

Hydrothermal Preparation of CQDs/Bi₂WO₆ Heterojunction Nanoplates and Mechanism of Enhanced Visible Light Photoactivity

Jianzhe Sun, Xuesong Li

College of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang
Email: sjzbest1994@sina.com

Received: Apr. 23rd, 2020; accepted: May 11th, 2020; published: May 18th, 2020

Abstract

Increasingly serious environmental pollution is threatening human health. Photocatalytic technology has a broad application prospect in waste-water treatment, air purification and other environmental treatment fields. In order to overcome the practical problems of Bi₂WO₆ photocatalyst including high carrier recombination rate and low visible light photoactivity, CQDs/Bi₂WO₆ heterostructure nanoplates were controllably synthesized by hydrothermal method using two-dimensional lamellar Bi₂WO₆ as the coupling substrate, based on the photoelectric advantages of carbon quantum dots (CQDs). CQDs were prepared by hydrothermal method using citric acid and ethylenediamine as precursor. The effects of preparation and modification conditions on the photoactivity of CQDs/Bi₂WO₆ were investigated. When modification amount of CQDs prepared at 200°C for 1 h was 7 wt%, CQDs/Bi₂WO₆ was obtained through the hydrothermal process at 150°C for 6 h, which shown the highest visible light photoactivity for 4-CP degradation, reaching to 3.2 times of pure Bi₂WO₆. By means of XRD, TEM, BET, DRS and electrochemical tests, the effects of CQDs modification on the surface composition, specific surface area, optical absorption capacity and carrier separation efficiency of Bi₂WO₆ were investigated, and mechanism of enhanced visible light photoactivity was also discussed.

Keywords

Bi₂WO₆, CQDs, Heterojunction, Visible Light Response, Photocatalytic Degradation

CQDs/Bi₂WO₆异质结纳米片的水热制备及可见光活性增强机制

孙健哲, 李雪松

摘要

日益严重的环境污染正威胁着人类健康。光催化技术在废水处理、空气净化等环境治理领域具有广阔的应用前景。针对 Bi_2WO_6 纳米光催化材料存在的载流子复合率高和可见光催化活性低的实际问题, 基于碳量子点(CQDs)的光电优势, 可控制备CQDs/ Bi_2WO_6 异质结纳米片。利用水热合成技术, 选取柠檬酸和乙二胺制备碳量子点, 以二维片层状 Bi_2WO_6 为耦合基底, 研究CQDs制备条件和修饰条件对异质结构CQDs/ Bi_2WO_6 光活性的影响。结果表明, 经 200°C 水热1 h制备的CQDs的修饰量为7 wt%, 与 Bi_2WO_6 在 150°C 水热6 h制得样品光活性最高, 其在可见光下光催化降解4-氯酚(4-CP)活性是未改性 Bi_2WO_6 的3.2倍。利用XRD、TEM、BET、DRS及电化学测试等表征手段, 研究了CQDs修饰对 Bi_2WO_6 的表面组成、比表面积、光吸收能力和载流子分离效率的影响规律, 探讨了可见光活性增强机制。

关键词

Bi_2WO_6 , CQDs, 异质结, 可见光响应, 光催化降解

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

光催化技术是解决日益严重的环境污染及化石能源短缺问题的有效手段。 Bi_2WO_6 带隙较窄(约 2.8 eV), 具有独特的层状结构、化学稳定性高、无生物毒性等优点, 是极具可见光催化应用潜力的候选材料 [1] [2]。与其他单组分光催化剂类似, Bi_2WO_6 存在光生载流子快速复合的缺陷 [3] [4]。为了促进光生电荷分离, 采用表面修饰合适的助催化剂可以有效地将半导体中的光生电子转移到助催化剂上, 抑制载流子复合, 并提供光催化活性位点 [5] [6] [7] [8]。

碳量子点(CQDs)因其独特的光学特性、优良的电荷转移和电子存储能力而引起光催化领域的广泛关注。CQDs是指尺寸在 10 nm 以下的零维碳材料, 由 sp^2/sp^3 杂化碳原子和各种表面官能团组成 [9]。CQDs 广泛应用于与半导体材料结合, 通过捕获和分离光生电子来提高光催化性能 [10] [11]。近年来, 已经有学者设计出内建电场辅助电荷分离的碳点修饰 Bi_2WO_6 纳米板 [5], 超氧化物自由基和空穴参与了可见光照射下 RhB 的光降解, 光催化活性的提高可以归因于 CQDs/ Bi_2WO_6 有效的电荷分离。

