

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2018.03.005

## 水热法合成 NCQD/BiOCl 复合物及其 光催化分解水性能

邬纯晶<sup>1</sup>, 杨超<sup>1</sup>, 曹剑瑜<sup>1,2</sup>, 陈智栋<sup>1,2</sup>, 许娟<sup>1,2</sup>

(1. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164; 2. 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 江苏 常州 213164)

**摘要:**以葡萄糖和甘氨酸为原料, 首先经水热途径制备了含氮碳量子点(NCQD)。接着以硝酸铋为反应物, 聚乙烯吡咯烷酮 K30(PVP-K30)为模板剂, NCQD 为载体, 通过水热法合成得到 NCQD/BiOCl 复合物。运用透射电镜(TEM)、场发射扫描电镜(FESEM)、X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、紫外-可见吸收光谱(Uv-Vis)和荧光发射光谱对 NCQD/BiOCl 复合物进行了形貌、结构和物性表征。TEM 分析揭示 2~3nm 的 NCQD 均匀分散在 BiOCl 纳米片表面。在模拟太阳光的条件下, 研究了 NCQD/BiOCl 复合物的光电流和光催化制氢性能。结果显示, NCQD/BiOCl 复合物的带隙为 2.8eV, 光响应电流约为纯 BiOCl 的 3.6 倍。NCQD 的质量分数为 5% 的 NCQD/BiOCl 复合物显示了最佳的产氢性能, 室温下光照 5h 后的产氢速率为  $19.34\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ , 显著高于相同条件下纯 BiOCl 的产氢速率( $1.06\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ )。此外, 该复合物具有优异的循环产氢性能, 5 次光催化后产氢比容量还能保留起始值的 98%。

**关键词:**NCQD; BiOCl 纳米片; 光催化; 产氢速率

中图分类号:O 614

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2018)03-0041-09

## Hydrothermal Synthesis of NCQD/BiOCl Composites and Their Efficient Photocatalytic Performances for Hydrogen Production from Water

WU Chunjing<sup>1</sup>, YANG Chao<sup>1</sup>, CAO Jianyu<sup>1,2</sup>, CHEN Zhidong<sup>1,2</sup>, XU Juan<sup>1,2</sup>

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Using glucose and glycine as raw materials, nitrogen-doped carbon dots (NCQD) was prepared firstly via a hydrothermal approach. Then the NCQD/BiOCl composite was synthesized by a hydrothermal method, utilizing bismuth nitrate as the reactant, polyvinylpyrrolidone-K30(PVP-K30) as

收稿日期:2017-12-29。

基金项目:江苏省自然科学基金项目(BK20151183);江苏省教育厅高校自然科学基金重大项目(17KJA150001)。

作者简介:邬纯晶(1994—), 女, 黑龙江绥化人, 硕士生。通讯联系人:许娟(1980—), E-mail: 663762411@qq.com

引用本文:邬纯晶, 杨超, 曹剑瑜, 等. 水热法合成 NCQD/BiOCl 复合物及其光催化分解水性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2018, 30(3): 41-49.

the template and NCQD as the support, respectively. The morphology, nanostructure and physico-chemical properties of the NCQD/BiOCl composite were characterized by transmission electron microscopy (TEM), field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ultraviolet visible absorption spectroscopy (Uv-Vis) and fluorescence emission spectrum. The TEM characterization reveals that the NCQD with the size of 2~3 nm is well-distributed on the surface of BiOCl nanosheets. Furthermore, the photocurrent response and photocatalytic hydrogen production performances were studied under the irradiation of simulated sunlight. The experimental results show that the band gap of the NCQD/BiOCl composite is 2.8 eV and its photocurrent response is about 3.6 times higher than that of pristine BiOCl. The NCQD/BiOCl composite with a relative NCQD content of 5% shows a highest photocatalytic hydrogen production rate, which reaches  $19.34 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$  after a 5 h irradiation at room temperature, also remarkably higher than that of the pristine BiOCl ( $1.06 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ ). In addition, the NCQD/BiOCl composite exhibits an excellent cyclic stability of hydrogen production. The specific photocatalytic capacity retains 98% of the initial value after 5 cycles.

