

# 单宁酸/BiOCl 的制备及其可见光催化性能研究

汪山<sup>1</sup>, 李倩<sup>1</sup>, 顾文秀<sup>1\*</sup>, 宋启军<sup>1</sup>, 滕跃<sup>2</sup>, 邹路易<sup>2</sup>  
(1. 江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122;  
2. 江南大学环境与土木工程学院, 江苏 无锡 214122)

**摘要:**采用单宁酸(TA)改性 BiOCl(BOC), 一步水热法制备新型复合材料 TA/BOC。通过 XRD、SEM、XPS、FT-IR、UV-Vis DRS 和荧光光谱(PL)等技术对复合材料的形貌、结构和吸光性能进行表征。以罗丹明 B(RhB)为目标降解物, 考察了 TA/BOC 的可见光催化降解活性和重复使用性。结果表明, 复合材料的可见光催化活性均高于纯 BOC, 其中 TA/BOC-0.08 的催化活性最优。最佳条件下, TA/BOC 在 30 min 内催化降解 RhB 的降解率达 95% 以上; 重复使用 5 次, 催化性能无明显衰减。TA/BOC 通过光敏化作用实现对 RhB 的高效率可见光降解, 其中  $\cdot O_2^-$  是可见光敏化催化降解的主要活性物种。

**关键词:**单宁酸/BiOCl; 可见光; 光催化降解; 罗丹明 B

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)05-0168-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.05.034

## Preparation of tannic acid/BiOCl and its visible light catalytic performance

WANG Shan<sup>1</sup>, LI Qian<sup>1</sup>, GU Wen-xiu<sup>1\*</sup>, SONG Qi-jun<sup>1</sup>, TENG Yue<sup>2</sup>, ZOU Lu-yi<sup>2</sup>

(1. School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** TA/BOC, a new composite material, is prepared by one-step hydrothermal method from tannic acid (TA) and BiOCl (BOC). The morphology, structure and light absorption of the composite are characterized by XRD, SEM, XPS, FT-IR, UV-Vis DRS and fluorescence spectrum (PL). Photocatalytic activity and reusability of TA/BOC are investigated by using Rhodamine B as degradation target. Results show that the visible light catalytic activity of the composite material is higher than that of pure BOC, and the catalytic activity of 0.08-TA/BOC is the best. Under the optimal conditions, the degradation of RhB can exceed 95% over TA/BOC within 30 minutes. It can be reused for 5 times without significant reduction of catalytic performance. TA/BOC achieves high-efficiency visible light degradation of RhB through photosensitization, of which  $\cdot O_2^-$  is the main active specie.

**Key words:** tannic acid/BiOCl; visible light; photocatalytic degradation; Rhodamine B

随着工业化和人类社会持续快速发展, 染料废水污染已成为严重危害生态环境和人类健康的重大问题。人们已经探索了许多策略和方法, 如芬顿氧化法、生物降解法、物理吸附法、光催化降解法等<sup>[1-3]</sup>。其中, 光催化技术由于仅通过调节光生载流子的氧化还原能力便能充分分解产物, 不会产生二次污染, 是一种环境友好、可持续性的水处理方法, 因而得到了广泛应用<sup>[4-6]</sup>。

氯氧化铋(BiOCl)是一种新型无机半导体光催化材料, 具有化学性质稳定、无毒、抗腐蚀、开放的晶体结构且为间接带隙半导体等优点, 近年来成为科研工作者的研究热点<sup>[7-8]</sup>。BiOCl 具有一种开放的由 2 个卤素离子层和  $[Bi_2O_2]^{2+}$  层组成的类似于“三

明治”结构的层状结构, 这为极化相关原子和轨道提供了很大的空间, 可有效抑制光生电子-空穴对的复合<sup>[9-10]</sup>。但较宽的光学带隙( $>3.2$  eV), 使其无法在可见光下实现有效光催化。为了弥补这一缺陷, 研究者们通过引入缺陷<sup>[11-13]</sup>、离子掺杂<sup>[14-16]</sup>、半导体复合<sup>[17-22]</sup>、表面光敏化<sup>[23]</sup>等手段来实现 BiOCl 从紫外光到可见光的光吸收范围的拓宽, 提高光生载流子的分离效率, 从而提高 BiOCl 的可见光催化性能。

