

三维花球状 BiOCl/海泡石的制备及其在可见光催化降解双酚 A 中的应用

汤敏,汪形艳*,贺玥莹,王优
(湘潭大学环境与资源学院,湖南湘潭 411105)

摘要:以海泡石为载体,硝酸铋、氯化钾为原料,十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为表面活性剂,采用简单的水热法制备出 1 种三维花状的 BiOCl/海泡石复合光催化剂。利用 SEM、XRD、BET、UV-Vis DRS 和 FT-IR 对其进行表征,考察了 BiOCl 与海泡石质量比、催化剂质量浓度、初始 pH、双酚 A(BPA) 初始质量浓度等因素对 BPA 降解率的影响。实验结果表明,当复合催化剂中海泡石质量分数为 10%、催化剂质量浓度为 1 g/L、pH=6、BPA 初始质量浓度为 10 mg/L 时,BPA 的降解效率最佳。且最佳质量比的复合光催化剂具有较高的稳定性能,重复使用 3 次后对 BPA 的降解率仍保持 95% 以上。

关键词:BiOCl;海泡石;可见光;光催化;双酚 A

中图分类号:X

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)10-0131-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.10.029

Preparation of 3D flower-like BiOCl/sepiolite and its application in visible light photocatalytic degradation of bisphenol A

TANG Min, WANG Xing-yan*, HE Yue-ying, WANG You

(College of Environment and Resources, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: A kind of three-dimensional flower-like BiOCl/sepiolite composite photocatalyst is synthesized via a facile hydrothermal route, using sepiolite as carrier, bismuth nitrate and potassium chloride as raw materials, and sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) as surfactant. It is characterized by means of SEM, XRD, BET, UV-Vis DRS and FT-IR. The effects of the mass ratio of BiOCl to sepiolite, the concentration of catalyst, initial pH and the initial concentration of bisphenol A (BPA) on the degradation rate of BPA are also investigated. The results verify that the degradation efficiency of BPA can reach the best when the content of sepiolite in the composite catalyst is 10%, the concentration of catalyst is 1 g·L⁻¹, pH is 6 and the initial concentration of BPA is 10 mg·L⁻¹. Moreover, the composite photocatalyst with the optimal ratio exhibits higher photocatalytic stability and can make the degradation rate of BPA remain above 95% after being used for 3 times.

Key words: BiOCl; sepiolite; visible light; photocatalysis; bisphenol A

光催化氧化技术具有环境友好、节能、高效等优点,现已成为水污染治理技术领域的研究热点^[1]。其中,铋基光催化材料(如 BiOCl、Bi₂WO₆、BiPO₄ 等)引起科学界的极大兴趣^[2-4],其中氯化铋(BiOCl)因其具有独特的层状结构,即一层 [Bi₂O₂]²⁺ 夹在两层 [Cl₂]²⁻ 晶体中,有助于光生电子空穴(e⁻-h⁺) 对的有效分离,从而产生良好的光催化活性^[5]。然而,BiOCl 是一种典型的紫外光响应的光催化剂,禁带较宽(E_g=3.4 eV),只有在 λ<365 nm 的紫外光激发下,价带电子才能跃迁到导带上形成光生电子和空穴分离^[6]。因此,如何减小纳米 BiOCl 的禁带宽度,拓展其光谱响应范围进而提高

其太阳光利用率是 BiOCl 基光催化材料实用化的关键。目前,关于 BiOCl 负载复合材料的报道已有许多,如陈伟鹏等^[7]利用多壁碳纳米管(MWCNTs)为载体,采用水解法制备了 BiOCl/MWCNTs 复合型光催化剂,对罗丹明 B 的降解效率相比于纯 BiOCl 提高了 98.2%。吴旦等^[8]利用水热法将 BiOCl 负载到改性松针生物炭上,显示出了更为优异的光降解性能。海泡石是一种呈纤维状的多孔镁质硅酸盐,是由硅氧四面体和八面体配位的镁离子所组成,具有链状和层状的过渡型结构特征,还具有比表面积大、成本低廉、表面活性基团多等优势,是一种性能优良的吸附剂和催化剂载体材料^[9-10],已被许多学者运

收稿日期:2018-01-27;修回日期:2018-08-13

基金项目:中国博士后基金(批准号:2012M511739);湖南省科技厅项目(2012FJ4095);湖南省教育厅项目(12CC0395)