**Key words:** NCQD; BiOCl nanosheets; photocatalysis; hydrogen production rate

光催化产氢是一项极具应用前景的可再生能源利用技术,受到了研究者的广泛关注<sup>[1]</sup>。高效地光催化产氢迫切要求开发具有高太阳能利用率、优异催化效率且环境友好的光催化材料<sup>[2]</sup>。传统光催化剂  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度较大,仅对紫外光有响应,且光生电子-空穴对复合较快,这些缺点限制了其进一步的应用<sup>[3-5]</sup>。为了提高光催化材料的性能,众多研究者开发了大量新型复合光催化剂,如  $\text{FeO}_x/\text{gC}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  和  $\text{CdS}/\text{ZnO}$  等<sup>[6-8]</sup>。

氯氧化铋( $\text{BiOCl}$ )是一种层状纳米半导体材料,具有光催化活性高、易于制备、形貌可控、结构稳定和成本低廉等优点<sup>[9]</sup>。但是  $\text{BiOCl}$  作为光催化材料,带隙(约 3.5 eV)仍然过宽,仅能吸收紫外光和近紫外光,且光生电子-空穴对复合较快,严重限制了其对太阳能的有效利用<sup>[10]</sup>。为提高  $\text{BiOCl}$  对可见光的利用率,多种方法如引入氧缺陷位、复合半导体材料、引入 Mn, I 等杂原子等<sup>[11-12]</sup> 被尝试用于提高其光催化性能。碳量子点(CQD)作为具有独特的光化学性能和良好生物相容性的半导体材料,应用于离子检测、生物成像、电催化和光催化等领域<sup>[13]</sup>。Yan 等<sup>[14]</sup> 报道将 CQD 与  $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  异质结复合。CQD 作为电子媒介可以显著促进界面载流子的转移,延长载流子寿命。此外, Yeh 等<sup>[15]</sup> 的研究显示,氮原子引入 CQD 后,在含氮碳量子点(NCQD)复合的石墨烯框架结构中,含氧官能团作为 p-型半导体,含氮官能团作为 n-型半导体,在分子内部形成 p-n 结构,从而实现带隙结构的调控、量子产率的提高以及电荷转移速率的加快。本文使用两步水热法制备了 NCQD/ $\text{BiOCl}$  复合物,通过 NCQD 和  $\text{BiOCl}$  的协同作用减缓光生电子-空穴对的复合,并研究了复合物中 NCQD 相对含量对光催化性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试 剂

葡萄糖( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ )、甘氨酸( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ )、甘露醇( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ )、五水合硝酸铋( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、聚乙烯吡咯烷酮-K30(PVP-K30)、氯化钾(KCl)和三乙醇胺(TEOA)购自国药集团化学试剂有限公司。所有试剂均为分析纯且使用前未经处理。

## 1.2 NCQD 的制备

称取 2.0g 葡萄糖和 1.0g 甘氨酸,依次溶解在 25mL 去离子水中。上述溶液转移至 50mL 水热反应釜中,在 180℃下水热反应 3 h。自然冷却至室温后,在 10 000r/min 下高速离心 10min,取上层清液置于透析袋(截留相对分子质量:3 500)中透析 2~3d,外侧液体为去离子水。透析后的溶液冷冻干燥,得到 NCQD。

## 1.3 NCQD/BiOCl 复合物的合成

称取 0.014g NCQD 样品,加入 40mL 1mol/L 甘露醇溶液,再依次加入 0.1g 聚乙烯吡咯烷酮-K30 和 0.485g 五水合硝酸铋,超声分散均匀后加入 0.149g 氯化钾,搅拌 30min。将上述混合液转移至水热反应釜中,180℃下水热反应 4h。经过离心、抽滤和水洗后,60℃下真空干燥得到 NCQD 质量分数为 5%的 NCQD/BiOCl 复合物,标记为 NCQD/BiOCl-2。按照相同方法制备了纯 BiOCl 以及 NCQD 质量分数为 2%和 7%的 NCQD/BiOCl 复合物,分别标记为 NCQD/BiOCl-1 和 NCQD/BiOCl-3。

## 1.4 材料性能表征

样品的 X 射线衍射(XRD)分析使用 Rigaku D/max 2500 PC 型号的 X 射线分析仪。测试条件为:Cu 靶,管电压 40kV,管电流 100mA,扫速  $2(^{\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$ 。样品的微观形貌分析使用 Hitachi S4800 型扫描电子显微镜(FESEM)和 Philips Tecnai GZ20 型高倍透射电子显微镜(TEM)。样品的价态分析(XPS)使用 Thermo Escalab 250 型电子能谱仪。测试条件为:X 射线激发源为单色 Al K $\alpha$ ,功率 150W, X 射线束斑 500 $\mu\text{m}$ ,能量分析器固定透过能为 20eV,以 C 1s 结合能 248.6eV 为内标。样品的吸光度测试(Uv-vis)使用岛津 Uv-mini-1240 型紫外-可见分光光度计,波长范围 200~800nm。样品的荧光分析使用 F-280 型荧光分光光度计,激发波长 365nm。

## 1.5 光电流(PEC)性能测试

采用三电极系统和天津兰力科 LK5600 型光电化学工作站对 NCQD/BiOCl 复合物进行光电性能测试,以 Ag/AgCl 电极为参比电极,Pt 片为对电极。电解液为 0.1mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液。工作电极的制备:将 0.01g 光催化剂超声分散在 1mL 无水乙醇中,加入 10 $\mu\text{L}$  Nafion 溶液(质量分数为 5%),分散均匀后吸取 100 $\mu\text{L}$  分散液,滴在洁净的 FTO 导电玻璃表面(面积 1cm<sup>2</sup>),60℃下烘干。