单宁酸(TA)富含苯环和酚羟基, 易于与金属离子结合, 单宁酸和金属离子结合后, 由于分子中原子和基团的共平面性增加, 会使吸收峰红移, 吸收强度也会增加。因此, 笔者用单宁酸改性 BiOCl, 制备新

收稿日期: 2020-06-05; 修回日期: 2021-03-10

基金项目: 江南大学自主科研项目(JUSRP11525); 水体污染控制与治理专项子课题(2017ZX07203-003)

作者简介: 汪山(1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向为纳米环境功能材料, 651460024@qq.com; 顾文秀(1973-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为纳米环境功能材料, 通讯联系人, guwenxiu@jiangnan.edu.cn。

型复合材料 TA/BOC,以期拓宽 BiOCl<sub>2</sub> 的光吸收范围,提高其光吸收强度。并对复合材料的形貌、结构和吸光性能进行表征。以罗丹明 B(RhB)为目标降解物,考察 TA/BOC 在可见光下降解染料废水的性能并探讨其光催化机理。

## 1 实验方法

### 1.1 材料

五水硝酸铋、氯化钾、乙醇、对苯醌、乙二胺四乙酸二钠、异丙醇、罗丹明 B、甲醇,均为 AR,国药集团上海试剂有限公司生产;单宁酸,AR,阿拉丁试剂(上海)有限公司生产;Milli-Q 超纯水,美国 Millipore 公司生产。

### 1.2 TA/BOC 的制备

称取 2 mmol 五水硝酸铋,加至 30 mL 去离子水中,超声 30 min,得硝酸铋悬浊液。称取 2 mmol 氯化钾,加至 30 mL 去离子水中并在室温下搅拌至完全溶解,随后将上述溶液加入到硝酸铋悬浊液中继续搅拌 30 min。称取一定量的 TA 加入到上述反应液中,继续搅拌 30 min。最后将上述悬浊液转移至 80 mL 带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在 160℃ 下保持 24 h。反应结束后,自然冷却至室温,将所得样品离心、洗涤,于 80℃ 真空干燥得 TA/BOC 复合材料。在上述制备过程中,改变前驱体中 TA 的质量(0.04、0.08、0.16 g),得到一系列 TA/BOC 复合材料,分别标记为 TA/BOC-0.04、TA/BOC-0.08 和 TA/BOC-0.16,未添加 TA 得到的样品标记为 BOC。

### 1.3 催化剂表征

利用 Bruker-AXS-D8 型 X 射线衍射仪进行 X 射线衍射分析, CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ),管电流为 100 mA,管电压为 40 kV,扫描范围  $2\theta$  为  $10 \sim 70^\circ$ ;利用日立 S-4800 型场发射扫描电子显微镜对样品的微观形貌进行分析;利用 Axis supra 型 X 射线光电子能谱仪进行表面元素和化学状态分析;利用 Nicolet 6700 型全反射傅里叶红外光谱仪测试样品的红外光谱;利用岛津公司生产的 UV-3600 plus 型紫外-可见近红外分光光度计测试样品的光吸收性质,使用积分球测试,扫描波长为  $200 \sim 800 \text{ nm}$ ;利用 FS5 型荧光光谱仪测试样品的荧光光谱,表征样品电子空穴的复合几率,其中样品的激发波长设定为  $310 \text{ nm}$ 。