作者简介:汤敏(1989-),女,硕士,研究方向为光催化材料的制备与应用,474309616@qq.com;汪形艳(1980-),女,博士,副教授,主要从事环境功能材料的研究,通讯联系人,xywangxtu@163.com。

用于光催化应用中,如 Zhang 等^[11]将海泡石负载在 TiO₂ 上,在降解 4-硝基酚等难处理的有机物废水中,其光催化性能得到显著提高。

笔者以硝酸铋、氯化钾为原料,十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为表面活性剂,采用简单的水热法制备出了一种比表面积大、孔体积大、禁带宽度窄、光吸收性能良好的三维花状 BiOCl/海泡石复合光催化剂。并对其形貌结构、晶体结构、光吸收性能等进行分析,研究其对光催化降解双酚 A 的影响。

1 实验

1.1 海泡石预处理(酸活化)

将提纯后的海泡石加入浓度为 1.5 mol/L 的盐酸溶液中,将海泡石原土以液固比 20:1(400 mL 蒸馏水:20 g 海泡石原土)混合配置成悬浮液,放入 40℃ 水浴锅连续磁力搅拌 6 h,然后将海泡石过滤、分离,且用蒸馏水反复洗涤至中性,放入 60℃ 烘箱干燥 12 h,研磨,过 80 目筛,得到酸活化后的海泡石。

1.2 BiOCl/海泡石复合光催化剂制备

(1)称取 4 mmol Bi(NO₃)₃ 并溶解于 70 mL 的 0.1 mol/L HNO₃ 中,磁力搅拌 0.5 h。

(2)称取一定量的海泡石与 0.1 g SDBS 加入上述溶液中,继续磁力搅拌 0.5 h。

(3)向上述溶液中加入 4 mmol 的 KCl,磁力搅拌 0.5 h。

(4)将上述溶液放入 100 mL 聚四氟乙烯高压反应釜中,120℃ 反应 12 h,自然冷却至室温。

(5)将固体用无水乙醇和去离子水离心洗涤数次,最后将样品放入 60℃ 真空干燥箱干燥,得到不同质量比的 BiOCl/AS 复合光催化剂样品。按照复合材料中海泡石的质量分数不同分别命名为 BiOCl/AS(5%)、BiOCl/AS(10%)、BiOCl/AS(15%)等。

1.3 催化剂的表征

利用 JSM-6610LV 型扫描电子显微镜(SEM)对催化剂的形貌特征进行表征。利用(日本理学 D/Max-2500VK/PC) X-射线衍射仪测定催化剂的晶体结构,测试条件:CuK α ,加速电压为 40 kV,管电流为 150 mA,2 θ 的扫描范围在 10~80°。利用日本岛津 UV-2500 型紫外-可见漫反射仪对催化剂的吸收光谱进行表征分析,扫描范围 200~800 nm。利用美国麦克 TriStar II3020 比表面积-孔径分布分析仪对催化剂的比表面积、孔体积进行表征分析,测试条件:液氮温度为 77.4 K,150℃ 充分脱气处理。利用

德国 NICOLET380 型红外光谱仪对催化剂样品表面化学键进行表征分析,扫描范围 4 000~500 cm⁻¹。

1.4 光催化性能测试

以 BPA 的光催化降解为目标反应,在 BPA 质量浓度为 10 mg/L,催化剂质量浓度为 1.0 g/L 等条件下,评价其光催化活性。具体步骤如下:采用 500 W 氙灯作为光源,用石英管量取 100 mL 质量浓度为 10 mg/L 的 BPA 水溶液,在磁力搅拌下加入 0.1 g 催化剂样品,置于光反应器中。避光暗反应 30 min,使催化剂分散均匀,以达到吸附解吸平衡。光照开始后,在规定的的时间点取样,通过 0.45 μ m 滤膜并注射进液相瓶中待测。

利用高效液相色谱法对 BPA 的质量浓度进行定量分析,色谱柱为 Kromstar SS-C18 反相色谱柱(250 mm \times 4.6 mm);流动相为 V(甲醇):V(水)=70:30;流动相流速:1 mL/min;柱温:25℃;进样量:20 μ L;波长:230 nm。其降解率 D 为:

$$D = [(C_0 - C)/C_0] \times 100\%$$

式中: C_0 、 C 分别为初始及光降解后溶液中 BPA 的质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