基于构建 CQDs 与 Bi_2WO_6 异质结策略, 以柠檬酸和乙二胺为前驱体, 采取自下而上的水热法制备碳量子点; 以二维片状 Bi_2WO_6 为基底, 利用水热法制备高可见光催化活性 CQDs/ Bi_2WO_6 纳米光催化剂。以 4-氯酚(4-CP)在可见光照射下的光催化降解率评价其光催化活性; 研究不同制备条件的 CQDs 和其修饰量对 CQDs/ Bi_2WO_6 光催化活性的影响规律, 建立了 CQDs/ Bi_2WO_6 纳米光催化剂的制备工艺; 基于结构性能表征, 进一步探讨了 CQDs 修饰增强 Bi_2WO_6 可见光催化活性的作用机制。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (天津市致远化学试剂有限公司); $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (天津市科密欧试剂有限公司); 柠檬酸(天津市科密欧试剂有限公司); 4-氯酚(天津市光复精细化工研究所); 浓硝酸(哈尔滨化工化学试剂厂); 乙二胺(国药集团化学试剂有限公司); 氢氧化钠(天津市科密欧试剂有限公司); 乙醇(天津市光复科技有限公司)。

2.2. Bi_2WO_6 纳米片的水热制备

利用水热法, 以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为铋源、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为钨源、柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)为络合剂[12]。将 2 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 3.5 mL 稀硝酸中, 加入 6 mmol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 搅拌形成透明混合溶液 A; 称取 1 mmol $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 5 mL NaOH, 记为溶液 B; 将 B 缓慢滴入到 A 中并不断搅拌, 用 NaOH 调节 PH 值至中性, 持续搅拌 1 h, 将反应溶液转移到 50 mL 聚四氟乙烯反应釜中, 经过 180°C 水热 24 h, 冷却至室温后, 将得到的产物抽滤, 并用去离子水洗涤 3 次, 经 110°C 烘干, 制得 Bi_2WO_6 纳米片。

2.3. CQDs 的水热制备

以柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)和乙二胺($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$)为反应物[13], 首先称取 1.0507 g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 溶解于 10 mL 去离子水中, 滴加 335 μL 乙二胺, 持续搅拌 1 h 后, 将反应液转移到 50 mL 聚四氟乙烯反应釜中, 经过 200°C 水热 1 h, 冷却至室温, 得到红棕色透明溶液, 经透析袋透析 24 h, 制得 CQDs。

2.4. CQDs/ Bi_2WO_6 异质结纳米片的水热制备

利用水热法, 将 0.1 g Bi_2WO_6 纳米片分散到 30 mL 水 - 乙醇混合溶液中, 搅拌下加入一定量的 CQDs 水溶液, 用 HCl 调节溶液 PH 值至酸性, 室温下持续搅拌 6 h, 将混合液转移到 50 mL 聚四氟乙烯反应釜中, 经过 150°C 水热 6 h, 冷却至室温后抽滤, 并用去离子水洗涤 3 次, 经 110°C 烘干, 制得 CQDs/ Bi_2WO_6 异质结纳米片。为了比较, 在相同条件下制备不同 CQDs 修饰量的 Bi_2WO_6 纳米光催化剂, 使 CQDs: Bi_2WO_6 的质量比分别为 0.7%、4.2%、7%, 样品依次记为 0.7%CQDs/ Bi_2WO_6 、4.2%CQDs/ Bi_2WO_6 、7.0%CQDs/ Bi_2WO_6 。

3. CQDs/ Bi_2WO_6 纳米光催化剂的结构性能表征

3.1. XRD 分析

为了研究 CQDs 修饰对 Bi_2WO_6 晶相结构和结晶度的影响, 利用 X 射线衍射(XRD)对样品进行了表征。图 1 为不同修饰量的 CQDs/ Bi_2WO_6 纳米光催化剂与纯 Bi_2WO_6 样品的 XRD 谱图。可见, 所有样品均表现出正交晶相钨铋矿 Bi_2WO_6 特征峰, 衍射峰位置与标准卡片(JCPDS No.39-0256)完全吻合[5], 且衍射峰清晰尖锐。峰位 2θ 位于 10.8°、28.3°、32.8°、35.9°、47.1°、56.0°、58.6°、68.8° 的衍射峰分别对应 Bi_2WO_6 的(020) (131) (200) (151) (202) (133) (262) (400)晶面。与纯 Bi_2WO_6 样品相比, CQDs/ Bi_2WO_6 样品在 25.8° 处出现一个非常弱的 CQDs(002)特征峰, 可能是由于 CQDs/ Bi_2WO_6 中 CQDs 的含量低、分散性高所致。CQDs 与 Bi_2WO_6 耦合对 Bi_2WO_6 的晶相结构没有明显影响。

