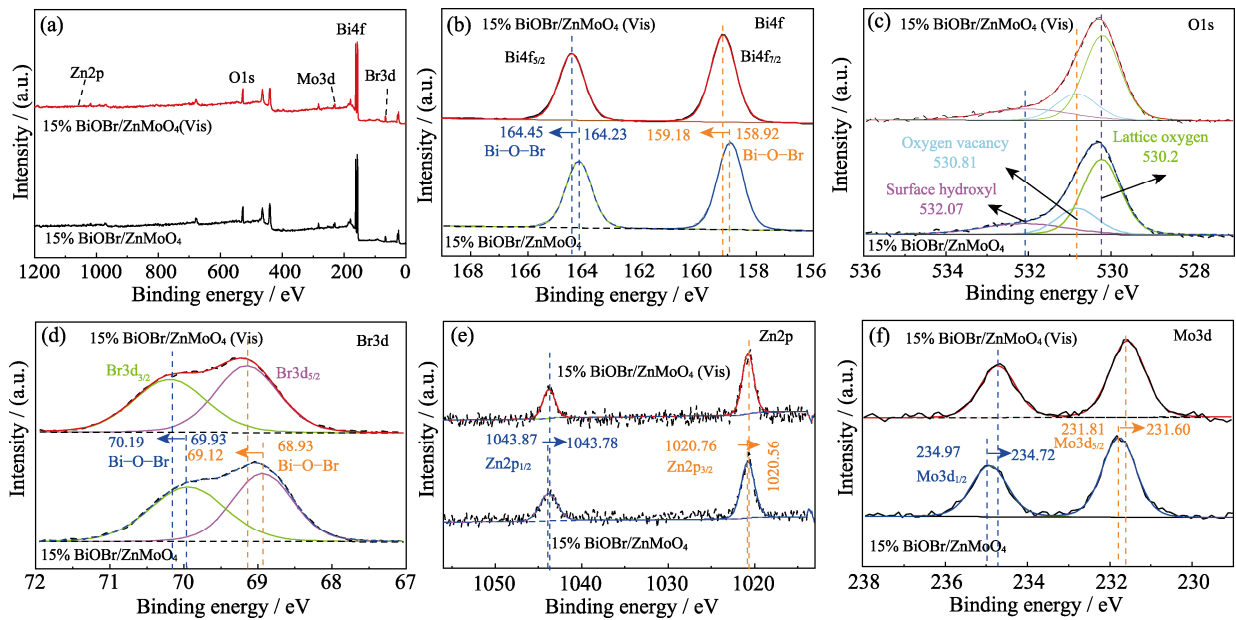


图 4 15% BiOBr/ZnMoO₄ 的原位 XPS 谱图(a)及其 Bi4f (b)、O1s (c)、Br3d (d)、Zn2p (e)和 Mo3d (f)的高分辨率 XPS 图谱

Fig. 4 *In-situ* XPS spectra of 15% BiOBr/ZnMoO₄ (a), and corresponding Bi4f (b), O1s (c), Br3d (d), Zn2p (e) and Mo3d (f) high-resolution XPS spectra

射下的全波段 XPS 光谱, 在 BiOBr/ZnMoO₄ 复合材料的测量光谱中发现了 Bi、O、Br、Zn 和 Mo 元素。图 4(b)显示了 Bi4f 的高分辨率 XPS 能谱, 158.92 和 164.23 eV 处的强峰归属于 Bi4f_{7/2} 和 Bi4f_{5/2} 中的 Bi(III)^[43]。图 4(c)显示了 O1s 的 XPS 谱图, 530.20、530.81 和 532.07 eV 处的三个峰分别归属于晶格氧、氧空位和表面羟基的信号^[44]。图 4(d)是 Br3d 的 XPS 谱图, 结合能位于 68.93、69.93 eV 处的两个 XPS 峰分别归属于 Bi-O-Br 键中的 Br3d_{5/2} 和 Br3d_{3/2}^[45]。

Zn2p 的 XPS 光谱如图 4(e)所示, 1020.76 和 1043.87 eV 的两个强峰归属于 Zn2p_{3/2} 和 Zn2p_{1/2} 的 Zn(II), 证实了 15% BiOBr/ZnMoO₄ 中 Zn 的氧化态^[46]。如图 4(f)所示, 234.97 和 231.81 eV 的两个强峰对应于 Mo3d_{1/2} 和 Mo3d_{5/2} 的 Mo(VI)。

此外, 对比光照前后 15% BiOBr/ZnMoO₄ 的原位 XPS 谱图, 可以发现 Bi4f、Br3d、Zn2p 和 Mo3d 的特征峰发生了偏移。在 Bi4f 图谱中, Bi4f_{7/2} 和 Bi4f_{5/2} 的电子结合能辐照后分别增大了 0.26 和

0.22 eV, 表明 BiOBr 的电子密度降低。对于 Br3d 图谱, BiOBr 中存在的 Br3d_{5/2} 和 Br3d_{3/2} 的电子结合能经辐照后分别增大了 0.19 和 0.26 eV, 表明电子密度降低。而在 Zn2p 光谱中, Zn2p_{1/2} 和 Zn2p_{3/2} 的电子结合能经辐照后分别降低了 0.09 和 0.20 eV, 表明 ZnMoO₄ 的电子密度增加。同样, Mo3d 的两个强峰 Mo3d_{1/2} 和 Mo3d_{5/2} 的电子结合能降低了 0.25 和 0.21 eV, 也表明 ZnMoO₄ 的电子密度增加。

通过以上结果表明, 当 15% BiOBr/ZnMoO₄ 被模拟可见光激发时, 光生电子从 BiOBr 向 ZnMoO₄ 迁移。

2.4 光催化性能

选择 50 mL 浓度为 20 mg/L 的双酚 A(BPA)和环丙沙星(CIP)做为光催化降解的目标污染物, 并探究了不同样品的光催化活性, 催化剂用量为 25 mg(BPA)和 15 mg(CIP)。在黑暗条件下, 对催化剂与污染物搅拌 30 min 以达到吸附-解吸平衡。