### 1.4 光催化性能评价

选用 RhB 为目标污染物评估样品的可见光催

化性能。其中实验所用的光源为配有紫外滤光片的 200 W 的氙灯(有效光源  $\lambda > 400 \text{ nm}$ )。光降解具体实验操作如下:将 100 mg 催化剂样品分散到 100 mL 的 RhB 水溶液(10 mg/L)中,超声 10 min 以促进分散;然后,将上述悬浮液在暗箱中搅拌 30 min,确保污染物分子和催化剂样品建立吸附解吸平衡,随后打开光源,每隔一定时间间隔从反应体系中移取 4 mL 反应液,经离心并经  $0.22 \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤,确保固体颗粒已完全去除;最后,在紫外-可见分光光度计上测试滤液在最大吸收波长(554 nm)处的吸光度,以此来确定体系中 RhB 浓度的变化。

### 1.5 光催化活性物种分析

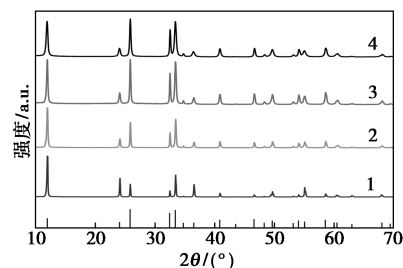
为了确定光催化体系中的主要活性物种,进行了自由基捕获实验。分别选用对苯醌(BQ)、异丙醇(IPA)和乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)作为超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )、羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )和空穴( $\text{h}^+$ )的捕获剂,用量为 1 mmol/L。实验过程除了在打开光源之前加入捕获剂外,其余操作同 1.4 光催化性能评价实验操作。

## 2 结果与分析

### 2.1 结构和形貌表征

#### 2.1.1 XRD 分析

所制备的 BOC、TA/BOC-0.04、TA/BOC-0.08 以及 TA/BOC-0.16 的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 中可以看出,所有样品在  $11.98^\circ$ 、 $24.10^\circ$ 、 $25.86^\circ$ 、 $32.50^\circ$ 、 $33.45^\circ$  处均具有 BiOCl 典型的(001)、(002)、(101)、(110)和(102)特征衍射峰。另外,所有的衍射峰均与 BiOCl 标准卡片号(JCPDS NO 06-0249)吻合,并没有观察到其他杂峰的出现,说明制备的 BiOCl 系列样品均为纯相。此外,由于 TA 属于有机非晶体的酸类物质,所以制备的 TA/BOC 复合材料检测不到 TA 的衍射峰。值得注意的是,



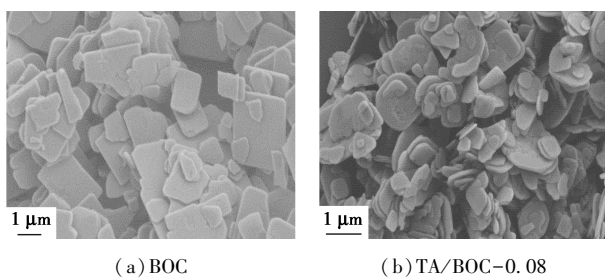
1—BOC;2—TA/BOC-0.04;3—TA/BOC-0.08;4—TA/BOC-0.16

图 1 BOC 和 TA/BOC 的 XRD 图谱

随着 TA 质量的增加, (101) 和 (102) 衍射峰的强度相对增大, 这是由于 TA 的加入会抑制 BiOCl 晶体沿着 (001) 方向生长。

### 2.1.2 SEM 表征

通过 SEM 表征所制备样品的微观形貌, 结果如图 2 所示。由图 2(a) 中可以看出, BOC 具有明显的纳米片形貌特征, 其中暴露面主要是 (001) 面。由图 2(b) 中可以看出, TA/BOC-0.08 纳米片不如 BOC 那么平整。由前面 XRD 分析得到的结论可知, TA 会抑制 BiOCl 在 (001) 方向的生长, 因此得到的 TA/BOC-0.08 的主要暴露面不仅是 (001) 面, 还有其他晶面, 这也能很好地解释两者的微观形貌差异。