## 1.6 光催化分解水产氢性能测试

可见光催化分解水制氢实验使用自制的光解水制氢装置,使用 300W 氙灯(CEL-S500 型)模拟太阳光光源。使用的水溶液体积为 500mL,催化剂的量为 0.1g,10%三乙醇胺(TEOA)水溶液作为光催化牺牲剂。反应前,通氮气 30min 以排尽体系中的空气。使用 GC2001 型气相色谱仪测定反应产生的氢气量。

## 2 结果与讨论

图 1 是纯 BiOCl 和 NCQD/BiOCl-2 复合物的 XRD 图。从纯 BiOCl 样品的 XRD 图可以观察到,位于 11.9°,25.8°,32.5°,33.4°,40.8°,46.6°,49.7°,54.1°和 58.6°的衍射峰分别对应于(001),(101),(110),(102),(112),(200),(113),(211)和(212)等晶面,与 BiOCl 的标准图(JCPDS 06-0249)一致,没有观察到其它杂质峰。与纯 BiOCl 相比,NCQD/BiOCl 复合物的衍射峰位置相同,但出现明显的宽化,

表明复合物中 BiOCl 结晶度有所降低。根据 (101) 晶面半峰宽和谢乐公式<sup>[16]</sup>, 估算得到纯 BiOCl 和 NCQD/BiOCl 复合物的平均粒径分别为 14.0 nm 和 10.7 nm。值得注意的是, NCQD/BiOCl 复合物的 XRD 图中没有观察到 NCQD 的衍射峰, 这可能是由于 NCQD 的相对含量较低和 NCQD 是无定形晶型所致。

图 2 比较了纯 BiOCl 和 NCQD/BiOCl-2 复合物的 FESEM 图。观察到两个样品均显现出相似的薄片状形貌, 片层之间沿着不同方向互相交替堆叠。纯 BiOCl 薄片表面较平滑, 平均厚度约 15 nm, NCQD/BiOCl-2 复合物表面略显粗糙, 平均厚度约 16 nm。NCQD/BiOCl 复合物的粗糙表面有助于促进多重光的散射和增强其对太阳光的光捕获能力<sup>[17]</sup>。

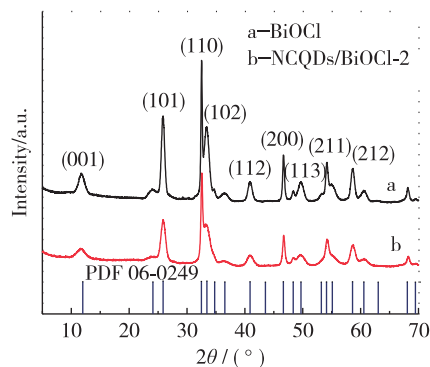
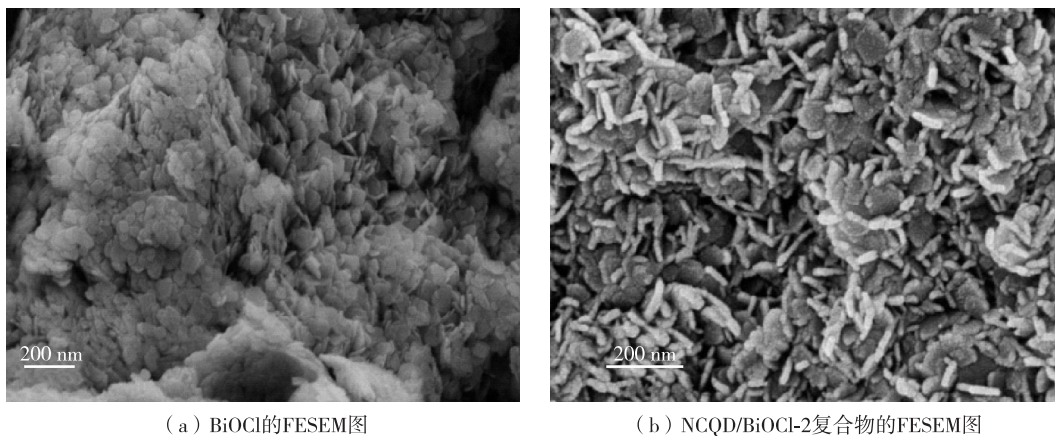