2.1.1 形貌分析

酸性海泡石(AS)、纯 BiOCl 和 BiOCl/AS(10%)的扫描电镜图如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,酸性海泡石呈现出一种较薄的无规则片状形貌结构,表面较光滑。从图 1(b)中可以看出,由

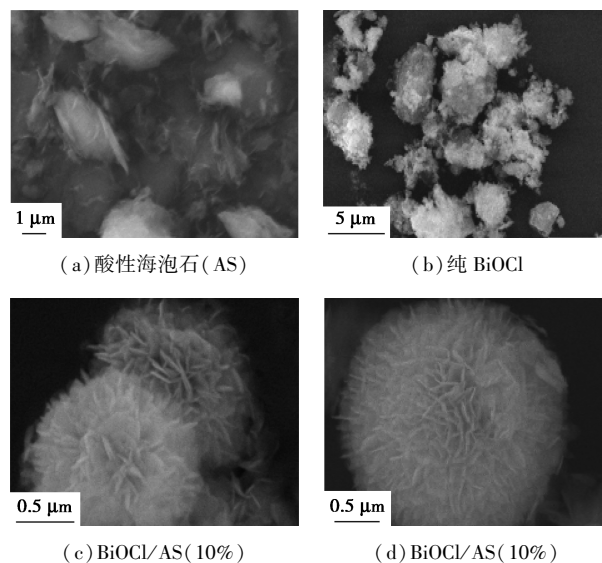
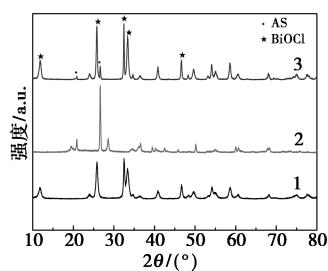


图 1 酸性海泡石(AS)、纯 BiOCl 和 BiOCl/AS(10%)的扫描电镜图

水热法制备出的纯的氯化铋呈现出大小不一、形貌杂乱、团聚较明显的类似球状物。而从图 1(c) 和图 1(d) 中可以看出,复合催化剂呈现出一种由纳米尺度的薄片组装而成的三维花球状形貌,直径在 200 nm 左右,且未发生明显团聚现象。这是由于海泡石具有多孔状结构,可以较好地负载氯化铋,并抑制氯化铋的团聚。有研究表明,这种松散的微球结构有利于反应物的迁移,进而提高了光催化效率^[12]。

2.1.2 晶体结构分析

AS、BiOCl、BiOCl/AS(10%) 的 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,BiOCl 和海泡石的衍射峰分别与其标准衍射图谱(JCPDS No.06-0249)和(JCPDS No.13-0595)相吻合,且峰型较尖锐,说明结晶程度较好,结构较完整,杂质质量分数较少。在 $2\theta = 11.839^\circ$ 、 25.794° 、 32.452° 、 33.381° 、 46.606° 处分别对应于 BiOCl 晶面(001)、(101)、(110)、(102)、(200)。在 $2\theta = 20.818^\circ$ 、 26.648° 处与海泡石晶面(131)、(080)相吻合。在 BiOCl/AS(10%) 复合材料的 XRD 谱图上均具有 BiOCl 与海泡石的特征衍射峰,说明复合成功。同时比较 BiOCl 和海泡石的 XRD 图谱可知,在 BiOCl/AS(10%) 复合材料中 BiOCl 的主衍射峰没有发生位移,说明 BiOCl 负载到海泡石上晶型并没有发生变化,且经过复合后 BiOCl 的衍射峰强度有所增强,其结晶性更好,说明海泡石的加入增强了产物的结晶度^[13]。



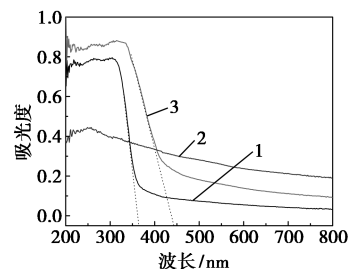
1—BiOCl;2—AS;3—BiOCl/AS(10%)