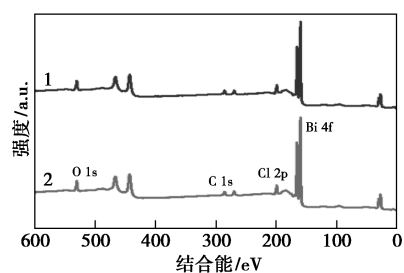
(a) BOC (b) TA/BOC-0.08

图 2 BOC 和 TA/BOC-0.08 的 SEM 图

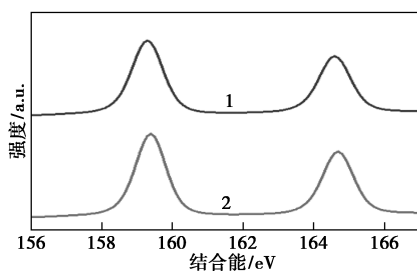
### 2.1.3 XPS 分析

BOC 和 TA/BOC-0.08 的 XPS 图谱如图 3 所示。

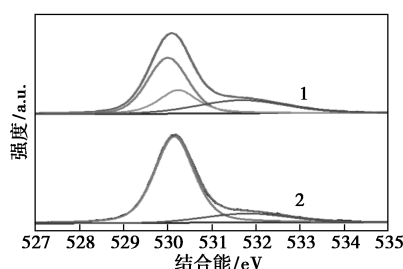
由图 3(a) 可知, BOC 和 TA/BOC-0.08 均由 C、Bi、O、Cl 4 种元素组成。由图 3(b) 中可以看出, 在 159.3 eV 和 164.6 eV 出现 2 个强衍射峰, 分别对应于 Bi 4f<sub>7/2</sub> 和 Bi 4f<sub>5/2</sub>。由图 3(d) 中可以看出, 在



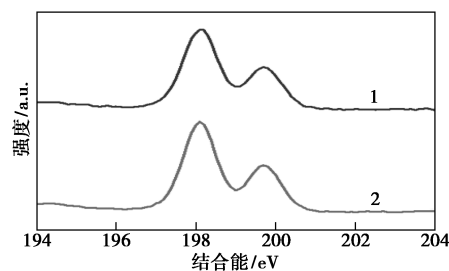
(a) 全谱



(b) Bi 4f



(c) O 1s



(d) Cl 2p

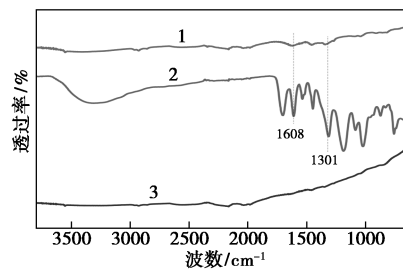
1—TA/BOC-0.08; 2—BOC

图 3 BOC 和 TA/BOC-0.08 的 XPS 图谱

198 eV 和 199.6 eV 出现 2 个强的衍射峰, 分别对应于 Cl 2p<sub>3/2</sub> 和 Cl 2p<sub>1/2</sub>。由图 3(c) 中可以看出, BOC 和 TA/BOC-0.08 则表现出一定的差异, 经过分峰拟合后, BOC 在 530.11 eV 和 531.81 eV 处出现了 2 个峰, 分别归属于 Bi—O 晶格氧和化学吸附氧。对于 TA/BOC-0.08 来说, 经过分峰拟合后, 在 530.06, 530.24 eV 和 531.7 eV 处出现了 3 个峰, 分别归属于 Bi—O 晶格氧、TA 的 C=O 和化学吸附氧<sup>[24]</sup>。

### 2.1.4 FT-IR 分析

BOC、TA/BOC-0.08 以及 TA 的红外光谱图如图 4 所示。由图 4 可知, TA/BOC-0.08 图谱上有区别于 BOC 的峰出现, 分别位于 1 608 cm<sup>-1</sup> 和 1 301 cm<sup>-1</sup> 处, 这 2 个吸收峰分别归属于 TA 的 C=O 的伸缩振动峰和—OH 的弯曲振动峰<sup>[25-26]</sup>, 这一结果进一步表明 TA 已成功负载在 BOC 上。