图 1 XRD 图



(a) BiOCl 的 FESEM 图

(b) NCQD/BiOCl-2 复合物的 FESEM 图

图 2 FESEM 图

图 3 为 NCQD 和 NCQD/BiOCl-2 复合物的 TEM 图。可以看到, NCQD 的分散性良好, 无明显团聚, 粒径分布较为均匀, 平均粒径 2~3 nm (图 3(a))。NCQD/BiOCl-2 复合物中, BiOCl 呈圆片状, 2~3 nm 的 NCQD 均匀分布其表面 (图 3(b) 和图 3(c))。BiOCl 的晶格间距约 0.24 nm, 对应于其 (003) 晶面<sup>[18]</sup> (图 3(d))。

图 4 是 NCQD 的 XPS 图。从 XPS 全谱中可以看到样品存在 C, N 和 O 3 种元素, 证明 N 元素已成功掺杂入碳量子点 (图 4(a))。C 1s 谱中, 位于 284.6, 285.1, 286.8, 288.1 eV 和 288.5 eV 的结合能峰, 依次归属于 NCQD 的 C—C, C—N, C—O, C=O 和 O—C=O 基团 (图 4(b))。NCQD 的 N 1s 谱显示存在 3 类 N, 分别是吡啶型 N (398.7 eV)、吡咯型 N (399.4 eV) 和石墨型 N (401.2 eV)<sup>[19]</sup> (图 4(c))。

图 5 是 NCQD/BiOCl-2 复合物的 XPS 图。复合物的全谱显示了 C, N, O, Bi 和 Cl 5 种元素的存在 (图 5(a))。Bi 4f 谱中, 158.3 eV (Bi 4f<sub>7/2</sub>) 和 163.4 eV (Bi 4f<sub>5/2</sub>) 对应于 Bi<sup>3+</sup> 的信号, 而 159.5 eV (Bi 4f<sub>7/2</sub>) 和 164.3 eV (Bi 4f<sub>5/2</sub>) 对应于 Bi (III) 的本征氧化物。Cl 2p 谱图中, 位于 196.8 eV 和 198.2 eV 的结合能峰分别对应于 2p<sub>3/2</sub> 和 2p<sub>1/2</sub> 分裂的 Cl<sup>-</sup> 基团 (图 5(c))。O 1s 谱图中, 位于 529.1 eV 处的结合能峰归属于 BiOCl 的 Bi—O 键 (图 5(d))<sup>[20]</sup>。