如图 5(a)所示, 在可见光下照射 90 min, 纯 ZnMoO₄ 对 BPA 降解效果并不理想, 纯 BiOBr 的降解率也仅为 59.1%; 而 15% BiOBr/ZnMoO₄ 异质结表现出最高的光催化活性, 90 min 内降解率达到 85.3%。通过线性拟合转化得到一级反应动力学拟合曲线(图 5(c)), 其中 k 是拟合曲线的斜率, 表示光催化剂降解 BPA 的表观速率常数。光照 90 min 后, 15% BiOBr/ZnMoO₄ 样品光降解 BPA 的 k 达到 0.01494 min⁻¹, 分别是纯 BiOBr ($k=0.00989$ min⁻¹) 的 1.51 倍和

ZnMoO₄ ($k=0.00079$ min⁻¹) 的 18.91 倍, 这表明复合样品的光催化反应速率明显提升。实验还研究了样品对 CIP 的降解作用, 如图 5(b)所示。与光降解 BPA 的结果相似, 15% BiOBr/ZnMoO₄ 复合材料表现出最佳的光催化降解效果, 可在 60 min 内降解 59.9% 的 CIP。图 5(d)给出了光催化剂对 CIP 的一级反应动力学拟合曲线。15% BiOBr/ZnMoO₄ 样品光降解 CIP 的 k 为 0.00968 min⁻¹, 分别是 BiOBr ($k=0.00372$ min⁻¹) 的 2.6 倍和 ZnMoO₄ ($k=0.00002$ min⁻¹) 的 484 倍。从图 5(e, f)可以观察到, BPA 和 CIP 溶液的特征吸收峰随着光照时间的推移不仅越来越弱, 而且峰的波长位置也发生了明显偏移, 表明目标污染物已被分解。BiOBr/ZnMoO₄ 异质结光催化剂的稳定性如图 S1 所示, 结果表明 15% BiOBr/ZnMoO₄ 光催化剂具有一定的结构稳定性。

2.5 BiOBr/ZnMoO₄ 光催化机理分析

制备样品的瞬态光电流响应曲线和电化学阻抗谱如图 S2 所示。调控 BiOBr 与 ZnMoO₄ 的复合比例可以有效地调控载流子的分离和迁移效率。

确定半导体材料间功函数对于分析材料界面处的电荷转移方向具有重要意义^[47]。图 6(a~c)分别显示了通过小角价带 XPS 光谱(VB-XPS)测量得到的 BiOBr、ZnMoO₄ 和 15% BiOBr/ZnMoO₄ 的功函数。当两种半导体材料接触时, 电子容易被功函数大的材料所吸引, 反之, 功函数小的材料容易失去电子, 直到两种材料的费米能级达到平衡。因此, 功函数

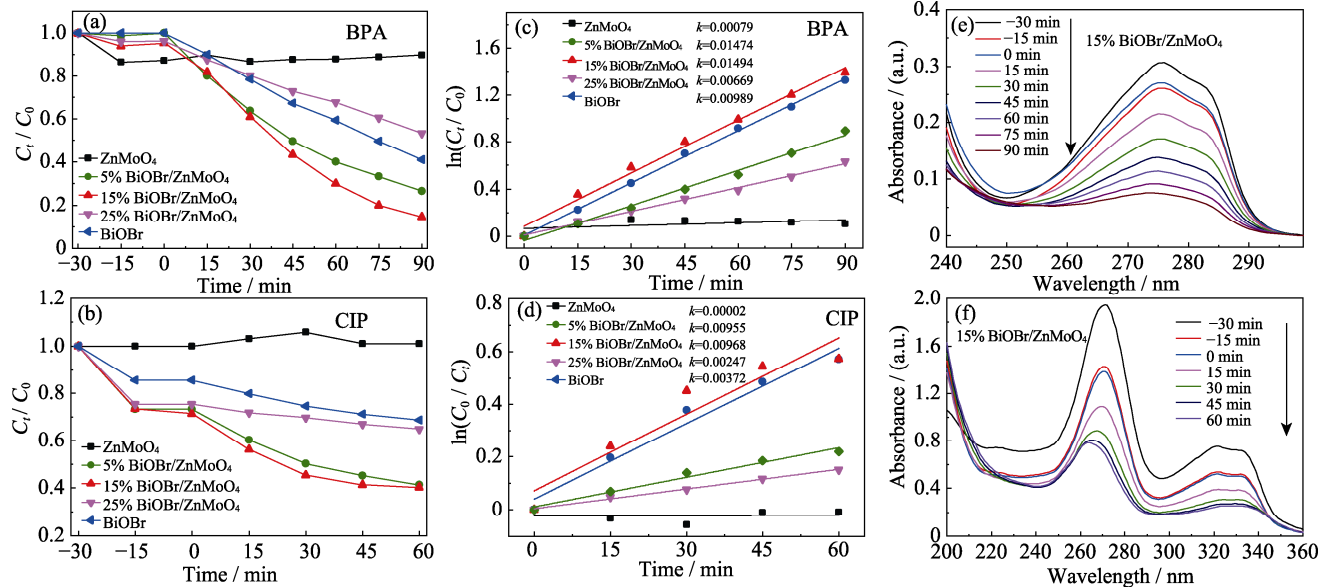


图 5 可见光照射下不同催化剂对 BPA 的光降解(a)和相应的一阶动力学方程图(c); CIP 的光降解(b)和相应的一阶动力学方程图(d); 15% BiOBr/ZnMoO₄ 光降解 BPA(e)和 CIP(f)的紫外吸收光谱

Fig. 5 Photodegradation of BPA by different catalysts under visible light irradiation (a) and corresponding first-order kinetic equations (c); CIP photodegradation (b) and corresponding first-order kinetic equations (d); UV spectra of BPA(e) and CIP(f) photodegraded by 15% BiOBr/ZnMoO₄