3.2. SEM/TEM 分析

利用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)对 Bi_2WO_6 和 CQDs/ Bi_2WO_6 的形貌和微观结构进行了表征。图

2(a)和图 2(b)分别为 Bi_2WO_6 样品的 SEM 和 TEM 图像, 由图可知, 经水热法制备的 Bi_2WO_6 呈不规则纳米片形貌, 表面光滑, 边缘清晰, 未发现附着在表面的其他物质。

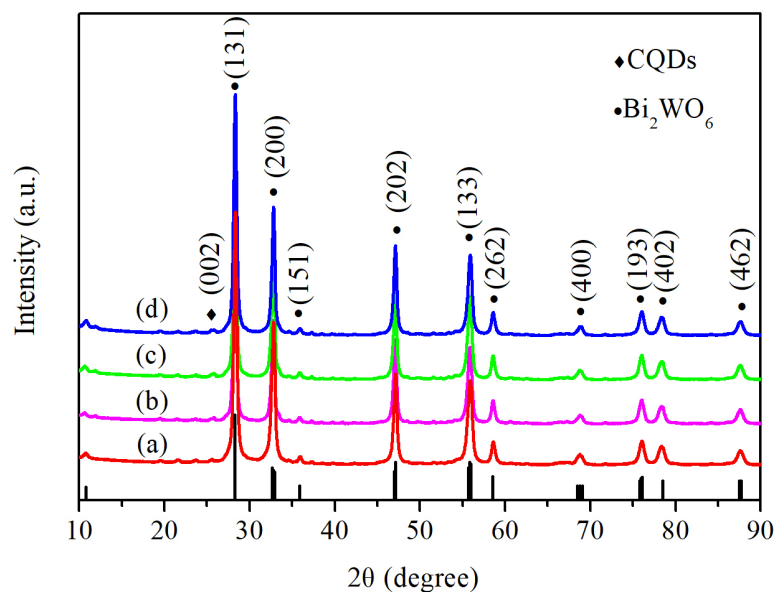
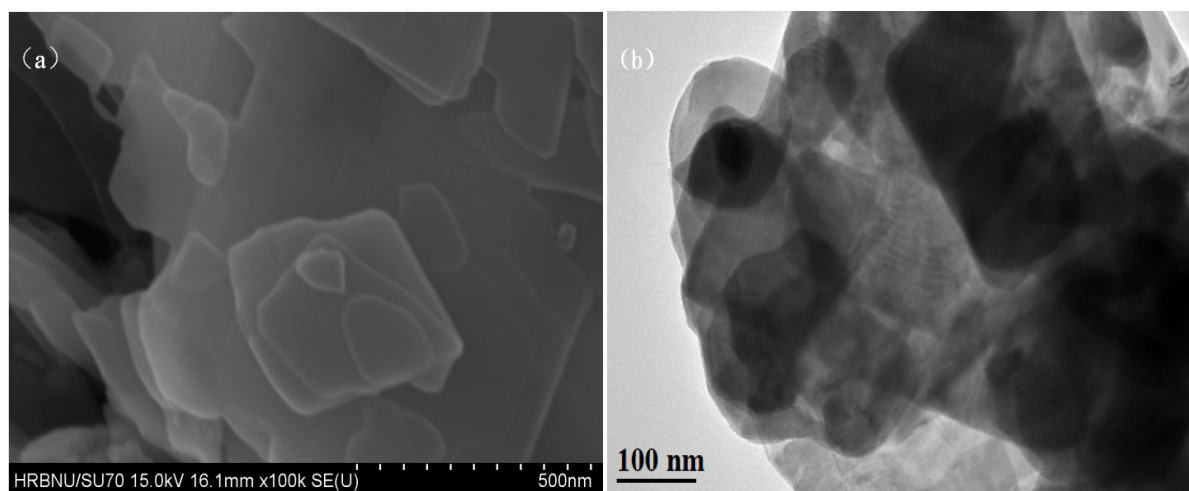


Figure 1. XRD patterns of (a) Bi_2WO_6 , (b) 0.7% CQDs/ Bi_2WO_6 , (c) 4.2% CQDs/ Bi_2WO_6 , (d) 7.0% CQDs/ Bi_2WO_6

图 1. (a) Bi_2WO_6 , (b) 0.7% CQDs/ Bi_2WO_6 , (c) 4.2% CQDs/ Bi_2WO_6 , (d) 7.0% CQDs/ Bi_2WO_6 的 XRD 谱图