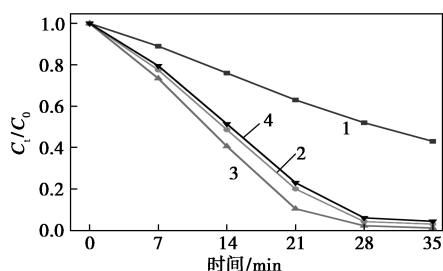


1—TA/BOC-0.08; 2—TA; 3—BOC

图 4 BOC、TA/BOC-0.08 以及 TA 的 FT-IR 图谱

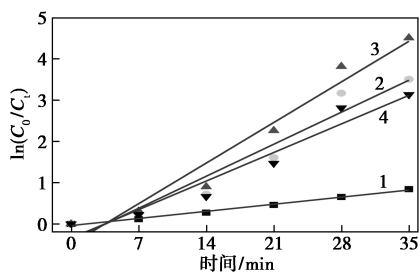
## 2.2 光催化性能评价

以 RhB 为目标污染物评估了样品在可见光照射下的光催化性能,结果如图 5 所示。由图 5 中可以看出,由于 RhB 分子的光敏化作用,纯 BOC 样品也能通过这种染料敏化作用实现对 RhB 的降解,在 30 min 内降解率可达 50% 左右。当通过 TA 改性后,光催化降解效率得到大幅提升,3 种质量分数的 TA/BOC 均在 30 min 内达 95% 以上的降解率。其中可见光降解性能大小为:TA/BOC-0.08 > TA/BOC-0.04 > TA/BOC-0.16。进一步地,通过拟合动力学曲线量化光催化降解效率,结果如图 6 所示,其中,斜率表示表观速率常数。由图 6 中可以看出,TA/BOC-0.08 的速率常数最大,为  $0.1406 \text{ min}^{-1}$ ,是 BOC 的 5.7 倍( $0.0245 \text{ min}^{-1}$ )。推测 TA/BOC 光催化降解性能提升的原因如下:一是 TA 改性后,拓宽了 BiOCl<sub>2</sub> 的光吸收范围,扩大至可见光区域,从而在可见光下催化性能得到提升;另一种原因是 TA 的改性提高了 BOC 在 RhB 敏化降解时的光生载流子的分离效率。为探索催化机理,进行了进一步的表征。



1—BOC;2—TA/BOC-0.04;3—TA/BOC-0.08;4—TA/BOC-0.16

图 5 光催化降解 RhB 曲线



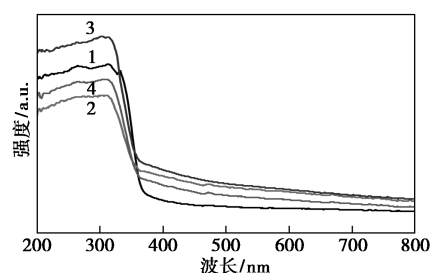
1—BOC;2—TA/BOC-0.04;3—TA/BOC-0.08;4—TA/BOC-0.16

图 6 光催化降解 RhB 的动力学曲线

## 2.3 UV-Vis DRS 表征

样品的 UV-Vis DRS 吸收光谱如图 7 所示。由图 7 可知,纯 BOC 主要在紫外区域有光吸收,吸收阈值约为 370 nm,相应的带隙能为 3.35 eV。当负载一定量的 TA 后,所有的复合材料的吸收带边相

对于 BOC 略有红移,且在可见光范围内的吸收较 BOC 有一定程度的增强。此外,可见光催化降解实验结果表明,TA/BOC-0.04、TA/BOC-0.08 和 TA/BOC-0.16 均在可见光的照射下表现出明显优于 BOC 的催化降解 RhB 的特征。由此推测 TA 在复合材料 TA/BOC 中部分拓宽了 BOC 的光吸收范围,一定程度上增强了 BOC 的可见光吸收强度,主要在 RhB 光敏化降解中起到促进载流子分离的“助催化剂”作用,通过有效促进光生电子和空穴的分离,提高了催化剂的光敏化效率,从而大大提升了 TA/BOC 的可见光降解效率。

