

漂浮型 BiOCl/EP 光催化剂的 原位合成及其光催化降解性能

尹金慧¹, 王 帅², 刘 湘^{1*}

(1. 江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122;

2. 江苏蓝必盛化工环保股份有限公司, 江苏 无锡 214222)

摘要:通过原位沉积法将 BiOCl 负载到膨胀珍珠岩(EP)孔隙表面,制备出新型漂浮型 BiOCl/EP 光催化剂,并通过一系列手段对样品进行表征。结果表明,在模拟太阳光照射下,BiOCl/EP 复合材料在 125 min 内对 100 mL 15 mg/L 罗丹明 B 溶液的降解率可达 95.8%,远高于纯 BiOCl。光催化活性的提高主要归因于 BiOCl/EP 复合材料中的 Bi—O—Si 键可作为电子传输通道促进光生电子-空穴对的分离和迁移、更高效的太阳光能利用率以及活性氧物种产生的效率。经过 5 次连续循环使用后,该复合物的光催化降解效率仍可达到 91.0%。

关键词:BiOCl;膨胀珍珠岩;漂浮型光催化剂;模拟太阳光驱动

中图分类号:TB333

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)02-0177-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.02.036

In situ synthesis of floating BiOCl/EP photocatalyst and its photocatalytic degradation performance

YIN Jin-hui¹, WANG Shuai², LIU Xiang^{1*}

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

2. Jiangsu Lason Chemical Environmental Protection Co., Ltd., Wuxi 214222, China)

Abstract: A novel floating BiOCl/EP photocatalyst is prepared by loading BiOCl onto the pores surface of expanded perlite (EP) through in situ deposition method. The prepared BiOCl/EP photocatalyst is characterized by a series of instruments. The results show that the degradation rate of Rhodamine B reaches 95.8% when 100 mL of Rhodamine B solution with a concentration of 15 mg·L⁻¹ has been degraded by BiOCl/EP photocatalyst under simulated solar-light irradiation for 125 min, which is much higher than that by pure BiOCl. The enhancement in photocatalytic activity of BiOCl/EP composite can be mainly attributed to high-efficiency photogenerated electron-hole pair separation and migration via the formed Bi—O—Si bonds in BiOCl/EP, high-efficiency solar-light utilization and more reactive oxygen species (ROSs) production. The photocatalytic efficiency of BiOCl/EP still reaches 91.0% even after it has been used for 5 consecutive cycles.

Key words: BiOCl; expanded perlite; floating photocatalyst; simulated solar light driven

大多数有机染料都可溶于水,这些具有高毒性和致癌性的染料随着水体排出会对水环境造成严重污染和破坏^[1]。迄今,有诸多生物、物理和化学方法被用于处理废水中的有机染料。其中,以太阳光能为能量来源的半导体光催化技术作为一种清洁、可持续且能耗低的方法受到研究人员青睐^[2]。TiO₂ 半导体光催化剂最先受到广泛研究,在降解水中污染物方面展现出广阔的应用前景,此后,大量的光催化剂如 ZnO、CdS、ZnS 和 g-C₃N₄ 等被发现具有有机染料降解活性^[3-4]。

BiOCl 因具有层状结构和间接带隙等特征成为

光催化领域中备受关注的半导体材料之一,这种结构特征可以抑制光生电子-空穴的重组,进而极大地提高光催化降解活性,并且 BiOCl 的价带位置相对较正,因此具有较强的氧化能力^[5]。但是,BiOCl 光催化剂应用于实际水体环境中易于聚集、下沉,光能利用率低,并且很难从环境中分离出来进行重复利用,残留的部分还可能会造成二次污染。

为解决上述问题,漂浮型光催化剂受到研究人员的广泛关注。漂浮型光催化剂处于空气-水的交界面,有利于其获取太阳光能和氧气,增强了光能利用率、活性氧物种的产生能力和光催化效率,此外,

收稿日期:2021-03-06;修回日期:2021-12-16

作者简介:尹金慧(1996-),女,硕士研究生,研究方向为铋基光催化材料,yinjinhui0811@qq.com;刘湘(1964-),男,硕士,教授,研究方向为新型光催化材料降解有机污染物,通讯联系人,liuxiang@jiangnan.edu.cn。