图 2 各样品的 XRD 图

2.1.3 紫外-可见漫反射光谱分析

各样品的 UV-Vis DRS 谱图如图 3 所示。由图 3 可以看出,与纯 BiOCl 和海泡石相比,所制备的复合催化剂在可见光和紫外光区域均表现出更好的光吸收性能。分别沿 BiOCl、BiOCl/AS(10%) 的曲线作切线,切线与横坐标的交点即为吸收边带,BiOCl、BiOCl/AS(10%) 样品的光吸收阈值(λ_g)分别为 365 nm 和 440 nm。根据半导体带隙与紫外-可见

光吸收边的关系 $E_g = 1240/\lambda_g$,可计算出其禁带宽度(E_g)分别为 3.40 eV 和 2.82 eV。因此,将 BiOCl 负载在海泡石上可减小复合催化剂的禁带宽度,且由于海泡石自身具有良好的导电性,能有效地促进光生载流子的分离和迁移,从而提高 BiOCl/海泡石复合光催化剂的光催化降解效率^[14]。

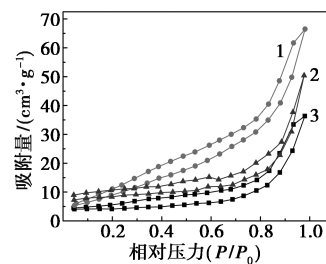


1—BiOCl;2—AS;3—BiOCl/AS(10%)

图 3 各样品的 UV-Vis DRS 谱

2.1.4 比表面积及孔结构分析

各样品的 N_2 吸附和脱附等温线如图 4 所示。由图 4 可以看出,样品均属于 IV 型等温线,在相对压力 $p/p_0 = 0.4 \sim 1$ 之间,由于发生毛细管凝聚,可观察到滞后现象,根据 IUPAC 的分类,滞后环属于 H3 型,H3 型回滞环的形成说明样品具有由片状粒子堆积形成狭缝状的孔道结构,这是由于颗粒的无规则聚集而造成的,故 BiOCl/海泡石复合光催化剂属于典型的多孔结构^[15]。由表 1 可以看出,复合催化剂具有更大的比表面积与孔体积,从而提高了复合催化剂的光催化活性^[16]。



1—BiOCl;2—AS;3—BiOCl/AS(10%)

图 4 各样品的 N_2 吸附-脱附等温线

表 1 样品的比表面积、孔体积

序号	催化剂	比表面积 $S_{BET}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔体积/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
1	海泡石	20.595	0.072
2	BiOCl	15.005	0.052
3	BiOCl/AS(10%)	38.984	0.094

2.1.5 傅里叶红外光谱分析(FT-IR)

BiOCl、BiOCl/AS(10%)、AS 的 FT-IR 图如图 5

所示。从图 5 中可以看出,在 520 cm^{-1} 处出现的吸收峰对应于 BiOCl 中 $\text{Bi}-\text{O}$ 键的对称 A_{2u} 型伸缩振动峰^[17-18]; $788, 672\text{ cm}^{-1}$ 和 465 cm^{-1} 附近出现的吸收峰对应于海泡石的 $\text{Si}-\text{O}$ 基的伸缩振动峰和八面体 $\text{Mg}-\text{O}$ 的伸缩振动峰; 在 1028 cm^{-1} 左右的吸收峰对应于海泡石中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 基的反对称伸缩振动^[19-20]。复合催化剂中均出现了 BiOCl 与海泡石两者的特征峰, 说明海泡石成功复合在 BiOCl 上, 且海泡石的基本结构尚未完全破坏, 这与 XRD 分析的结论相吻合。此外, 通过比较 BiOCl 和海泡石的红外图谱可知, 复合催化剂中的 $\text{H}-\text{OH}$ 吸收峰在 3433 cm^{-1} 和 1624 cm^{-1} 附近发生了轻微移动, 这是由海泡石与催化剂表面水分子拉伸振动的相互作用引起的, 说明 BiOCl 与海泡石的复合不只是简单的物理作用^[21]。