如图 2(c)和图 2(d)分别为 7.0% CQDs/ Bi_2WO_6 样品的 SEM 和 TEM 图像。由图可见, CQDs 在片层表面不均匀分散, CQDs 的引入并没有改变 Bi_2WO_6 形貌。同时, 在 Bi_2WO_6 纳米片的边缘也均匀地负载着直径约为 6~8 nm 的 CQDs, 证实 CQDs 既可以负载在片层的面上也可以负载在片层边缘。可以清楚地观察到相应于 Bi_2WO_6 (002) 晶面间距 0.272 nm, 与 JCPDS 卡片 No.39-0256 吻合[5]。在纳米片的边缘和表面观察到晶面间距为 0.21 nm 和 0.33 nm 的 CQDs, 分别对应石墨相碳的(102)和(002)晶面[5]。上述结果证实 CQDs/ Bi_2WO_6 异质结构耦合成功, Bi_2WO_6 与 CQDs 紧密接触, 形成了紧密的界面, 将有利于界面电荷转移和电子 - 空穴对界面分离。



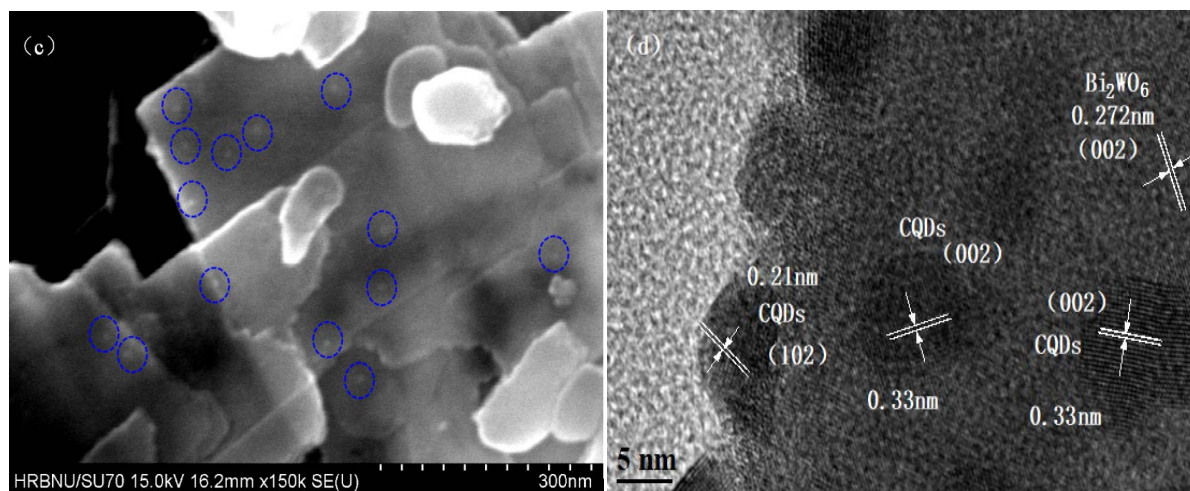


Figure 2. (a) SEM and (b) TEM image of Bi_2WO_6 sample, (c) SEM and (d) TEM image of 7.0% CQDs/ Bi_2WO_6 sample
图 2. Bi_2WO_6 样品的(a) SEM 和(b) TEM 图像, 7.0% CQDs/ Bi_2WO_6 样品的(c) SEM 和(d) TEM 图像

3.3. BET 分析

为了研究 CQDs 表面修饰对 Bi_2WO_6 纳米光催化剂比表面积和孔径分布的影响, Bi_2WO_6 和 7.0% CQDs/ Bi_2WO_6 样品的 N_2 吸附 - 脱附等温线如图 3(a) 所示。两个样品都显示了基于 IUPAC 分类的 III 型等温线和 H3 型滞后环, 表明纳米片层层堆叠形成了裂缝状介孔[14]。7.0% CQDs/ Bi_2WO_6 的 BET 比表面积 ($23.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 比 Bi_2WO_6 ($17.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 明显增大, CQDs 引入提供更多的反应活性位点, 吸附更多的活性物质和反应物, 有利于提高光催化性能。

图 3(b) 所示为通过 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法测得的孔径分布曲线。表明 CQDs/ Bi_2WO_6 纳米片具有介孔结构, 与 Bi_2WO_6 孔容 ($0.063 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) 相比, 7.0% CQDs/ Bi_2WO_6 孔容 ($0.115 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) 明显增大, 为反应物的表面迁移提供了更多传质路径。