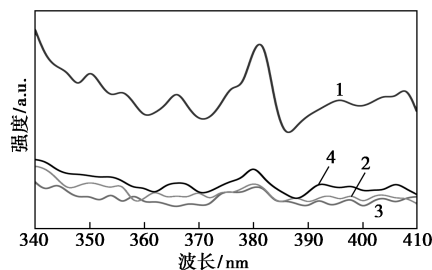


1—BOC;2—TA/BOC-0.04;3—TA/BOC-0.08;4—TA/BOC-0.16

图 7 BOC 和 TA/BOC 的 UV-Vis DRS 图谱

## 2.4 荧光光谱分析

采用 PL 光谱考察了样品光生电子和空穴的复合情况,结果如图 8 所示。由图 8 中可以看出,纯 BOC 在 380 nm 出现典型的 PL 发射峰,而经过 TA 改性后,该处的发射峰强度明显降低,说明电子和空穴的复合得到了明显的抑制。TA/BOC-0.08 的 PL 峰强度最低,说明电子空穴复合几率最小,这与光催化降解的实验结果也很好的吻合。抑制光生载流子的复合、提高载流子的寿命是光催化降解效率得以提升的关键<sup>[27]</sup>。因此,由实验结果可以推断 TA 能有效抑制 BOC 光敏化降解过程中载流子的复合,从而大大提升了可见光降解效率。



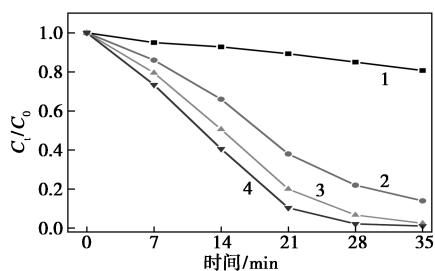
1—BOC;2—TA/BOC-0.04;3—TA/BOC-0.08;4—TA/BOC-0.16

图 8 BOC 和 TA/BOC 的 PL 图谱

## 2.5 光催化活性物种分析

通过自由基捕获实验来确定光催化降解过程中

的活性物种,结果如图 9 所示。由图 9 中可以看出,当加入羟基自由基猝灭剂异丙醇时,几乎对光催化降解效率不产生影响。而加入超氧自由基猝灭剂对苯醌时,光催化降解效率得到显著地抑制,说明 $\cdot O_2^-$ 在光降解过程中起主要作用。加入空穴猝灭剂乙二胺四乙酸二钠时,光催化降解效率也没有受到很明显抑制,说明 $h^+$ 在光降解过程中作用不明显。



1—对苯醌;2—乙二胺四乙酸二钠;3—异丙醇;4—不加捕获剂

图 9 自由基捕获剂对光降解的影响

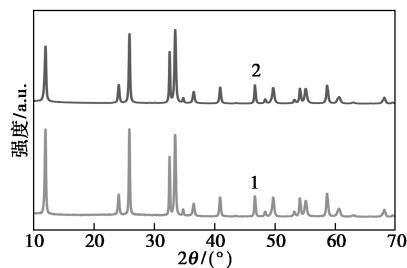
### 2.6 循环稳定性分析

稳定性是评估催化剂性能的重要指标。为此,对光催化性能最佳的 TA/BOC-0.08 进行了循环稳定性实验,结果如表 1 所示,由表 1 中可以看出,在经历 5 次循环后,TA/BOC-0.08 对 RhB 的光催化降解效率没有明显降低,30 min 降解实验后降解率仍可达 91.8%,表明 TA/BOC-0.08 复合材料是稳定的,可循环重复使用。

表 1 TA/BOC-0.08 的循环稳定性实验

循环次数	1	2	3	4	5
降解率/%	97.2	95.8	94.3	93.1	91.8

TA/BOC-0.08 在光催化降解前后的 XRD 图谱如图 10 所示。由图 10 可知,使用前后 TA/BOC-0.08 的 XRD 图谱并未发生明显变化,表明 TA/BOC-0.08 较稳定。