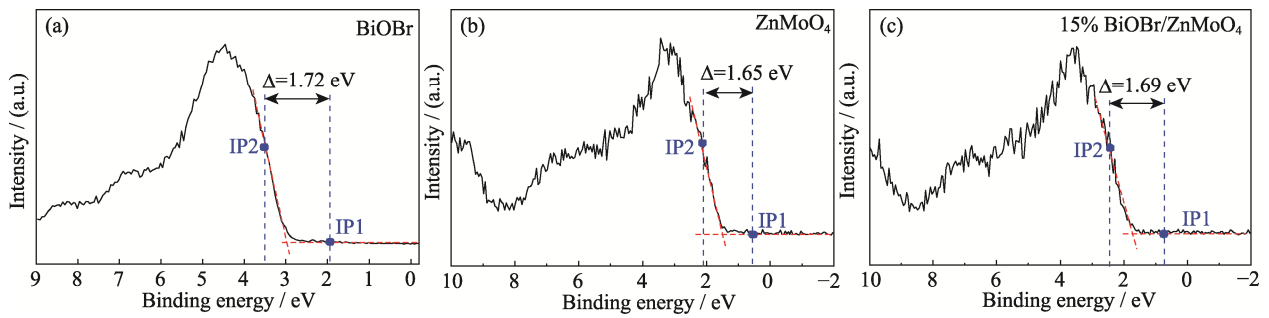


图 6 BiOBr (a)、ZnMoO₄ (b)和 15% BiOBr/ZnMoO₄(c)的功函数
Fig. 6 Work functions of BiOBr (a), ZnMoO₄ (b) and 15% BiOBr/ZnMoO₄(c)

小的材料表面带正电, 功函数大的材料表面带负电, 从而在接触界面处形成内建电场。根据公式 $\Phi = \Delta V + \varphi$ (Φ 是样品的功函数, φ 为 4.55 eV)^[41, 48-49], ΔV 由 IP1 和 IP2 之间的距离得到(IP1 为结合能相对于基线的变化点, IP2 为相应费米边缘曲线的中点)。经计算可得 BiOBr、ZnMoO₄ 和 15% BiOBr/ZnMoO₄ 的两个 IP 点之间的距离分别为 1.72、1.65 和 1.69 eV, 因此, BiOBr、ZnMoO₄ 和 15% BiOBr/ZnMoO₄ 的功函数分别为 6.27、6.20 和 6.24 eV。BiOBr、ZnMoO₄ 的能带结构如图 S3 所示。

如图 7 所示, 当 BiOBr 与 ZnMoO₄ 接触后, 由于 BiOBr 的费米能级(E_{f1})低于 ZnMoO₄(E_{f2}), 故 ZnMoO₄ 表面的电子倾向于向 BiOBr 转移, 最终达到动态平衡的费米能级 E_{f3} , 在界面处形成从 ZnMoO₄ 指向 BiOBr 的内建电场, 同时造成能带弯曲。此时, 光激发产生的光生电子与空穴便会受到 IEF 的影响发生定向移动。在 IEF 和能带弯曲效应的驱动下, ZnMoO₄ 价带上的光生空穴倾向于与 BiOBr 导带上的光生电子在界面处复合湮灭。但

ZnMoO₄ 导带上的光生电子与 BiOBr 价带上的光生空穴由于受到 IEF 与能带弯曲的影响而保留在原来的位置上。总之, 在能带结构匹配、IEF 和能带弯曲的协同作用下, 具有强氧化还原能力的载流子被保留下来, 这为提高光催化活性创造了条件。

15% BiOBr/ZnMoO₄ 光催化剂降解 BPA 的自由基捕获实验与光催化降解有机污染物过程类似, 不同的是在降解之前加入草酸铵(AO, 50 mL, 10 mmol/L)、异丙醇(IPA, 50 mL, 10 mmol/L)和苯醌(BQ, 50 mL, 0.1 mmol/L)分别作为 h^+ 、 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$ 的捕集剂, 结果如图 8 所示, 光照射 90 min 后, 15% BiOBr/ZnMoO₄ 光催化降解了 85.3% 的 BPA; 加入 AO、IPA 和 BQ 后, 对 BPA 的去除效率分别为 60.24%、11.56% 和 17.59%, 表明在 15% BiOBr/ZnMoO₄ 复合体系中, $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$ 是主要的活性物种。电子自旋共振(ESR)检测结果如图 S4 所示, 也显示 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$ 是活性物种, 与自由基捕获实验结果一致。

根据以上结果, 提出了 BiOBr/ZnMoO₄ 异质结光催化剂可能的反应机理(图 9)。通过原位 XPS 分

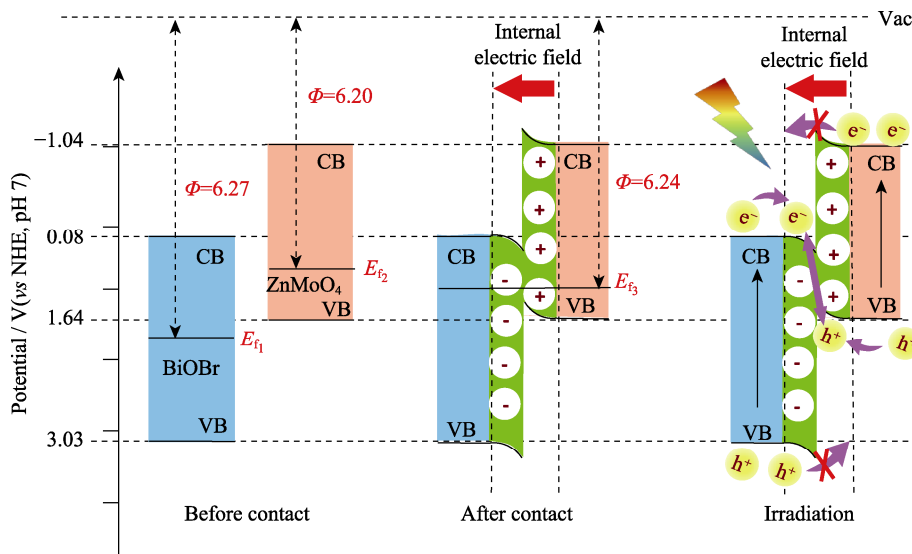
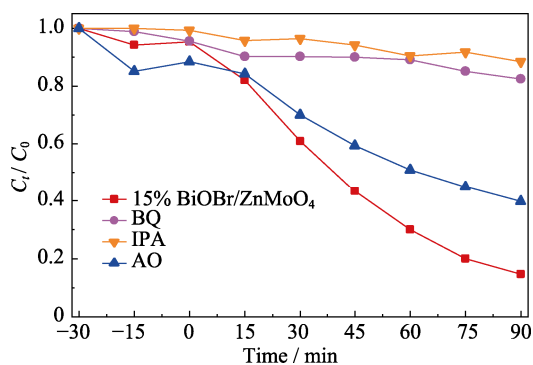
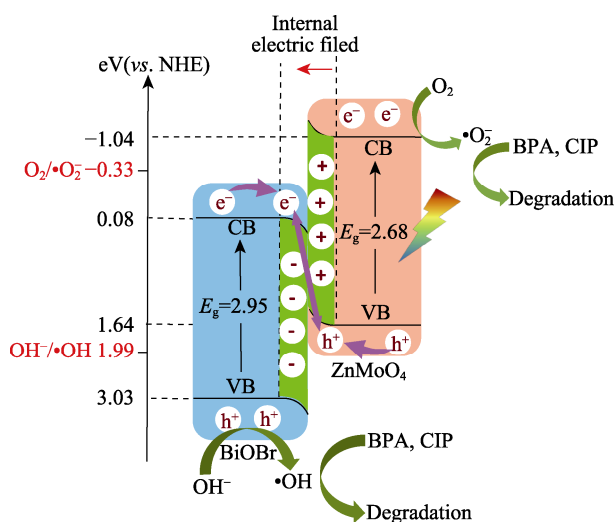