漂浮型光催化剂很容易通过简单过滤进行回收^[6]。如 Khan 等^[7]通过液相沉积法制备出 rGO QDs-Bi-Bi₂WO₆/EP 漂浮型光催化剂并在可见光照射下降解苯酚。目前,常用作漂浮型光催化剂载体的主要是膨胀珍珠岩、玻璃微珠和陶瓷等一些轻质无害材料^[8-9]。其中,膨胀珍珠岩是一种天然酸性玻璃质火山熔岩,是珍珠岩经过瞬时高温焙烧膨胀后形成的一种多孔蜂窝状结构的白色块状颗粒,主要由 SiO₂ 和 Al₂O₃ 组成,该材料来源丰富、价格低廉且对环境友好^[10]。

笔者以膨胀珍珠岩(EP)为漂浮载体,采用简单的原位沉积法将 BiOCl 负载在 EP 上制备出漂浮型 BiOCl/EP 光催化剂,对该复合材料的组成、结构、形貌和性质进行了表征与分析,并以罗丹明 B(RhB) 为模型污染物评估了 BiOCl/EP 复合材料的光催化性能,探究了制备催化剂的适宜前驱体浓度以及其循环利用能力。通过自由基捕获实验、电化学实验和超氧自由基半定量测定等探究了 BiOCl/EP 复合材料的光催化机制。

1 仪器及试剂

试剂:膨胀珍珠岩(EP)、乙醇(EtOH)、乙二醇(EG)、罗丹明 B(RhB)、氯化钾(KCl)和五水硝酸铋[Bi(NO₃)₃·5H₂O]。

仪器:X 射线衍射仪(XRD, Bruker-D8); X 射线光电子能谱仪(XPS, Kratos-Axis); 紫外-可见近红外分光光度计(UV-Vis DRS, 岛津-UV-3600); 场发射扫描电子显微镜(SEM, 日立 S-4800); 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, 瑞利 WQF-600N); 荧光分光光度计(PL, CARY Eclipse); 双光束紫外-可见分光光度计(普析通用仪器, TU-1901); 电化学工作站(CHI 660E)。

2 实验方法

2.1 样品的制备

将一定量的 Bi(NO₃)₃·5H₂O 加入到 6 mL 乙二醇中,搅拌至完全溶解后加入 0.35 g EP,静置 1 h 后过滤得浸渍 EP;将等摩尔量的 KCl 溶于 6 mL 去离子水中,滴加到浸渍 EP 中,随后将混合物转移到反应釜中,在 160℃ 下反应 45 min。收集产物并在 80℃ 下干燥 15 h,将干燥产物置于管式炉中,在 450℃ 下空气气氛中煅烧 60 min,升温速率为 2℃/min。煅烧结束后将样品浸泡在去离子水中鼓

泡冲洗,以去除未负载上的 BiOCl 粉末,随后在 80℃ 下干燥 15 h。根据所加入的 Bi(NO₃)₃·5H₂O 的不同质量(分别为 1、2、3、4 g),所得产物被分别标记为 BiOCl/EP-1、BiOCl/EP-2、BiOCl/EP-3、BiOCl/EP-4。在不加入 EP 的情况下,通过同样的方法合成了纯 BiOCl,用于对比实验。

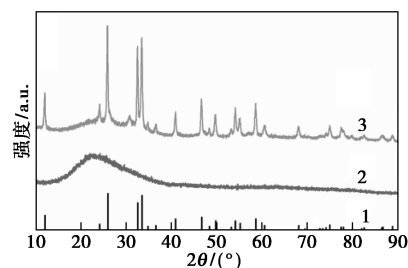
2.2 光催化性能测试

通过模拟太阳光照射下降解 RhB 测定所制备样品的光催化性能,以 200 W 氙灯模拟太阳光的光源。为了简单模拟实际环境中的静态水体,降解体系既没有搅拌,也没有对光催化剂进行固定。具体过程如下:将 0.35 g 制备好的 BiOCl/EP-x 复合物加入到 100 mL 15 mg/L 的 RhB 溶液中,先置于黑暗中 1 h 以达到吸附平衡,随后光照,每隔 25 min 从中吸取 4 mL 溶液。RhB 溶液的吸光度通过紫外-可见分光光度计测量(最大吸收波长为 554 nm)。作为对比,同时进行了光对照(含有 EP,有光照)和暗对照(无光照,含有 BiOCl/EP-3 光催化剂)实验。