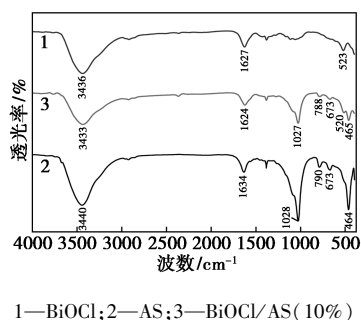


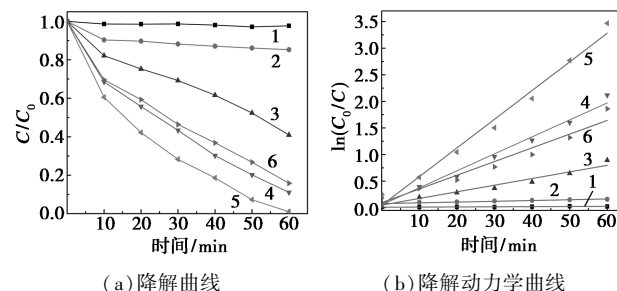
图 5 BiOCl 、 $\text{BiOCl}/\text{AS}(10\%)$ 、 AS 的 FT-IR 图

2.2 光催化降解双酚 A 活性分析

2.2.1 海泡石掺杂量对光催化活性的影响

为了评价 $\text{BiOCl}/$ 海泡石复合催化剂的光催化性能, 选用双酚 A 作为目标污染物。在 BPA 初始质量浓度为 10 mg/L 、催化剂质量浓度为 1 g/L 、 $\text{pH}=6$ 、氙灯光照强度为 500 W 的条件下, 考察海泡石、 BiOCl 和不同质量比 BiOCl/AS 在可见光下对 BPA 的降解曲线及降解动力学曲线, 结果如图 6 所示。由图 6(a) 可以看出, 在可见光照射下, 不同催化剂的光催化活性: $\text{BiOCl}/\text{AS}(10\%) > \text{BiOCl}/\text{AS}(5\%) > \text{BiOCl}/\text{AS}(15\%) > \text{BiOCl} > \text{AS} > \text{Blank}$ 。在没有加入光催化剂的空白实验中, 60 min 内只有 5% 的 BPA 被降解, 说明在光催化降解过程中可忽略 BPA 的自降解影响。随着海泡石在复合催化剂中质量分数的逐渐增大, 光催化降解效率也逐渐增大, 当海泡石质量分数为 10% 时, 复合催化剂的光催化性能达到最佳; 当海泡石质量分数超过 10% 时, 光催化降解效率呈下降趋势, 说明海泡石的质量分数对提高 BiOCl 的光催化效率有较大影响。由图 6(b) 可以

看出, 各催化剂对 BPA 的光催化降解曲线均符合一级反应动力学的曲线特征。由表 2 可以看出, $\text{BiOCl}/\text{AS}(10\%)$ 对 BPA 的降解速率常数为 0.05394 min^{-1} , 分别是 BiOCl 和海泡石的 4.32 倍和 36.9 倍, 表明海泡石的加入使复合光催化剂可见光降解性能得到明显提高。光催化活性增加的原因是: 一方面, BiOCl 与海泡石之间形成了协同效应, BiOCl 在复合光催化剂中对 BPA 的降解起了比较重要的作用, 而复合催化剂又是以吸附性能较好、表面基团较多的海泡石作为载体, 海泡石能使催化剂表面吸附较多的反应物质(如 O_2 、 H_2O 等), 可为反应提供更多有效的活性位点, 从而提高反应体系的光催化活性^[22]; 另一方面; 海泡石的天然纳米结构和特殊的层状结构也对 BiOCl 起到了良好的分散作用, 抑制了 BiOCl 的团聚, 提高了复合催化剂的光稳定性, 同时还产生量子效应与界面效应, 有效地降低了光生电子与空穴复合率, 增加其光催化活性。



(a) 降解曲线 (b) 降解动力学曲线
1—空白; 2—AS; 3— BiOCl ; 4— $\text{BiOCl}/\text{AS}(5\%)$;
5— $\text{BiOCl}/\text{AS}(10\%)$; 6— $\text{BiOCl}/\text{AS}(15\%)$

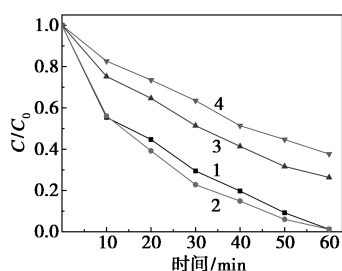
图 6 海泡石、 BiOCl 和不同质量比 BiOCl/AS 在可见光下对 BPA 的降解曲线及降解动力学曲线