图 7 BiOBr 和 ZnMoO₄ 接触前后 IEF 和带弯曲的形成以及光生电荷转移机制

Fig. 7 Formation of IEF, band bending and photogenerated charge transfer mechanism before and after BiOBr and ZnMoO₄ contact

图 8 15% BiOBr/ZnMoO₄ 的自由基捕获实验Fig. 8 Radical trapping experiment of 15% BiOBr/ZnMoO₄图 9 BiOBr/ZnMoO₄ 光催化剂的 S 型异质结光催化机理Fig. 9 S-scheme heterojunction photocatalytic mechanism of BiOBr/ZnMoO₄ photocatalyst

析可知, 电子从 BiOBr 转移到 ZnMoO₄。在可见光激发 BiOBr/ZnMoO₄ 下, 由于 IEF 和能带弯曲的作用, BiOBr 的 CB 中相对无用的电子和 ZnMoO₄ 的 VB 中相对无用的空穴在界面处复合。BiOBr 的 VB 中具有强氧化性的空穴和 ZnMoO₄ 的 CB 中具有强还原性的电子被保留了下来。因此, BiOBr/ZnMoO₄ 异质结不仅有效抑制了光生载流子复合, 而且保留了载流子的强氧化还原能力。同时, 在 BiOBr/ZnMoO₄ 异质结体系中, ZnMoO₄ (CB=-1.04 eV) 导电电位足够负, ZnMoO₄ 上的光生电子能够与溶解氧反应形成 $\cdot\text{O}_2^-$ ($E(\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-) = -0.33 \text{ eV (vs. NHE)}$)。此外, BiOBr (VB=3.03 eV) 价带电位足够正, 可以将 OH⁻ 氧化成 $\cdot\text{OH}$ ($E(\text{OH}^-/\cdot\text{OH}) = 1.99 \text{ eV (vs. NHE)}$)。因此, $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 参与了 BPA 和 CIP 的降解, 这与自由基捕获的实验结果相一致。因此, 基于对 BiOBr/ZnMoO₄ 的能带结构、电子转移、功函数和活性基团检测结果的综合分析, BiOBr/ZnMoO₄ 光催化剂电荷转移的机理为 S 型异质结机理。

3 结论

采用溶剂热反应成功制备了 BiOBr/ZnMoO₄ 的 S 型异质结光催化材料。当被可见光激发时, BiOBr/ZnMoO₄ 异质结材料优异的载流子迁移和强氧化能力, 显著提高了其光催化降解性能。活性物种实验证明, 光催化过程中的活性基团主要是 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。本工作为合成 Bi 基 S 型异质结光催化材料提供了实验参考基础。

补充材料:

本文相关补充材料可以登录 <https://doi.org/10.15541/jim20220192> 查阅。

参考文献:

- [1] XUE W J, HUANG D L, WEN X J, *et al.* Silver-based semiconductor Z-scheme photocatalytic systems for environmental purification. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **390**: 122128.
- [2] WANG S B, HAN X, ZHANG Y H, *et al.* Inside-and-out semiconductor engineering for CO₂ photoreduction: from recent advances to new trends. *Small Structures*, 2021, **2**(1): 2000061.
- [3] LIU M M, LIU G, LIU X M, *et al.* One-pot synthesis of m-Bi₂O₄/Bi₂O_{4-x}/BiOCl with enhanced photocatalytic activity for BPA and CIP under visible-light. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, **643**: 128772.
- [4] DONG S Y, XIA L J, CHEN X Y, *et al.* Interfacial and electronic band structure optimization for the adsorption and visible-light photocatalytic activity of macroscopic ZnSnO₃/graphene aerogel. *Composites Part B: Engineering*, 2021, **215**: 108765.
- [5] HAN W M, WU T, WU Q S. Fabrication of WO₃/Bi₂MoO₆ heterostructures with efficient and highly selective photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, **602**: 544.
- [6] MA Y C, LÜ C, HOU J H, *et al.* 3D hollow hierarchical structures based on 1D BiOCl nanorods intersected with 2D Bi₂WO₆ nanosheets for efficient photocatalysis under visible light. *Nanomaterials*, 2019, **9**(3): 322.
- [7] DONG S Y, ZHAO Y L, YANG J Y, *et al.* Visible-light responsive PDI/rGO composite film for the photothermal catalytic degradation of antibiotic wastewater and interfacial water evaporation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **291**: 120127.
- [8] LI P J, CAO W, ZHU Y, *et al.* NaOH-induced formation of 3D flower-sphere BiOBr/Bi₄O₅Br₂ with proper-oxygen vacancies via *in-situ* self-template phase transformation method for antibiotic photodegradation. *Science of The Total Environment*, 2020, **715**: 136809.
- [9] DONG S Y, CUI L F, TIAN Y J, *et al.* A novel and high-performance double Z-scheme photocatalyst ZnO-SnO₂-Zn₂SnO₄ for effective removal of the biological toxicity of antibiotics. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **399**: 123017.
- [10] WANG W W, LI X B, DENG F, *et al.* Novel organic/inorganic PDI-urea/BiOBr S-scheme heterojunction for improved photocatalytic antibiotic degradation and H₂O₂ production. *Chinese Chemical Letters*, 2022, **33**: 5200.