3 结果与讨论

3.1 BiOCl/EP 复合材料的表征

BiOCl、EP 和 BiOCl/EP-3 样品的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,EP 在 15~35° 处有一个宽峰,这是 EP 中非晶硅的特征衍射峰^[11]。BiOCl/EP-3 样品展现出和 BiOCl 角度一致的衍射峰,在 2θ 为 12.0、25.9、32.5° 和 33.4° 处呈现出的特征衍射峰分别对应于四方相 BiOCl 的(001)、(101)、(110)和(102)晶面(JCPDS no. 06-0249),光催化剂特征衍射峰的峰形尖锐且强度高,表明制备出的 BiOCl 晶型良好。此外,没有其他杂质峰被检测到,表明没有其他杂质生成。



1—BiOCl; 2—EP; 3—BiOCl/EP-3

图 1 BiOCl、EP 和 BiOCl/EP-3 复合物的 XRD 图

纯 EP、BiOCl/EP-x 复合材料的 SEM 图如图 2 所示。由图 2(a) 中可以看出,EP 的表面遍布形状

不规则的开放大孔,这种特殊的多孔结构不仅有利于 BiOCl 的负载还使 EP 具有优异的漂浮能力。由图 2(b)~图 2(d)中可以看出,EP 的表面由光滑变成了粗糙,表明 BiOCl 成功地沉积到了 EP 的表面;且 EP 的不规则开放孔隙仍然存在,说明大量 BiOCl 的原位沉积不会对 EP 的孔隙结构造成破坏,保证了 BiOCl/EP 复合物仍然具有优异的漂浮能力。随着前驱体用量的增加,BiOCl 沉积量也随之增加,当 Bi 前驱体质量达到 3 g 时,制备出的复合物(BiOCl/EP-3)中 BiOCl 可以均匀地覆盖住 EP 孔隙的表面,表明此前驱体浓度为最适宜浓度。因此,后续选择 BiOCl/EP-3 进行表征。

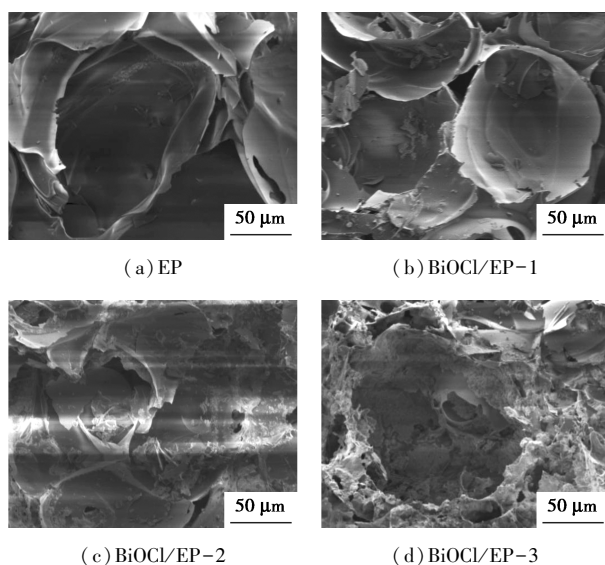
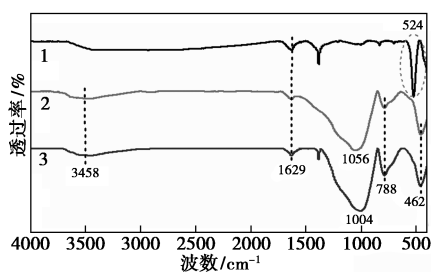