表 2 不同光催化剂的光反应性能比较

光催化剂	一级动力学方程	速率常数 $k/$ min^{-1}	去除率/ %
海泡石	$\ln(C_0/C) = 0.00146t + 0.0649$	0.00146	9.02
BiOCl	$\ln(C_0/C) = 0.01248t + 0.09647$	0.01248	54.93
$\text{BiOCl}/\text{AS}(5\%)$	$\ln(C_0/C) = 0.03192t + 0.1703$	0.03192	86.90
$\text{BiOCl}/\text{AS}(10\%)$	$\ln(C_0/C) = 0.05394t + 0.2996$	0.05394	100
$\text{BiOCl}/\text{AS}(15\%)$	$\ln(C_0/C) = 0.02578t + 0.2489$	0.02578	79.70

2.2.2 BPA 初始质量浓度对光催化活性的影响

在催化剂质量浓度为 1 g/L 、光照强度为 500 W 氙灯条件下, 考察不同 BPA 初始质量浓度对光催化降解效果的影响, 结果如图 7 所示。由图 7 可以看出, BPA 的光降解效率随着 BPA 初始质量浓度的升高先增后减, 当初始质量浓度为 10 mg/L 时, 降解效率最佳。



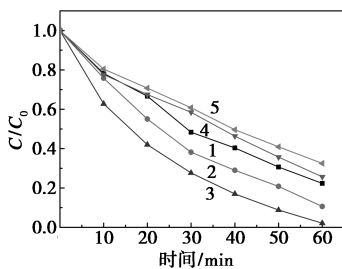
1—5 mg/L; 2—10 mg/L; 3—20 mg/L; 4—30 mg/L

图 7 初始质量浓度对 BPA 降解效果的影响

这是由于当 BPA 初始质量浓度较低时,吸附在 BiOCl 表面的 BPA 分子对光催化活性反应的影响较小,随着 BPA 质量浓度的增加,BPA 分子被吸附在 BiOCl 上的比例也越来越大,当质量浓度达到 10 mg/L 时,溶液吸收的光子已接近饱和,进一步增加初始质量浓度时,其在 BiOCl 表面的积累将会抑制光子的吸收,从而减少了自由基和反应活性物种的数量,导致光降解效率的降低^[23]。综合考虑,选用 10 mg/L 为最佳初始质量浓度。

2.2.3 pH 对光催化活性的影响

在 BPA 初始质量浓度为 10 mg/L,催化剂质量浓度为 1 g/L,光照强度为 500 W 氙灯的条件下,考察 pH 对 BPA 降解效果的影响,结果如图 8 所示。由图 8 可以看出,随着反应体系 pH 的增加,BPA 的降解效率逐渐增加,当 pH 为 6 时降解效率最佳;当 pH 大于 6 时,降解效率随着 pH 的增大而呈下降趋势。原因是:一方面,随着反应体系 pH 的增加, OH^- 的质量分数增加,而过多的 OH^- 将会抑制 $\cdot\text{OH}$ 的产生,从而影响 BPA 的降解效率。而过多的 H^+ 离子也会与体系中的 $\cdot\text{OH}$ 发生淬灭反应,使光催化降解率下降^[24];另一方面,BPA 的 pK_a 值在 9.6~10.2 之间,在 pH 为 9~10 附近发生电离,形成双酚 A 阴离子,导致产生的双酚 A 阴离子与催化剂表面的负电荷之间产生静电排斥作用^[25]。由此说明,pH 过高或过低均会影响反应体系的降解效率,综合考虑,选用 pH=6 作为最佳条件。