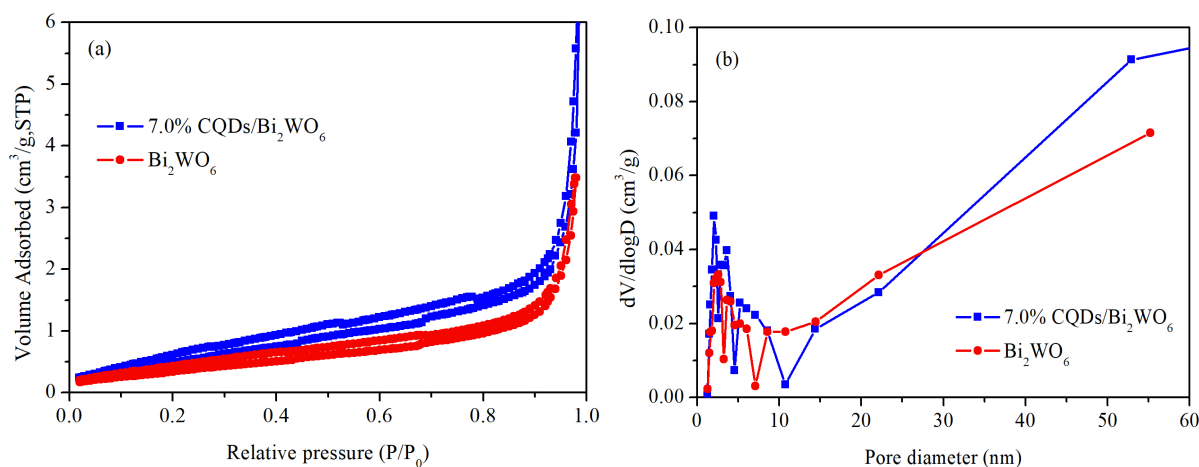


Figure 3. (a) N_2 adsorption-desorption curves and (b) Pore size distributions of Bi_2WO_6 and 7.0% CQDs/ Bi_2WO_6 samples
图 3. Bi_2WO_6 和 7.0% CQDs/ Bi_2WO_6 样品的(a) 氮气吸附 - 脱附和(b) 孔径分布曲线

3.4. UV-Vis 吸收光谱分析

图 4 为纯 Bi_2WO_6 和不同修饰量的 CQDs/ Bi_2WO_6 样品的紫外 - 可见漫反射(DRS)光谱。 Bi_2WO_6 仅吸

收波长小于 450 nm 光波, 相应于 Bi_2WO_6 从价带到导带的电子跃迁, 可见光响应范围较小。对于 $\text{CQDs}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品, 随着 CQDs 修饰量增加, 在 200~800 nm 范围内的吸收强度逐渐增强。光吸收增强激发产生更多的光生电子 - 空穴对, 有利于增强可见光光催化活性。 CQDs 作为光敏剂和吸收可见光的捕获中心, 显著提高了 $\text{CQDs}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的光吸收性能。此外, 4.2% $\text{CQDs}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 和 7.0% $\text{CQDs}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品在 480 nm 处强吸收峰和 320 nm 以下紫外光吸收能力显著增强, 归因于 CQDs 的光致发光和上转换特性[1]。

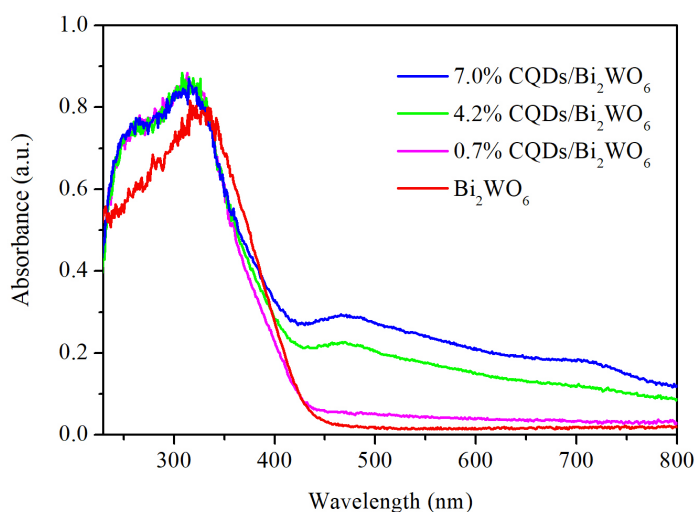


Figure 4. UV-vis absorbance spectra of Bi_2WO_6 and $\text{CQDs}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ samples with different modification amount

图 4. Bi_2WO_6 和不同修饰量的 $\text{CQDs}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品的紫外 - 可见吸收光谱图