- [11] LI X B, KANG B B, DONG F, *et al.* BiOBr with oxygen vacancies capture 0D black phosphorus quantum dots for high efficient photocatalytic ofloxacin degradation. *Applied Surface Science*, 2022, **593**: 153422.
- [12] PARUL, KAUR K, BADRU R, *et al.* Photodegradation of organic pollutants using heterojunctions: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, **8(2)**: 103666.
- [13] LI M, ZHANG Y H, LI X W, *et al.* Nature-derived approach to oxygen and chlorine dual-vacancies for efficient photocatalysis and photoelectrochemistry. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, **6(2)**: 2395.
- [14] LIU Y, HU Z F, YU J C. Photocatalytic degradation of ibuprofen on S-doped BiOBr. *Chemosphere*, 2021, **278**: 130376.
- [15] LI X B, LIU Q, DENG F, *et al.* Double-defect-induced polarization enhanced O_v-BiOBr/Cu_{2-x}S high-low junction for boosted photoelectrochemical hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, **314**: 121502.
- [16] ZHAO G Q, HU J, ZOU J, *et al.* Modulation of BiOBr-based photocatalysts for energy and environmental application: a critical review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, **10(2)**: 107226.
- [17] YU H B, HUANG J H, JIANG L B, *et al.* Enhanced photocatalytic tetracycline degradation using N-CQDs/OV-BiOBr composites: unraveling the complementary effects between N-CQDs and oxygen vacancy. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **402**: 126187.
- [18] WANG Z W, CHEN M, HUANG D L, *et al.* Multiply structural optimized strategies for bismuth oxyhalide photocatalysis and their environmental application. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **374**: 1025.
- [19] ZHANG Y, SUN K, WU D, *et al.* Localized surface plasmon resonance enhanced photocatalytic activity via MoO₂/BiOBr nanohybrids under visible and NIR light. *ChemCatChem*, 2019, **11(10)**: 2546.
- [20] WANG Y Y, JIANG W J, LUO W J, *et al.* Ultrathin nanosheets g-C₃N₄@Bi₂WO₆ core-shell structure via low temperature reassembled strategy to promote photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **237**: 633.
- [21] LI H F, MA A Q, ZHANG D, *et al.* Rational design direct Z-scheme BiOBr/g-C₃N₄ heterojunction with enhanced visible photocatalytic activity for organic pollutants elimination. *RSC Advances*, 2020, **10(8)**: 4681.
- [22] YANG X T, ZHANG X, WU T, *et al.* Novel approach for preparation of three-dimensional BiOBr/BiOI hybrid nanocomposites and their removal performance of antibiotics in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, **605**: 125344.
- [23] GUO L X, CHEN Y D, REN Z Q, *et al.* Morphology engineering of type-II heterojunction nanoarrays for improved sonophotocatalytic capability. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, **81**: 105849.
- [24] FU Y M, REN Z Q, WU J Z, *et al.* Direct Z-scheme heterojunction of ZnO/MoS₂ nanoarrays realized by flowing-induced piezoelectric field for enhanced sunlight photocatalytic performances. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **285**: 119785.
- [25] CHEN F, MA Z Y, YE L Q, *et al.* Macroscopic spontaneous polarization and surface oxygen vacancies collaboratively boosting CO₂ photoreduction on BiOI₃ single crystals. *Advanced Materials*, 2020, **32(11)**: 1908350.
- [26] HUANG H W, TU S C, ZENG C, *et al.* Macroscopic polarization enhancement promoting photo- and piezoelectric-induced charge separation and molecular oxygen activation. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, **56(39)**: 11860.
- [27] NGUYEN T T, PHAM T D, CUONG L M, *et al.* Development of Nb-NiMoO₄/g-C₃N₄ direct Z scheme heterojunctions for effective photocatalytic conversion of carbon dioxide to valuable products. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2022, **26**: 100641.
- [28] LIU Z L, XU J, XIANG C J, *et al.* S-scheme heterojunction based on ZnS/CoMoO₄ ball-and-rod composite photocatalyst to promote photocatalytic hydrogen production. *Applied Surface Science*, 2021, **569**: 150973.
- [29] PAUL A, DHAR S S. Construction of hierarchical MnMoO₄/NiFe₂O₄ nanocomposite: highly efficient visible light driven photocatalyst in the degradation of different polluting dyes in aqueous medium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, **585**: 124090.
- [30] SUN Y J, WANG H, XING Q, *et al.* The pivotal effects of oxygen vacancy on Bi₂MoO₆: promoted visible light photocatalytic activity and reaction mechanism. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, **40(5)**: 647.
- [31] NATARAJAN K, DAVE S, BAJAJ H C, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of nitrobenzene using MWCNT/β-ZnMoO₄ composites under UV light emitting diodes (LEDs). *Materials Today Chemistry*, 2020, **17**: 100331.
- [32] JIANG Y R, LEE W W, CHEN K T, *et al.* Hydrothermal synthesis of β-ZnMoO₄ crystals and their photocatalytic degradation of Victoria Blue R and phenol. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, **45(1)**: 207.
- [33] RAY S K, HUR J A. review on monoclinic metal molybdate photocatalyst for environmental remediation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, **101**: 28.
- [34] MAFA P J, NTSENDWANA B, MAMBA B B, *et al.* Visible light driven ZnMoO₄/BiFeWO₆/rGO Z-scheme photocatalyst for the degradation of anthraquinonic dye. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, **123(33)**: 20605.
- [35] YAN Q S, WANG P Y, GUO Y, *et al.* Constructing a novel hierarchical ZnMoO₄/BiOI heterojunction for efficient photocatalytic degradation of tetracycline. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, **30(20)**: 19069.
- [36] CHEN P, ZHANG Z, YANG S J, *et al.* Synthesis of BiOCl/ZnMoO₄ heterojunction with oxygen vacancy for enhanced photocatalytic activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, **32(18)**: 23189.
- [37] LI X B, LUO Q N, HAN L, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation and H₂ evolution performance of NCDs/S-C₃N₄ S-scheme heterojunction constructed by π-π conjugate self-assembly. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, **114**: 222.
- [38] LI S J, WANG C C, CAI M J, *et al.* Facile fabrication of TaON/Bi₂MoO₆ core-shell S-scheme heterojunction nanofibers for boosting visible-light catalytic levofloxacin degradation and Cr(VI) reduction. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **428**: 131158.
- [39] DONG H, GUO X T, YANG C, *et al.* Synthesis of g-C₃N₄ by different precursors under burning explosion effect and its photocatalytic degradation for tylosin. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **230**: 65.
- [40] ZHANG B, HU X Y, LIU E Z, *et al.* Novel S-scheme 2D/2D BiOBr/g-C₃N₄ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, **42(9)**: 1519.
- [41] LI X B, KANG B B, DONG F, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation and H₂/H₂O₂ production performance of S-pCN/WO_{2.72} S-scheme heterojunction with appropriate surface oxygen vacancies. *Nano Energy*, 2021, **81**: 105671.
- [42] WANG L B, CHENG B, ZHANG L Y, *et al.* In situ irradiated XPS investigation on S-scheme TiO₂@ZnIn₂S₄ photocatalyst for efficient photocatalytic CO₂ reduction. *Small*, 2021, **17(41)**: 2103447.
- [43] LI H P, HU T X, DU N, *et al.* Wavelength-dependent differences in photocatalytic performance between BiOBr nanosheets with dominant exposed (001) and (010) facets. *Applied Catalysis B:*