1—使用前;2—使用后

图 10 TA/BOC-0.08 光催化前后的 XRD 图谱对比

### 2.7 光催化机理探讨

TA 增强 BOC 可见光催化性能的机理如图 11 所示。尽管 BiOCl 带隙较宽,但是可以通过 RhB 光敏化作用实现对 RhB 分子的可见光降解,其中电子转移途径是从 RhB 的最低未占轨道能级(LUMO)转移到 BOC 的导带(CB),随后与 $O_2$ 反应生成 $\cdot O_2^-$ ,从而进一步实现对 RhB 的降解。而当一定量的 TA 负载后,BOC 的导带(CB)处的电子继续转移到 TA 的 LUMO,通过这种电子转移途径[ RhB(LUMO)→BOC→TA(LUMO) ],可以有效提高 TA/BOC 复合体系中的电荷转移效率,由此,TA/BOC 复合材料表现出优异的可见光催化降解 RhB 的性能。

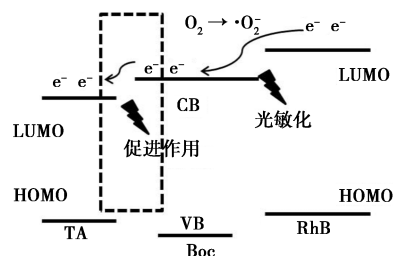


图 11 TA/BOC 在光催化过程中的电荷转移途径

### 3 结论

采用一步水热法合成了单宁酸(TA)改性的 BiOCl 复合材料 TA/BOC。在可见光照射下,TA/BOC 表现出明显优于 BOC 的催化活性,1 g/L 的 TA/BOC 降解 10 mg/L 的 RhB 水溶液,在可见光照射 30 min 内,RhB 的降解率可达 95% 以上,经过 5 次循环测试,对 RhB 的降解率没有明显衰减。TA/BOC 通过光敏化作用实现对 RhB 的可见光降解,其中 $\cdot O_2^-$ 是可见光敏化催化降解的主要活性物种。TA/BOC 优异的可见光催化性能部分来源于吸收光谱的红移和可见光吸收强度的增加,但主要来源于 TA 能增强光敏化降解过程中光生电子-空穴对的有效分离。TA/BOC 制备方法简单,综合表现出优异的可见光催化性能且具有良好的稳定性和重复使用性,在染料废水处理中具有潜在的良好应用前景。

### 参考文献

[1] 张鹏会,孔爱平,韩迪.TiO<sub>2</sub> 光催化降解有机污染物研究进展[J].甘肃石油和化工,2009,23(2):5-9.  
[2] 韩世同,习海玲,史瑞雪,等.半导体光催化研究进展与展望