图 6 比较了纯 BiOCl 和 NCQD/BiOCl-2 的紫外-可见吸收光谱。纯 BiOCl 的吸收边约为 374 nm。



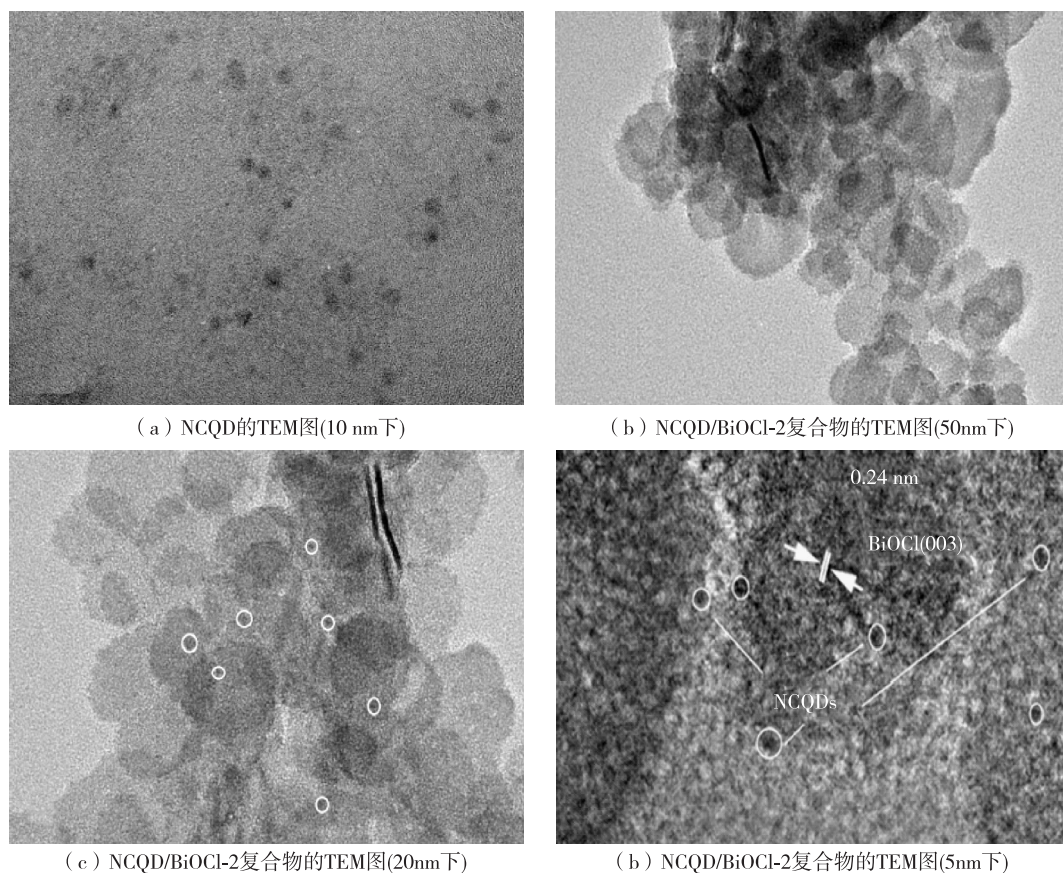


图 3 TEM 图

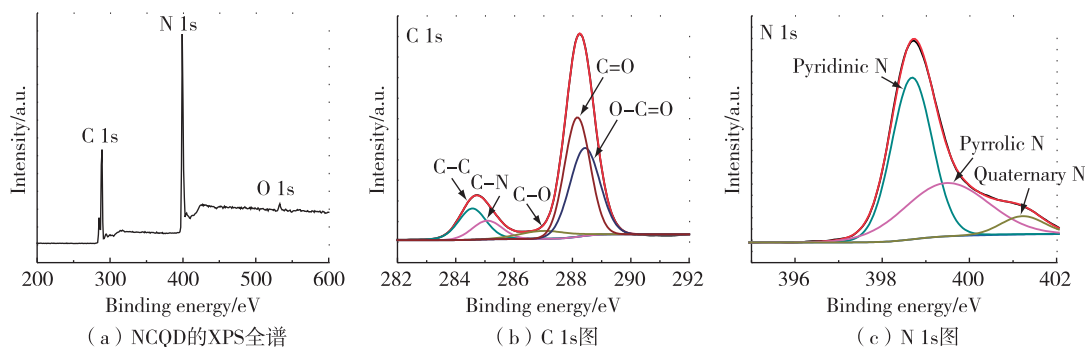


图 4 NCQD 的 XPS 图

与 NCQD 复合后, BiOCl 的吸收峰位置向长波方向移动, 且在 400~700nm 区域吸光度显著增强, 表明 NCQD 的引入导致复合物在可见光区域的光响应能力提升。基于紫外-可见吸收光谱数据, 使用公式  $Ah\nu = n(E - h\nu)^{n/2}$  进行带隙计算, 其中,  $A$  表示摩尔吸收系数,  $h$  表示普朗克常数,  $\nu$  表示入射光频率,  $n$  为常数,  $E$  为禁带宽度。作出  $(Ah\nu)^2 - h\nu$  曲线, 并作其切线并与  $x$  轴相交, 交点即为带隙宽度(图 6 的插图为 BiOCl, NCQD/BiOCl-2 复合物的  $(Ah\nu)^2 - h\nu$  图)。BiOCl 和 NCQD/BiOCl-2 的带隙宽度分别为 3.2eV 和 2.8eV。上述结果揭示 NCQD/BiOCl-2 复合物的带隙宽度显著降低, 光响应范围变宽, 从而在可见光照射下可产生更多的光电子, 光响应能力得到提升<sup>[21]</sup>。