- Environmental*, 2016, **187**: 342.
- [44] LI X W, SUN Y J, XIONG T, *et al.* Activation of amorphous bismuth oxide via plasmonic Bi metal for efficient visible-light photocatalysis. *Journal of Catalysis*, 2017, **352**: 102.
- [45] LI X B, XIONG J, GAO X M, *et al.* Novel BP/BiOBr S-scheme nano-heterojunction for enhanced visible-light photocatalytic tetracycline removal and oxygen evolution activity. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **387**: 121690.
- [46] XING X T, XU X Y, WANG J H, *et al.* Preparation and inhibition behavior of ZnMoO₄/reduced graphene oxide composite for Q235 steel in NaCl solution. *Applied Surface Science*, 2019, **479**: 835.
- [47] FENG C Y, TANG L, DENG Y C, *et al.* Synthesis of branched WO₃@W₁₈O₄₉ homojunction with enhanced interfacial charge separation and full-spectrum photocatalytic performance. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **389**: 124474.
- [48] XIONG J, LI X B, HUANG J T, *et al.* CN/rGO@BPQDs high-low junctions with stretching spatial charge separation ability for photocatalytic degradation and H₂O₂ production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **266**: 118602.
- [49] WANG W J, NIU Q Y, ZENG G M, *et al.* 1D porous tubular g-C₃N₄ capture black phosphorus quantum dots as 1D/0D metal-free photocatalysts for oxytetracycline hydrochloride degradation and hexavalent chromium reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **273**: 119051.

补充材料:

S 型异质结 BiOBr/ZnMoO₄ 的构建及光催化降解性能研究

马心全, 李喜宝, 陈 智, 冯志军, 黄军同

(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063)

光催化剂的制备

BiOBr 的制备: 使用溶剂热法合成淡灰色的 BiOBr 粉末。首先将 0.4850 g Bi(NO₃)₃·5H₂O (1.0 mmol) 和 0.1190 g KBr (1.0 mmol) 分别溶解于 15 mL 的无水乙醇中, 再将上述两种溶液混合, 并剧烈搅拌 0.5 h, 然后将得到的混合前驱体溶液转移至 50 mL 的反应釜中, 在 160 °C 下保温 16 h。待反应釜冷却后, 收集沉淀并使用去离子水和无水乙醇各洗涤三次, 在 80 °C 下干燥收集淡灰色的粉末即为 BiOBr。

ZnMoO₄ 的制备: 使用水热法合成淡灰色的 ZnMoO₄ 粉末。将 0.7437 g Zn(NO₃)₂·6H₂O (2.5 mmol) 和 0.6048 g Na₂MoO₄·2H₂O (2.5 mmol) 分别溶于 40 mL 的去离子水中, 然后再将上述两种溶液混合, 并剧烈搅拌 0.5 h 直至固体原料完全溶解。将得到的混合液转移至 100 mL 的高压反应釜中, 在 160 °C 下保持恒温 6 h。待反应釜冷却至室温后, 收集沉淀并用去离子水和乙醇各洗涤三次, 在 80 °C 下干燥后即得到 ZnMoO₄。

BiOBr/ZnMoO₄ 的制备: BiOBr/ZnMoO₄ 复合光催化剂的制备与 BiOBr 的制备流程几乎一致, 只是在制备 BiOBr 的过程中加入一定量的 ZnMoO₄ 粉末。具体操作过程如下: 将 0.4850 g Bi(NO₃)₃·5H₂O

(1.0 mmol) 溶解于 15 mL 的无水乙醇溶液后加入 *X* g 制备的 ZnMoO₄ 粉末(其中 *X* 为 0.016、0.054、0.102), 搅拌一段时间后, 再加入溶解于 15 mL 无水乙醇溶液的 0.1190 g KBr (1.0 mmol) 并剧烈搅拌 0.5 h 使其充分反应。然后将得到的混合前驱体溶液转移至 50 mL 的反应釜中, 在 160 °C 下溶剂热处理保温 16 h。待反应釜冷却后, 收集沉淀并使用去离子水和无水乙醇各洗涤三次, 在 80 °C 下干燥收获粉末, 最终得到的粉末标记为 *Y* BiOBr/ZnMoO₄ (其中, *Y* 表示 ZnMoO₄ 占复合光催化剂的质量分数, 分别为 5%、15% 和 25%)。

光催化稳定性分析

为了进一步评估 BiOBr/ZnMoO₄ 异质结光催化剂的稳定性, 对 15% BiOBr/ZnMoO₄ 进行 BPA 光降解循环实验和光催化循环前后的 XRD 测试。光催化降解 BPA 的循环实验具体操作过程如下: 将 15% BiOBr/ZnMoO₄ 样品在每 90 min 的光催化降解实验后, 通过离心分离光催化剂, 用去离子水洗涤并在 60 °C 烘箱中干燥后用于下一次循环实验。如图 S1(a) 所示, 经过三次光催化循环测试后, 15% BiOBr/ZnMoO₄ 光催化剂对 BPA 的降解效率仍能保持在 80%, 说明该复合光催化剂具有良好的光催化降解的稳定性。如图 S1(b) 所示, 15% BiOBr/ZnMoO₄ 复合