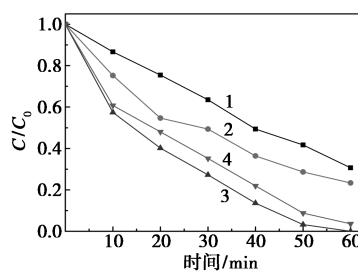


1—pH=2; 2—pH=4; 3—pH=6; 4—pH=8; 5—pH=10

图 8 pH 对 BPA 降解效果的影响

2.2.4 催化剂质量浓度对光催化活性的影响

在 BPA 初始质量浓度为 10 mg/L, pH=6,光照强度为 500 W 的条件下,考察催化剂质量浓度对 BPA 降解效果的影响,结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出,当催化剂的质量浓度从 0.25 g/L 增加至 1 g/L 时,BPA 的降解效率逐渐增大,这是由于催化剂质量浓度的增加使参与反应的催化剂粒子增多,更多的光能被转化为化学能,从而产生的光生电子和空穴的数量也越多,加速了光催化反应速率。然而当催化剂质量浓度超过 1 g/L 时,降解效率反而减小,这是由于当催化剂质量浓度增加到一定量时,降解反应基本已达到平衡,继续增加催化剂的质量浓度,对 BPA 的降解率提高不大;当催化剂质量浓度过高时,导致反应悬浮液浊度增大,易形成反射和散射,从而影响到光的透射率,使得对 BPA 的降解能力下降^[26]。因此,综合成本及降解速率,选 1 g/L 为催化剂的最佳质量浓度。

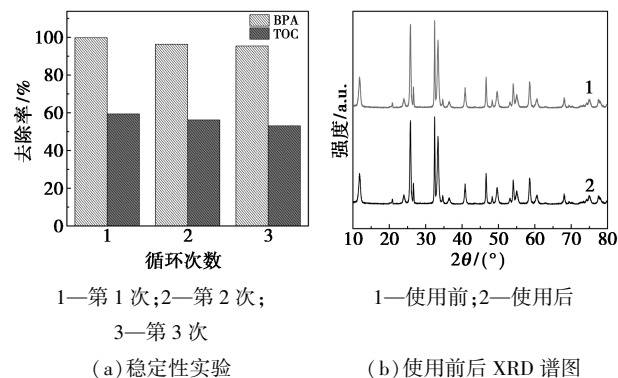


1—0.25 mg/L; 2—0.50 mg/L; 3—1.0 mg/L; 4—1.25 mg/L

图 9 催化剂质量浓度对 BPA 降解效果的影响

2.3 光催化稳定性分析

光催化材料的稳定性也是评估光催化材料性能的一个重要指标。将反应后复合光催化材料分离烘干直接进行下一循环降解实验,由图 10(a)可知,经过 3 次循环降解速率无较大变化, BiOCl/AS (10%) 复合催化剂经过 3 次循环使用后 BPA 的降

1—第 1 次; 2—第 2 次;
3—第 3 次

(a) 稳定性实验

1—使用前; 2—使用后

(b) 使用前后 XRD 谱图

图 10 BiOCl/AS(10%) 催化剂的循环稳定性实验及使用前后的 XRD 图谱

解率和 TOC 的去除率略有下降,但幅度较小仍保持了较高的催化性能,引起 BPA 降解率下降的原因可能与循环实验过程中回收及洗涤样品时的损失有关。同时,对经过 3 次循环利用前后的 BiOCl/AS (10%)复合催化剂进行 XRD 分析[图 10(b)所示],发现降解前后催化剂晶型结构并未发生明显变化。因此,可进一步说明 BiOCl/AS(10%)复合催化剂的稳定性较好。

3 结论

(1)采用简单的水热法成功地制备出一种具有高比表面积、孔体积且具有良好光吸收性能的三维花状 BiOCl/海泡石复合光催化剂。当复合催化剂中海泡石质量分数为 10%,复合催化剂质量浓度为 1 g/L,pH 为 6,BPA 初始质量浓度为 10 mg/L 时,BPA 的降解效果最佳。

(2)海泡石的加入可显著地增大复合催化剂的比表面积及孔体积;增强其在可见光范围内的光响应强度;抑制复合催化剂中 BiOCl 的团聚,从而使得 BiOCl/海泡石复合催化剂的可见光吸收和光催化效率有了显著提高。

(3)对 BiOCl/AS(10%)复合光催化剂的稳定性进行研究,结果表明,重复使用 3 次后,降解前后催化剂晶型结构并未发生明显变化,依然保持较高的光催化性能,说明复合催化剂具有良好的稳定性。