图 2 EP、BiOCl/EP-1、BiOCl/EP-2 和 BiOCl/EP-3 的 SEM 图

EP、BiOCl 和 BiOCl/EP-3 复合物的 FT-IR 光谱如图 3 所示。由图 3 中可以看出,对 EP 来说,在 3 458、1 629、1 056、788 cm^{-1} 和 462 cm^{-1} 附近可观察到 5 个典型的吸收带,分别归因于 Si—OH 键的伸缩振动、吸附水中 O—H 键的弯曲振动、Si—O—Si



1—BiOCl;2—EP;3—BiOCl/EP-3

图 3 EP、BiOCl 和 BiOCl/EP-3 复合物的 FT-IR 光谱

键的伸缩振动、Si—O—Al 的伸缩振动和 O—Si—O 的弯曲振动^[6]。BiOCl 中位于 524 cm^{-1} 处的吸收峰是 Bi—O 键伸缩振动的特征峰^[12]。值得注意的是,在 BiOCl/EP-3 复合物谱图中,BiOCl 中原本位于 524 cm^{-1} 处的 Bi—O 键的特征峰消失;且 EP 中原本位于 1 056 cm^{-1} 处的峰红移至 1 004 cm^{-1} 。这是由于 BiOCl 和 EP 之间形成 Bi—O—Si 键造成的影响^[13]。

BiOCl 和 BiOCl/EP-3 样品的 XPS 光谱如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出,BiOCl/EP-3 样品中存在 Bi、O、Cl、Al 和 Si 元素。从图 4(b)中可以看出,在结合能为 158.8 eV 和 164.1 eV 处观察到 2 个峰,分别归属于 Bi 4f_{7/2} 和 Bi 4f_{5/2},是 Bi³⁺ 的 2 个特征峰^[14]。从图 4(c)中可以看出,O 1s 的高分辨谱图呈现出不对称宽峰的特征,表明至少有 2 种化学状态存在于 O 物种中。分峰拟合结果表明该复合材料中的 O 1s 由 3 个峰组成,分别是位于 530.9 eV 处的 Bi—O 特征峰、位于 532.2 eV 处的表面 O—H 特征峰以及位于 529.6 eV 处的 Si—O 的特征峰^[15]。同样地,从图 4(d)中可以看出,样品在 199.2 eV 和 197.6 eV 处有 2 个峰,分别属于 Cl 2p_{1/2} 和 Cl 2p_{3/2}^[16]。

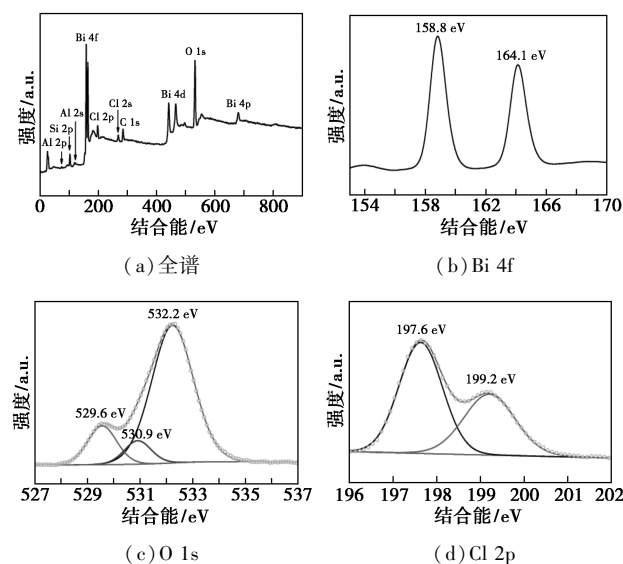
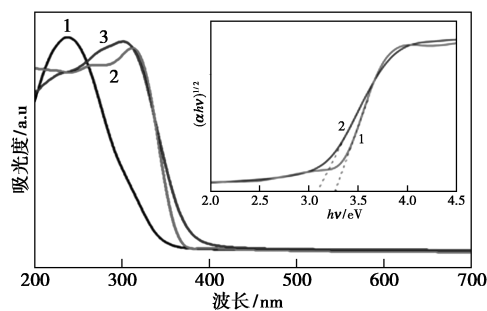