图 7 显示了激发波长为 365nm 时 BiOCl 和 NCQD/BiOCl-2 的荧光发射光谱。由图可知, NCQD/

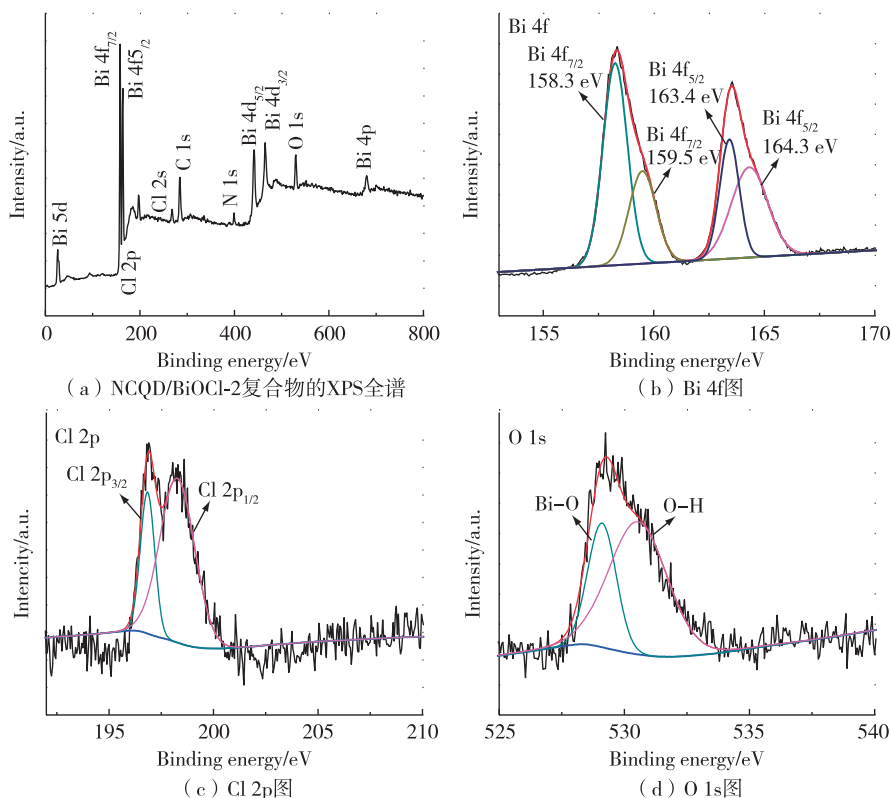


图5 NCQD/BiOCl-2复合物的XPS图

BiOCl-2的发射强度低于BiOCl,表明NCQD/BiOCl的光生电子-空穴对的复合率比BiOCl低,可能是由于NCQD兼有p型和n型半导体结构,两者共同构成Z型结构,NCQD在可见光照射下可发生Z型电子转移<sup>[22]</sup>。此外,NCQD存在共轭 $\pi$ 体系,具有较高的电子转移速率,能够将BiOCl的激发电子快速转移,从而抑制光生电子-空穴对的复合<sup>[23]</sup>。

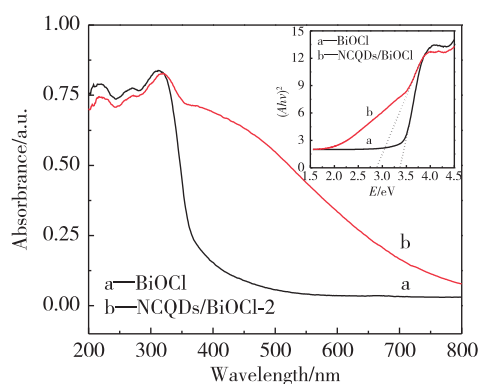


图6 BiOCl和NCQD/BiOCl-2复合物的紫外-可见吸收光谱

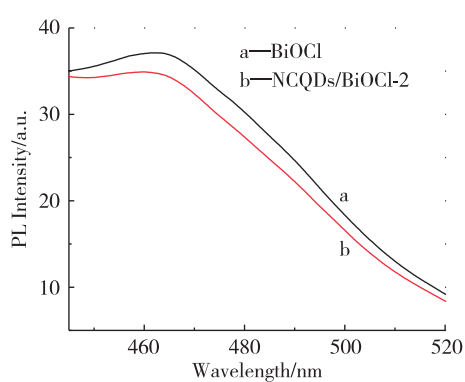
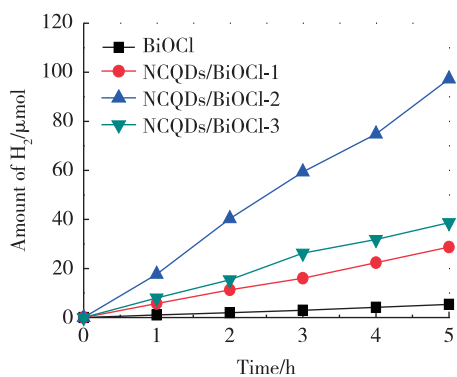


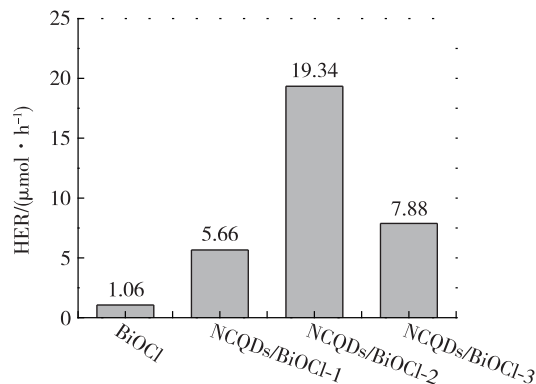
图7 BiOCl和NCQD/BiOCl-2复合物的荧光发射光谱(激发波长为365nm)

图8给出了BiOCl和NCQD/BiOCl在0.5V下的单电位阶跃计时光电流谱。可以发现,与纯BiOCl相比,NCQD/BiOCl表现出强得多的光响应电流。3个NCQD/BiOCl复合物中,NCQD/BiOCl-2的光响应电流最强,约为纯BiOCl的3.6倍。这个结果与紫外-可见吸收光谱测试得到的结论一致。