3.5. 光电化学性能测试

利用光电流测试研究 CQDs 修饰量对 Bi_2WO_6 光致电荷分离效率的影响, Bi_2WO_6 和不同修饰量的 $\text{CQDs}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品的电流 - 时间曲线(I-t)如图 5 所示。 Bi_2WO_6 样品光电流强度约为 $0.15 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 随着 CQDs 修饰量增加, 样品光电流强度依次增强, 7.0% $\text{CQDs}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品的光电流强度最大, 是 Bi_2WO_6 的 6 倍, 表明 $\text{CQDs}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品的光生电子 - 空穴分离效率远高于纯 Bi_2WO_6 。通常情况下, 光生电子和空穴会迅速复合, 光电流强度较低, 当 CQDs 修饰在 Bi_2WO_6 纳米片表面形成紧密界面时, 光生电子从 Bi_2WO_6 的 VB 被激发到 CB, 然后转移到 CQDs , 抑制了光生电子和空穴直接复合, 有效促进了光生载流子分离, 延长了电子 - 空穴对寿命。

图 6 为 Bi_2WO_6 和不同修饰量的 $\text{CQDs}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品的电化学阻抗谱图(EIS)。EIS 曲线半弧反映了电荷转移效率, 其直径越小电荷转移阻力越小[5]。半弧直径依次增大的顺序为: 7.0% $\text{CQDs}/\text{Bi}_2\text{WO}_6 < 4.2\% \text{CQDs}/\text{Bi}_2\text{WO}_6 < 0.7\% \text{CQDs}/\text{Bi}_2\text{WO}_6 < \text{Bi}_2\text{WO}_6$, 7.0% $\text{CQDs}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品阻抗最小, 界面电荷迁移阻力小, 有利于电子 - 空穴对的高效分离。此外, CQDs 与 Bi_2WO_6 紧密接触, CQDs 的高导电性能降低电阻, 促进电子转移。

4. $\text{CQDs}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 异质结可见光催化降解 4-氯酚活性与增强机制

以 4-氯酚(4-CP)为目标污染物评价样品的可见光催化活性。实验证实, 4-CP 溶液在无光催化剂的条件下可见光照射 120 min, 不发生直接光解。图 7 是不同修饰量的 $\text{CQDs}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品在可见光(波长大于

420 nm)照射下光催化降解 4-CP 的活性曲线。与未修饰的 Bi_2WO_6 相比, 所有 CQDs 修饰样品的光催化活性均明显提高, 光活性依次升高的顺序为: $\text{Bi}_2\text{WO}_6 < 0.7\% \text{CQDs}/\text{Bi}_2\text{WO}_6 < 4.2\% \text{CQDs}/\text{Bi}_2\text{WO}_6 < 7.0\% \text{CQDs}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, 表明 CQDs 修饰能够有效提高 Bi_2WO_6 的可见光催化活性。当 CQDs: Bi_2WO_6 的质量比为 7% 时, 样品光催化活性最高, 经可见光照射 12 min 4-CP 降解率达 70%。显然, 光催化活性提高趋势跟电荷分离效率一致, Bi_2WO_6 与 CQDs 耦合, 异质界面有效促进光生电子 - 空穴分离, 抑制电子 - 空穴对复合, 延长电子 - 空穴对寿命, 这是导致可见光催化活性提升的最主要原因。

其次, $\text{CQDs}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 光吸收能力显著增强, 归因于 CQDs 的光致发光和上转换特性, 有助于可见光光催化活性的提升。第三, CQDs 作为零维碳材料, CQDs 的引入使 Bi_2WO_6 比表面积增大, 可以提供更多的反应活性位点, 吸附更多的活性物质, 促进样品表面的光催化反应。

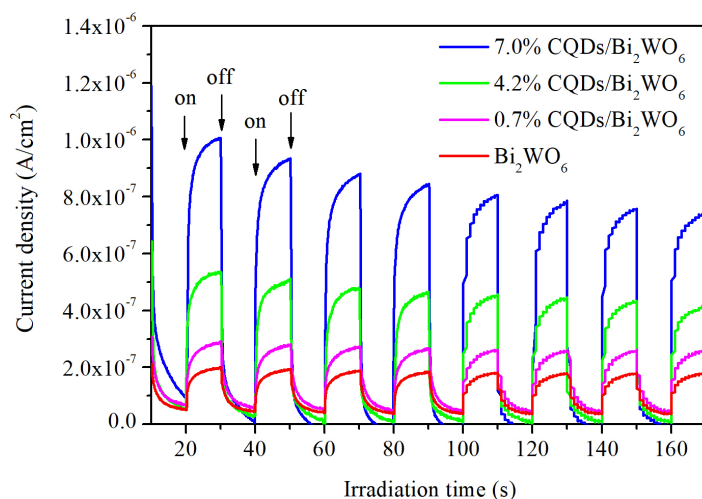


Figure 5. Photocurrent response of Bi_2WO_6 and CQDs/ Bi_2WO_6 samples under visible light irradiation