图 4 BiOCl 和 BiOCl/EP-3 样品的 XPS 光谱

EP、BiOCl 和 BiOCl/EP-3 复合材料的紫外-可见漫反射光谱图(UV-Vis DRS)如图 5 所示。由图 5 中可以看出,相比于纯 EP 和 BiOCl,BiOCl/EP-3 复合物的光响应范围增大,光吸收强度增加,光吸收边缘在 380 nm 左右。光催化剂的带隙值可通过 Kubelka-Munk 公式进行计算^[17]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

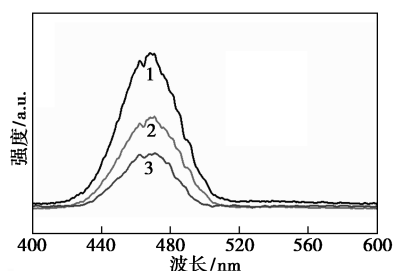
式中： h 、 α 、 ν 、 A 和 E_g 分别是普朗克常数、吸收系数、光频率、能量常数和带隙值；由于 BiOCl 是间接带隙半导体，所以 $n=4$ 。 $(\alpha h\nu)^{1/2}-h\nu$ 曲线如图 5 内插图所示，经计算得 BiOCl 和 BiOCl/EP-3 的带隙值分别为 3.25 eV 和 3.13 eV，表明 BiOCl/EP 复合材料可用作太阳光驱动光催化剂。



1—EP; 2—BiOCl; 3—BiOCl/EP-3

图 5 EP、BiOCl 和 BiOCl/EP-3 的紫外-可见漫反射光谱图和 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 图

BiOCl、EP 和 BiOCl/EP-3 的荧光光谱图如图 6 所示。一般 PL 信号强度越低，载流子在样品表面分离和迁移的效率越高，越有利于光催化反应的进行。从图 6 可以看出，BiOCl/EP-3 的 PL 峰强度最低，表明该复合材料的光生载流子的重组率最低，有利于活性氧物种的产生。



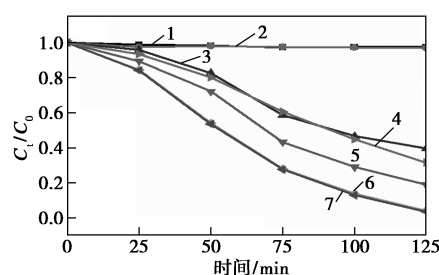
1—EP; 2—BiOCl; 3—BiOCl/EP-3

图 6 BiOCl、EP 和 BiOCl/EP-3 的荧光光谱图

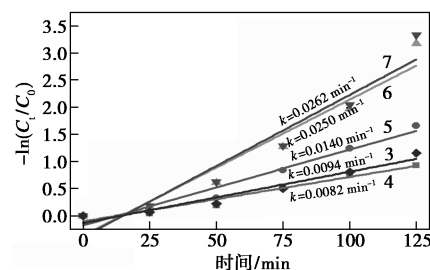
3.2 光催化性能测试

EP、BiOCl 和 BiOCl/EP- x 复合物降解 RhB 的光催化活性如图 7 所示。光对照、暗对照和载体吸附对比实验表明，RhB 的自降解可以忽略不计，BiOCl/EP 光催化剂在黑暗条件下不具备催化降解能力，EP 载体不具备 RhB 的特异性吸附和光催化活性。从图 7(a) 中可以看出，BiOCl/EP-3 具有最佳光催化性能，经过 125 min 的模拟太阳光照射后，RhB 溶液的降解率达到 95.8%。从图 7(b) 中可以

看出，通过计算反应速率常数(k) 进一步定量比较光催化降解效率，结果表明，BiOCl/EP-3 样品的反应速率常数分别是 BiOCl/EP-1 和 BiOCl/EP-2 的 3.05 倍和 1.79 倍，这归因于 EP 孔隙表面上更多 BiOCl 的沉积和良好分布。相比于 BiOCl/EP-3，BiOCl/EP-4 的光催化性能并没有明显提高，说明当前驱体浓度达到一定程度时，BiOCl 在 BiOCl/EP 复合物中会发生部分团聚，光能利用率降低，进而影响光催化效率。此外，探究了在无搅拌条件下 BiOCl 粉末的光催化活性，结果表明，BiOCl 粉末的降解效果远低于 BiOCl/EP-3。