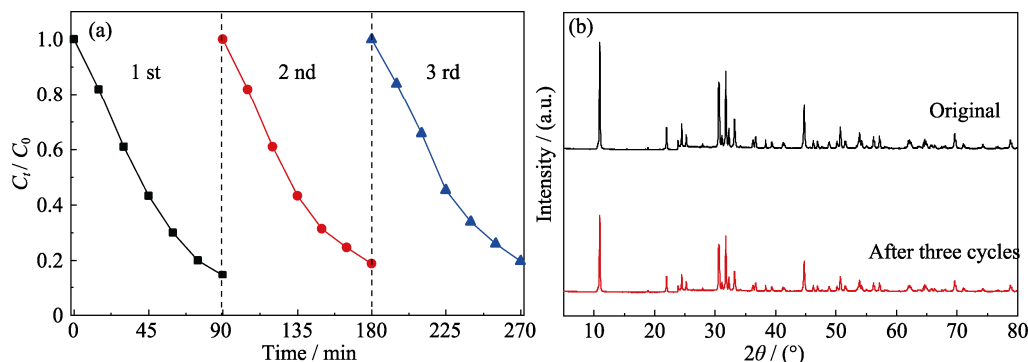


图 S1 15% BiOBr/ZnMoO₄ 降解 BPA 循环测试(a)和光催化循环前后的 XRD 谱(b)

Fig. S1 Cycling test (a) of 15% BiOBr/ZnMoO₄ degradation of BPA and XRD spectra before and after photocatalytic cycling (b)

光催化剂的 XRD 图谱在三次光催化降解实验后, XRD 图谱没有明显变化, 这结果表明 15% BiOBr/ZnMoO₄ 光催化剂具有一定的结构稳定性。

光电化学性能分析

光电流测试和电化学阻抗谱可用于分析电荷分离和转移效率。如图 S2(a)所示, 单纯的 BiOBr 和 ZnMoO₄ 在可见光照射下的光电流很弱, 然而, 当 BiOBr 和 ZnMoO₄ 复合后, 特别是 15% BiOBr/ZnMoO₄ 复合光催化剂的光电流密度明显增大, 达到 70 μA , 说明将 BiOBr 和 ZnMoO₄ 成功构建异质结后, 有效地提升了光生载流子的迁移效率。从图 S2(b)可以看出, ZnMoO₄ 的电荷转移阻抗较大,

这一结果与其微弱的瞬态光电流结果相一致。而 BiOBr 与 ZnMoO₄ 复合后的阻抗弧明显减小, 表明复合光催化材料能够有效降低电荷的传输电阻。15% BiOBr/ZnMoO₄ 的阻抗弧小于其它复合光催化剂, 说明通过调控 BiOBr 与 ZnMoO₄ 的复合比例能有效地调控载流子的分离和迁移效率。

能带结构分析

为了探究 BiOBr/ZnMoO₄ 异质结可能的光催化机理, 首先对 BiOBr 与 ZnMoO₄ 的能带结构进行表征, 分别检测了在不同频率下 BiOBr 与 ZnMoO₄ 的 Mott-Schottky(MS)曲线。如图 S3(a, b)所示, BiOBr 与 ZnMoO₄ 样品的 MS 曲线具有正斜率, 表明两个

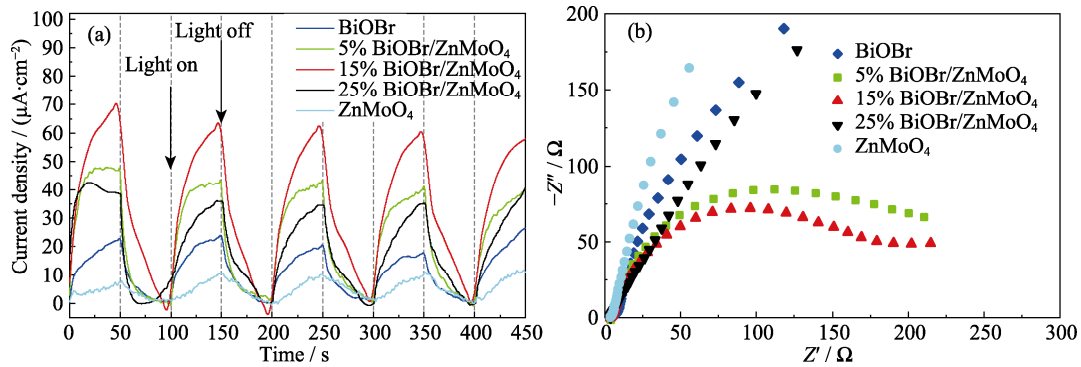


图 S2 瞬态光电流响应曲线(a)和电化学阻抗谱(b)

Fig. S2 Transient photocurrent response curves (a) and electrochemical impedance spectra (b)