图 5. Bi_2WO_6 和不同修饰量 CQDs/ Bi_2WO_6 样品在可见光照射下的光电流响应谱

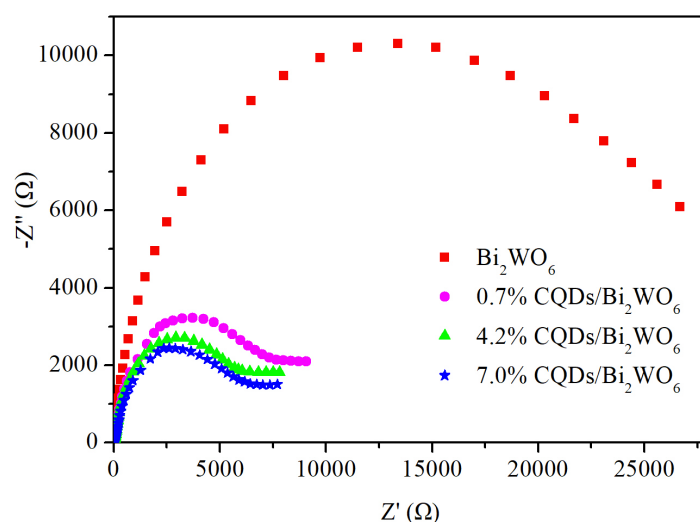


Figure 6. Electrochemistry impedance spectra (EIS) of Bi_2WO_6 and CQDs/ Bi_2WO_6 samples with different modification amounts

图 6. Bi_2WO_6 和不同修饰量的 CQDs/ Bi_2WO_6 样品的电化学阻抗谱

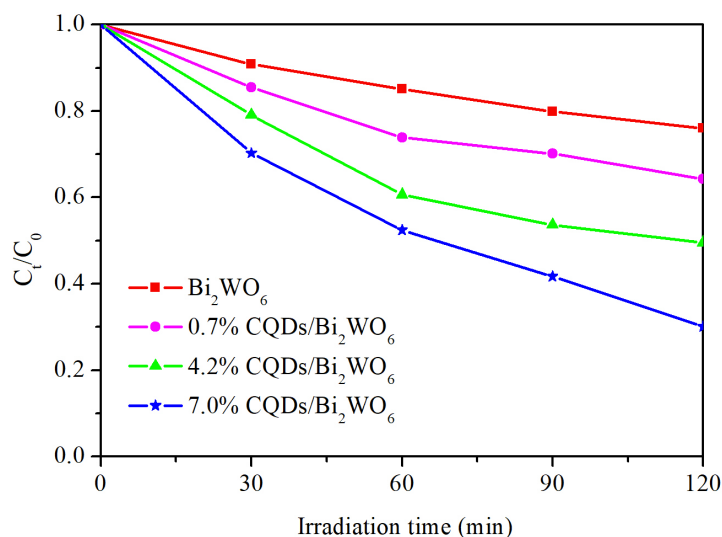


Figure 7. Photocatalytic degradation behavior of 4-CP over Bi_2WO_6 and CQDs/ Bi_2WO_6 samples with different modification amounts under visible light irradiation

图 7. Bi_2WO_6 和不同修饰量的 CQDs/ Bi_2WO_6 样品在可见光($\lambda > 420$ nm)照射下光催化降解 4-CP 活性

5. 结论

本文采用自下而上的合成策略,以柠檬酸和乙二胺为前驱体,经 200°C 水热 1 h 合成碳量子点(CQDs);利用水热技术,成功制备了一系列具有不同修饰量的 CQDs/ Bi_2WO_6 异质结纳米片。当 CQDs: Bi_2WO_6 的质量比为 7% 时,样品的可见光催化降解 4-CP 活性最高,经可见光照射 120 min 4-CP 降解率达到 70%,是未修饰 Bi_2WO_6 的 3.2 倍。CQDs 与 Bi_2WO_6 紧密的异质界面能有效抑制电子和空穴的直接复合,使光生载流子高效分离,延长电子-空穴对寿命,是导致光催化活性显著提升的主要原因;由于 CQDs 优良的光学特性,可作为光敏剂和吸收可见光的捕获中心,CQDs 修饰显著增强样品的光吸收能力;CQDs 修饰增大了样品的比表面积和孔容,可以提供更多的反应活性位点,吸附更多的活性物质,有利于光催化性能的提升;因而,7.0% CQDs/ Bi_2WO_6 样品可见光活性显著增强是上述因素共同作用所致。