参考文献

- [1] Kisch H. Semiconductor photocatalysis—Mechanistic and synthetic aspects[J]. *Angewandte Chemie*, 2013, 52(3): 812–847.
- [2] Wu S, Xiong J, Sun J, *et al.* Hydroxyl-dependent evolution of oxygen vacancies enables the regeneration of BiOCl photocatalyst[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(19): 16620–16626.
- [3] 李静,倪刚,韩影. BiOCl/Bi₂WO₆ 复合材料的制备及其光催化性能研究[J]. *现代化工*, 2017(2): 99–101.
- [4] Tan G, She L, Liu T, *et al.* Ultrasonic chemical synthesis of hybrid mpg-C₃N₄/BiPO₄ heterostructured photocatalysts with improved visible light photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 207: 120–133.
- [5] Sun L, Xiang L, Zhao X, *et al.* Enhanced visible-light photocatalytic activity of BiOI/BiOCl heterojunctions: Key role of crystal facet combination[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(6): 3540–3551.
- [6] Huang C, Hu J, Cong S, *et al.* Hierarchical BiOCl microflowers with improved visible-light-driven photocatalytic activity by Fe(III) modification[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 174–175: 105–112.
- [7] 陈伟鹏,蔡培森,卢广发,等. BiOCl/MWCNTs 复合催化剂对罗丹明 B 光催化降解研究[J]. *环境科学与技术*, 2013(2): 37–40.
- [8] 吴旦,马长畅,周明君,等. 一种松针生物炭负载花状 BiOCl 复合光催化剂的制备方法及应用:CN105664980A[P]. 2016.
- [9] Xu W G, Liu S F, Lu S X, *et al.* Photocatalytic degradation in aqueous solution using quantum-sized ZnO particles supported on sepiolite[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2010, 351(1): 210.
- [10] 朱清玮,张以河,吕凤柱,等. 改性海泡石负载 Cu₂O 可见光催化降解次甲基蓝[C]//中国矿物岩石地球化学学会学术年会, 2011.
- [11] Zhang Y, Wang D, Zhang G. Photocatalytic degradation of organic contaminants by TiO₂/sepiolite composites prepared at low temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 173(1): 1–10.
- [12] Ding L, Wei R, Chen H, *et al.* Controllable synthesis of highly active BiOCl hierarchical microsphere self-assembled by nanosheets with tunable thickness[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 172–173: 91–99.
- [13] Kotesch K M, Bhavani K, Naresh G, *et al.* Plasmonic resonance nature of Ag-Cu/TiO₂ photocatalyst under solar and artificial light: Synthesis, characterization and evaluation of H₂O splitting activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 199: 282–291.
- [14] 刘潭华. 磷酸银复合光催化剂的制备及可见光降解有机物性能研究[D]. 湘潭:湘潭大学, 2016.
- [15] Ismail A A, Bahnemann D W. Mesoporous titania photocatalysts: Preparation, characterization and reaction mechanisms[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(32): 11686–11707.
- [16] 任海波. 多孔纳米材料的制备及其性能研究[D]. 芜湖:安徽师范大学, 2015.
- [17] Gao X, Zhang X, Wang Y, *et al.* Rapid synthesis of hierarchical BiOCl microspheres for efficient photocatalytic degradation of carbamazepine under simulated solar irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 263: 419–426.
- [18] Vicente-Rodríguez M A, Suarez M, Bañares-Muñoz M A, *et al.* Comparative FT-IR study of the removal of octahedral cations and structural modifications during acid treatment of several silicates[J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 1996, 52(13): 1685–1694.
- [19] 宋功保,彭同江,董发勤,等. 海泡石的红外光谱研究[J]. *矿物学报*, 1998(4): 525–532.
- [20] Sabah E, Celik M S. Interaction of pyridine derivatives with sepiolite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 251(1): 33–38.
- [21] 杜玉. Ag₂O-TiO₂/海泡石复合光催化剂的制备及其可见光光催化降解有机污染物的研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2015.
- [22] Mao X, Fan C, Wang Y, *et al.* RhB-sensitized effect on the enhancement of photocatalytic activity of BiOCl toward bisphenol-A under visible light irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 317: 517–525.
- [23] Kaneco S, Arifur, Rahman M, *et al.* Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol a in water using titanium dioxide[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, 2004, 163(3): 419–424.
- [24] Xiao X, Hao R, Liang M, *et al.* One-pot solvothermal synthesis of three-dimensional (3D) BiOI/BiOCl composites with enhanced visible-light photocatalytic activities for the degradation of bisphenol-A[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 233–234(3): 122–130.
- [25] Jain R, Shrivastava M. Photocatalytic removal of hazardous dye cyanosine from industrial waste using titanium dioxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(1): 216–220. ■