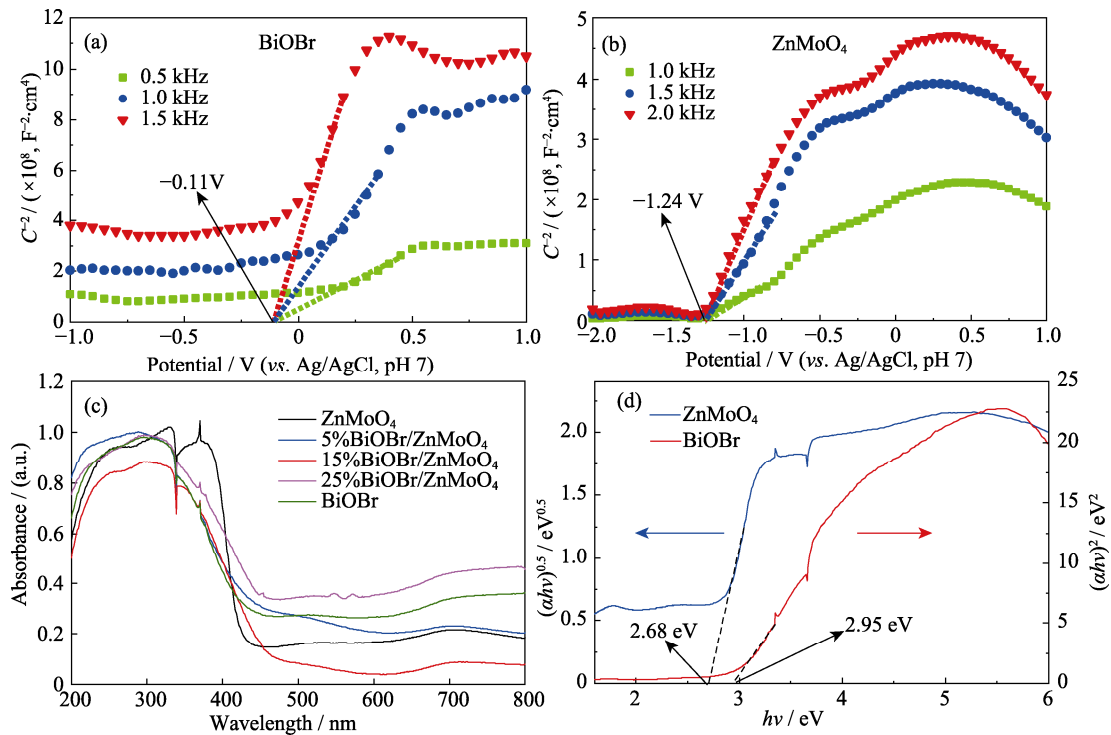


图 S3 BiOBr(a)和 ZnMoO₄ (b)的 Mott-Schottky 曲线; 样品的 UV-Vis DRS 谱图(c); BiOBr 和 ZnMoO₄ 的 Tauc 图(d)

Fig. S3 Mott-Schottky curves of BiOBr (a) and ZnMoO₄ (b); UV-Vis DRS of samples (c); Tauc plots of BiOBr and ZnMoO₄ (d)

样品都是 n 型半导体。在 pH 7, Ag/AgCl 电极条件下测得的 BiOBr 与 ZnMoO₄ 的平带电势($E_{f,Ag/AgCl}$)分别为 -0.11 V 和 -1.24 V, 通过公式 $E_{f,NHE} = E_{f,Ag/AgCl} + 0.197$ 转换为标准氢电极电势^[1-3], 由此计算 BiOBr 与 ZnMoO₄ 的 $E_{f,NHE}$ 为 0.08 和 -1.04 eV。通常, n 型半导体的 $E_{f,NHE}$ 与 CB 位置接近^[4-5], 因此 BiOBr 和 ZnMoO₄ 的 CB 电势可以分别近似为 0.08 和 -1.04 eV(vs. NHE, pH 7)。

采用 UV-Vis DRS 分析了样品的光响应特性。从图 S3(c)中可以看出, 随着 ZnMoO₄ 的引入, BiOBr/ZnMoO₄ 复合光催化剂的吸收边相较于单纯

ZnMoO₄ 均发生不同程度的红移, 表明 BiOBr 与 ZnMoO₄ 结合后, 拓宽了复合光催化剂对可见光的利用范围。半导体带隙可以通过 Tauc 图方法获得^[6-7], BiOBr 与 ZnMoO₄ 半导体的禁带宽度(E_g)分别为 2.95 和 2.68 eV (图 S3(d))。此外, 根据 $E_g = E_{VB} - E_{CB}$, 可以得到 BiOBr 和 ZnMoO₄ 价带为 3.03 和 1.64 eV。从能带结构角度分析, 半导体 BiOBr 和 ZnMoO₄ 易于形成 S 型异质结。

ESR 检测结果

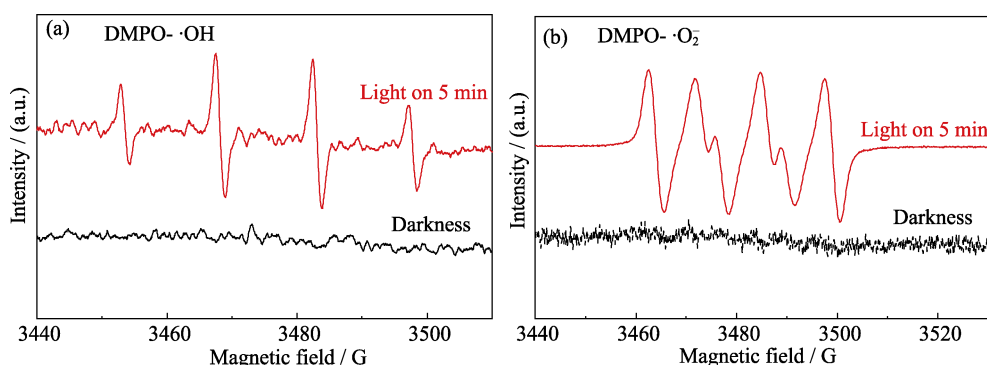


图 S4 15% BiOBr/ZnMoO₄ 的 ESR 检测结果: DMPO·OH (a) 和 DMPO·O₂⁻ (b)

Fig. S4 ESR detection results of 15% BiOBr/ZnMoO₄: DMPO·OH (a) and DMPO·O₂⁻ (b)

参考文献:

- [1] ONG W J, PUTRI L K, TAN Y C, *et al.* Unravelling charge carrier dynamics in protonated g-C₃N₄ interfaced with carbon nanodots as co-catalysts toward enhanced photocatalytic CO₂ reduction: a combined experimental and first-principles DFT study. *Nano Research*, 2017, **10**(5): 1673.
- [2] MEI F F, DAI K, ZHANG J F, *et al.* Construction of Ag SPR-promoted step-scheme porous g-C₃N₄/Ag₃VO₄ heterojunction for improving photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 2019, **488**: 151.
- [3] YANG X F, TIAN L, ZHAO X L, *et al.* Interfacial optimization of g-C₃N₄-based Z-scheme heterojunction toward synergistic enhancement of solar-driven photocatalytic oxygen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **244**: 240.
- [4] ZHENG J H, LEI Z. Incorporation of CoO nanoparticles in 3D marigold flower-like hierarchical architecture MnCo₂O₄ for highly boosting solar light photo-oxidation and reduction ability. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **237**: 1.
- [5] FU J W, XU Q L, LOW J X, *et al.* Ultrathin 2D/2D WO₃/g-C₃N₄ step-scheme H₂-production photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **243**: 556.
- [6] WANG W J, NIU Q Y, ZENG G M, *et al.* 1D porous tubular g-C₃N₄ capture black phosphorus quantum dots as 1D/0D metal-free photocatalysts for oxytetracycline hydrochloride degradation and hexavalent chromium reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **273**: 119051.
- [7] CHENG H J, HOU J G, TAKEDA O, *et al.* A unique Z-scheme 2D/2D nanosheet heterojunction design to harness charge transfer for photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(20): 11006.