- [J]. 化学物理学报, 2003, 16(5): 339–349.
- [3] 位海棠, 张洞铭, 吕天平, 等. 可见光降解有机污染物催化剂研究进展[J]. 功能材料, 2019, 50(5): 39–47.
- [4] Rueda-Marquez J J, Levchuk I, Fernández Ibañez P, *et al.* A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 258: 120694.
- [5] 郭嘉华, 王海芳, 刘晓庆, 等. ZnO/BiOCl 复合材料的制备及其可见光催化性能研究[J]. *应用化工*, 2019, 779: 771–774.
- [6] 张璐, 白永庆, 易均辉. 钨酸铋半导体光催化剂的研究新进展[J]. *工业催化*, 2019, (7): 1–6.
- [7] Wang Z, Chen M, Huang D, *et al.* Multiply structural optimized strategies for bismuth oxyhalide photocatalysis and their environmental application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374: 1025–1045.
- [8] Jiang J, Zhao K, Xiao X, *et al.* Synthesis and facet-dependent photo-reactivity of BiOCl single-crystalline nanosheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(10): 4473–4476.
- [9] Yang Y, Zhang C, Lai C, *et al.* BiOX (X = Cl, Br, I) photocatalytic nanomaterials: Applications for fuels and environmental management[J]. *Advance in Colloid and Interface Science*, 2018, 254: 76–93.
- [10] Qian N X, Zhang X, Sun X, *et al.* A facile method to tune the crystal lattice/morphology/electronic state/photocatalytic performance of BiOCl[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 815: 152490.
- [11] Zhao H, Liu X, Dong Y, *et al.* A special synthesis of BiOCl photocatalyst for efficient pollutants removal; New insight into the band structure regulation and molecular oxygen activation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 256: 117872.
- [12] Guan M, Xiao C, Zhang J, *et al.* Vacancy associates promoting solar-driven photocatalytic activity of ultrathin bismuth oxychloride nanosheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(28): 10411–10417.
- [13] Sun Y, Li G, Wang W, *et al.* Photocatalytic defluorination of perfluorooctanoic acid by surface defective BiOCl; Fast microwave solvothermal synthesis and photocatalytic mechanisms[J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2019, 84: 69–79.
- [14] Zhong X, Zhang K X, Wu D, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of levofloxacin by Fe-doped BiOCl nanosheets under LED light irradiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123148.
- [15] Yu C, He H, Fan Q, *et al.* Novel B-doped BiOCl nanosheets with exposed (001) facets and photocatalytic mechanism of enhanced degradation efficiency for organic pollutants[J]. *Science of Total Environment*, 2019, 694: 133727.
- [16] Wang C Y, Zhang Y J, Wang W K, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A by Co-doped BiOCl nanosheets under visible light irradiation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 221: 320–328.
- [17] Jiang R, Wu D, Lu G, *et al.* Modified 2D-2D ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/BiOCl van der Waals heterojunctions with CQDs: Accelerated charge transfer and enhanced photocatalytic activity under vis- and NIR-light [J]. *Chemosphere*, 2019, 227: 82–92.
- [18] Zhao C, Liang Y, Li W, *et al.* 3D BiOBr/BiOCl heterostructure microspheres with enhanced photocatalytic activity [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 31(3): 1868–1878.
- [19] Chachvalutikul A, Kaowphong S. Direct Z-scheme FeVO<sub>4</sub>/BiOCl heterojunction as a highly efficient visible-light-driven photocatalyst for photocatalytic dye degradation and Cr(VI) reduction [J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(14): 145704.
- [20] Zhao H, Liu X, Dong Y, *et al.* A novel visible-light-driven ternary Ag@Ag<sub>2</sub>O/BiOCl Z-scheme photocatalyst with enhanced removal efficiency of RhB [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(35): 13929–13937.
- [21] Deng F, Zhang Q, Yang L, *et al.* Visible-light-responsive graphene-functionalized Bi-bridge Z-scheme black BiOCl/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojunction with oxygen vacancy and multiple charge transfer channels for efficient photocatalytic degradation of 2-nitrophenol and industrial wastewater treatment [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 238: 61–69.
- [22] Cai W, Tang J, Shi Y, *et al.* Improved in situ synthesis of heterostructured 2D/2D BiOCl/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with enhanced dye photodegradation under visible-light illumination [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(26): 22187–22196.
- [23] Yu L, Zhang X, Li G, *et al.* Highly efficient Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/BiOCl photocatalyst based on heterojunction with enhanced dye-sensitization under visible light [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 187: 301–309.
- [24] Xu Y, Guo D, Li T, *et al.* Manipulating the mussel-inspired co-deposition of tannic acid and amine for fabrication of nanofiltration membranes with an enhanced separation performance [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 565: 23–34.
- [25] Jia C, Cao D, Ji S, *et al.* Tannic acid-assisted cross-linked nanoparticles as a delivery system of eugenol: The characterization, thermal degradation and antioxidant properties [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 104: 105717.
- [26] Wang X, Hao J, Deng L, *et al.* The construction of novel and efficient hafnium catalysts using naturally existing tannic acid for Meerwein-Ponndorf-Verley reduction [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(12): 6944–6952.
- [27] Gao X, Guo, Q, Tang G, *et al.* TBAOH assisted synthesis of ultrathin BiOCl nanosheets with enhanced charge separation efficiency for superior photocatalytic activity in carbamazepine degradation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 570: 242–250. ■