图9为BiOCl和NCQD/BiOCl复合物的产氢速率图。图9(a)中曲线的斜率即为催化剂表面的平均产氢速率。由图可见,3个NCQD/BiOCl复合物的产氢速率均显著高于纯BiOCl。其中NCQD/BiOCl-2的产氢速率最大,达到约 $19.34\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ,为纯BiOCl的产氢速率( $1.06\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ )的17.2倍。NCQD/BiOCl复合物产氢速率的显著提高,可能是由于NCQD具有上转换荧光特性,可作为光敏剂将可见光转化为紫外光,从而激发BiOCl形成电子-空穴对,参与光催化反应,提高了光的利用效率<sup>[24-25]</sup>。同时,在可见光的照射下,NCQD可发生Z型电子转移以及NCQD存在共轭 $\pi$ 体系,导致电子转移速率提高,光生电子快速地从BiOCl转移到NCQD,抑制了电子-空穴对的重新复合<sup>[26]</sup>。但是,NCQD的相对含量过高时,会在BiOCl表面发生团聚,反而降低了反应的比表面积,导致光催化产氢速率降低<sup>[27]</sup>。



(a) BiOCl和NCQD/BiOCl复合物的光解水产氢量-时间曲线



(b) 不同催化剂的产氢速率柱状图

图9 光解水产氢性能图

为了进一步考察NCQD/BiOCl复合物的产氢稳定性,对NCQD/BiOCl-2进行了循环稳定性测试。测试结果如图10所示。经过5次循环后,NCQD/BiOCl-2的产氢速率基本维持不变,产氢比容量保留了起始值的约98%,表明NCQD/BiOCl复合物具有良好的光催化稳定性。

### 3 结论

采用水热法制备了NCQD/BiOCl复合物。NCQD均匀分散在BiOCl纳米片的表面。在模拟太阳光的条件下,研究了NCQD/BiOCl复合物的光催化分解水制氢性能。结果显示,NCQD的质量分数为5%的NCQD/BiOCl复合物具有最佳的光催化分解水产氢性能,室温下光照5h后的产氢速率为 $19.34\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ,与纯BiOCl( $1.06\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ )相

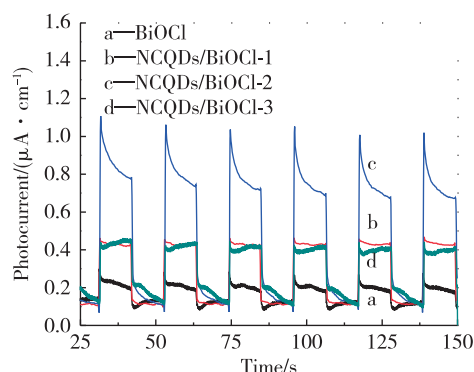


图8 BiOCl和NCQD/BiOCl复合物的单电位阶跃计时光电流谱(阶跃电位0.5V)

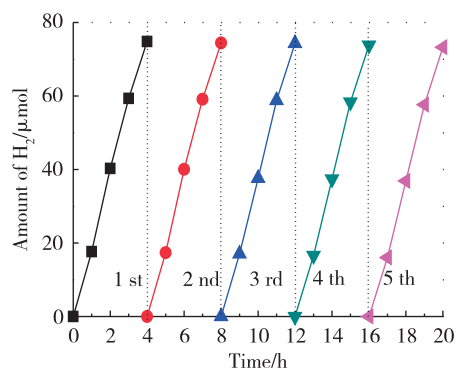


图10 NCQD/BiOCl-2光催化制氢循环稳定性测试

比提升了约 17.2 倍。此外该复合物还具有优异的循环产氢性能,5 次循环后产氢比容量保留了起始值的约 98%。性能提升的原因可能是由于 NCQD 的加入不仅提高了复合物的光吸收效率,而且 NCQD 具有较高的电子转移速率,有助于减缓光生电子-空穴对的复合,从而导致 NCQD/BiOCl 复合物的性能提升。