参考文献

- [1] Wang, L., Xu, X., Chen, Q.F., Dou, S.X. and Du, Y. (2019) Near-Infrared-Driven Photocatalysts: Design, Construction, and Applications. *Small*, **42**, Article ID: 1904107. <https://doi.org/10.1002/sml.201904107>
- [2] He, R.G., Xu, D.F., Cheng, B, Yu, J.G. and Ho, W.K. (2018) Review on Nanoscale Bi-Based Photocatalysts. *Nanoscale Horizons*, **3**, 464-504. <https://doi.org/10.1039/C8NH00062J>
- [3] Nie, Z.P., Ma, D.K., Fang, G.Y., Chen, W. and Huang, S.M. (2016) Concave Bi_2WO_6 Nanoplates with Oxygen Vacancies Achieving Enhanced Electrocatalytic Oxygen Evolution in Near-Neutral Water. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 2438-2444. <https://doi.org/10.1039/C5TA09536K>
- [4] Bhat, S.S.M. and Jiang, H.W. (2017) Recent Advances in Bismuth-Based Nanomaterials for Photoelectrochemical Water Splitting. *ChemSusChem*, **10**, 3001-3018. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700633>
- [5] Zhao, Q., Liu, L., Li, S. and Liu, R. (2018) Built-In Electric Field-Assisted Charge Separation over Carbon Dots-Modified Bi_2WO_6 Nanoplates for Photodegradation. *Applied Surface Science*, **465**, 164-171. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.168>
- [6] Hu, X., Tian, J., Xue, Y., Li, Y. and Cui, H. (2017) Bi_2WO_6 Nanosheets Decorated with Au Nanorods for Enhanced Near-Infrared Photocatalytic Properties Based on Surface Plasmon Resonance Effects and Wide-Range Near-Infrared Light Harvesting. *ChemCatChem*, **9**, 1511-1516. <https://doi.org/10.1002/cctc.201601719>

-
- [7] Yang, J., Wang, D., Han, H. and Li, C. (2013) Roles of Cocatalysts in Photocatalysis and Photoelectro-Catalysis. *Accounts of Chemical Research*, **46**, 1900-1909. <https://doi.org/10.1021/ar300227e>
- [8] Yu, S., Zhang, Y., Li, M., Du, X. and Huang, H. (2017) Non-Noble Metal Bi Deposition by Utilizing Bi_2WO_6 as the Self-Sacrificing Template for Enhancing Visible Light Photocatalytic Activity. *Applied Surface Science*, **391**, 491-498. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.028>
- [9] Zuo, P.L., Lu, X.H., Sun, Z.G., Guo, Y.H. and He, H. (2016) A Review on Syntheses, Properties, Characterization and Bioanalytical Applications of Fluorescent Carbon Dots. *Microchimica Acta*, **183**, 519-542. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1705-3>
- [10] Min, S., Hou, J., Lei, Y., Ma, X. and Lu, G. (2017) Facile One-Step Hydrothermal Synthesis toward Strongly Coupled TiO_2 /Graphene Quantum Dots Photocatalysts for Efficient Hydrogen Evolution. *Applied Surface Science*, **396**, 1375-1382. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.169>
- [11] Yan, M., Hua, Y.Q., Zhu, F.F., Gu, W., Jiang, J.H., Shen, H.Q. and Shi, W.D. (2017) Fabrication of Nitrogen Doped Graphene Quantum Dots-BiOI/MnNb₂O₆ p-n Junction Photocatalysts with Enhanced Visible Light Efficiency in Photocatalytic Degradation of Antibiotics. *Applied Catalysis B*, **202**, 518-527. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.039>
- [12] Chen, Y., Liu, G.C. and Li, Z.Y. (2011) Citric Acid-Assisted Hydrothermal Synthesis of Bi_2WO_6 Nanosheets for Highly Efficient Degradation of Methyl Orange under Visible Light Irradiation. *Chinese Journal of Catalysis*, **32**, 1631-1638. <https://doi.org/10.3724/SP.J.1088.2011.10531>
- [13] Zhu, S., Meng, Q., Wang, L., Zhang, J., Song, Y., Jin, H., Zhang, K., Sun, H., Wang, H. and Yang, B. (2013) Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging. *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 3953-3957. <https://doi.org/10.1002/anie.201300519>
- [14] Wang, J.J., Tang, L., Zeng, G.M., Deng, Y.C., Dong, H.R., Liu, Y.N., Wang, L.L., Peng, B., Zhang, C. and Chen, F. (2017) 0D/2D Interface Engineering of Carbon Quantum Dots Modified Bi_2WO_6 Ultrathin Nanosheets with Enhanced Photoactivity for Full Spectrum Light Utilization and Mechanism Insight. *Applied Catalysis B*, **222**, 115-123. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.014>