## 参考文献:

- [1]LIU J, LIU Y, LIU N, et al. Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway[J]. *Science*, 2015, 347(6225): 970-974.
- [2]LUMB M P, MACK S, SCHMIEDER K J, et al. GaSb-based solar cells for full solar spectrum energy harvesting[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(20): 1700345-1700353.
- [3]LIU L, CHEN X. Titanium dioxide nanomaterials: self-structural modifications[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19): 9890-9918.
- [4]唐波,周鹏飞,吴东伟.石墨烯修饰的  $\text{TiO}_2$  光催化性能研究[J].常州大学学报(自然科学版),2017,29(6): 48-54.
- [5]杨辉龙,段家骥,张福长,等. ZnO/石墨烯复合材料的制备及其光催化性能[J].常州大学学报(自然科学版),2017,29(3): 13-17.
- [6]CHENG R, ZHANG L, FAN X, et al. One-step construction of  $\text{FeO}_x$  modified  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  for largely enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Carbon*, 2016, 101(1): 62-70.
- [7]VELÁZQUEZ J J, FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ R, DÍAZ L, et al. Effect of reaction temperature and sacrificial agent on the photocatalytic  $\text{H}_2$ -production of  $\text{Pt-TiO}_2$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 721(15): 405-410.
- [8]MA D, SHI J W, ZOU Y, et al. Highly efficient photocatalyst based on a CdS quantum dots/ $\text{ZnO}$  nanosheets 0D/2D heterojunction for hydrogen evolution from water splitting[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(30): 25377-25386.
- [9]YE L, SU Y, JIN X, et al. Recent advances in  $\text{BiOX}$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br and I}$ ) photocatalysts: synthesis, modification, facet effects and mechanisms[J]. *Environmental Science: Nano*, 2014, 1(2): 90-112.
- [10]LI H, LI J, AI Z, et al. Oxygen vacancy-mediated photocatalysis of  $\text{BiOCl}$ : reactivity, selectivity and perspective[J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 129(1): 2-20.
- [11]CHENG H, HUANG B, DAI Y. Engineering  $\text{BiOX}$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(4): 2009-2026.
- [12]王恒,李瑞,樊彩梅. $\text{BiOCl}$  光催化剂的改性和固定化研究进展[J].山西化工,2013,33(5): 27-31.
- [13]LIM S Y, SHEN W, GAO Z. Carbon quantum dots and their applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(1): 362-381.
- [14]YAN M, ZHU F, GU W, et al. Construction of nitrogen-doped graphene quantum dots- $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  Z-scheme photocatalyst and enhanced photocatalytic degradation of antibiotics under visible light[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(66): 61162-61174.
- [15]YEH T F, TENG C Y, CHEN S J, et al. Nitrogen-doped graphene oxide quantum dots as photocatalysts for overall water-splitting under visible light illumination[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(20): 3297-3303.
- [16]WU M Q, GAO J H, ZHANG S R, et al. Synthesis and characterization of aerogel-like mesoporous nickel oxide for electrochemical supercapacitors[J]. *Journal of Porous Material*, 2006, 3(13): 407-412.
- [17]DENG F, LU X, ZHONG F, et al. Fabrication of 2D sheet-like  $\text{BiOCl}$ /carbon quantum dots hybrids via a template-free coprecipitation method and their tunable visible-light photocatalytic activities derived from different size distributions of carbon quantum dots[J]. *Nanotechnology*, 2015, 27(6): 65701-65709.
- [18]LIN W, YU X, SHEN Y, et al. Carbon dots/ $\text{BiOCl}$  films with enhanced visible light photocatalytic performance[J].



- Journal of Nanoparticle Research, 2017, 19(2): 56-66.
- [19]ZHANG Y, LIU X, FAN Y, et al. One-step microwave synthesis of N-doped hydroxyl-functionalized carbon dots with ultra-high fluorescence quantum yields[J]. Nanoscale, 2016, 8(33): 15281-15287.
- [20]HAIDER Z, ZHENG J Y, KANG Y S. Surfactant free fabrication and improved charge carrier separation induced enhanced photocatalytic activity of {001} facet exposed unique octagonal BiOCl nanosheets[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(29): 19595-19604.
- [21]LI Q, GUAN Z, WU D, et al. Z-scheme BiOCl-Au-CdS heterostructure with enhanced sunlight-driven photocatalytic activity in degrading water dyes and antibiotics[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(8): 6958-6968.
- [22]MI Y, WEN L, WANG Z, et al. Fe(III) modified BiOCl ultrathin nanosheet towards high-efficient visible-light photocatalyst[J]. Nano Energy, 2016, 30(1): 109-117.
- [23]ZHU M, LIU Q, CHEN W, et al. Boosting the visible-light photoactivity of BiOCl/BiVO<sub>4</sub>/N-GQDs ternary heterojunctions based on internal Z-Scheme charge transfer of N-GQDs: simultaneous band gap narrowing and carrier lifetime prolonging[J]. ACS Applied materials & Interfaces, 2017, 9(44): 38832-38841.
- [24]MA Z, MING H, HUANG H, et al. One-step ultrasonic synthesis of fluorescent N-doped carbon dots from glucose and their visible-light sensitive photocatalytic ability[J]. New Journal of Chemistry, 2012, 36(4): 861-864.
- [25]ZOU J P, WANG L C, LUO J, et al. Synthesis and efficient visible light photocatalytic H<sub>2</sub> evolution of a metal-free g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/graphene quantum dots hybrid photocatalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 193(1): 103-109.
- [26]DI J, XIA J, JI M, et al. Nitrogen-doped carbon quantum dots/BiOBr ultrathin nanosheets: in situ strong coupling and improved molecular oxygen activation ability under visible light irradiation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 4(1): 136-146.
- [27]ZHANG X Y, LI H P, LIN Y H, et al. Graphene/TiO<sub>2</sub> nanocomposites: synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(14): 2801-2806.

(责任编辑:殷丽莉)