(a) 光催化降解 RhB 曲线



(b) 反应动力学模拟曲线

1—暗对照; 2—光对照; 3—BiOCl; 4—BiOCl/EP-1; 5—BiOCl/EP-2; 6—BiOCl/EP-3; 7—BiOCl/EP-4

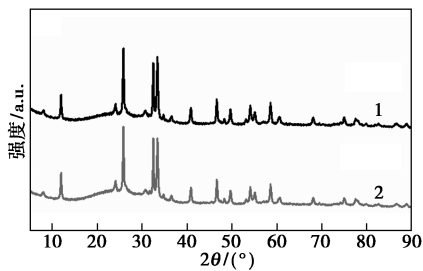
图 7 EP、BiOCl 和 BiOCl/EP- x 复合物降解 RhB 的光催化活性

3.3 光催化剂稳定性测试

催化剂的光催化性能、质量损失和漂浮能力等稳定性测试结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出，经过连续 5 次催化降解实验后，BiOCl/EP 复合物的光催化降解效率仍可达到最初降解效率的 91.0%，展现出令人满意的循环使用能力；此外，BiOCl/EP 复合物的质量损失约为 8.7%，漂浮率维持在 100%，表明该催化剂具有极大的实际利用价值。通过 XRD 光谱对循环使用前后的复合物进行对比，结果如图 8 所示。由图 8 中可以看出，BiOCl/EP 的相结构和结晶度均没有发生变化，进一步证明该复合物具有很高的稳定性。

表1 循环测试实验

循环次数	催化剂质量变化	光催化效率	漂浮率
1	1	0.981	1
2	0.976	0.980	1
3	0.972	0.979	1
4	0.968	0.975	1
5	0.941	0.943	1



1—新鲜 BiOCl/EP-3; 2—第 5 次循环使用后 BiOCl/EP-3

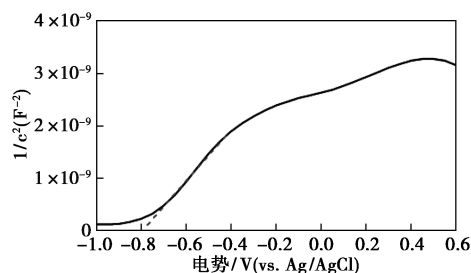
图 8 BiOCl/EP-3 光催化剂循环实验前后的 XRD 谱图

3.4 光催化机制探究

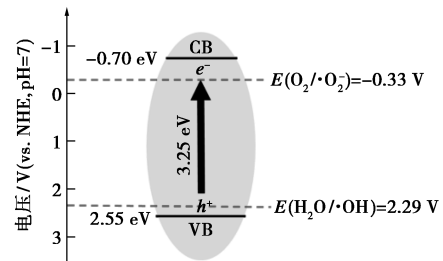
半导体的能带结构对于载流子的产生和迁移有着重要影响。BiOCl 的导带电势 (E_{CB}) 和价带电势 (E_{VB}) 可以通过莫特-肖特基曲线 (M-S 曲线) 分析计算得到,如图 9(a)所示。由图 9(a)中可以看出, M-S 曲线的切线斜率为正,表明所制备的 BiOCl 是 n 型半导体,其平带电位确定为 -0.8 V (vs Ag/AgCl),也就是 -0.6 V (vs NHE)。由于 n 型半导体的导带电位在其平带电位上方约 0.10 V 位置处^[18],因此可得 BiOCl 的 E_{CB} 为 -0.7 eV 。进一步根据方程^[19]:

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (2)$$

计算得 BiOCl 的 E_{VB} 为 2.55 eV 。BiOCl 的能带结构如图 9(b)所示。由图 9(b)中可以看出, BiOCl 的导带和价带都有足够的氧化 O_2 和还原 H_2O 生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基的能力。



(a) 莫特-肖特基曲线



(b) 能带结构示意图

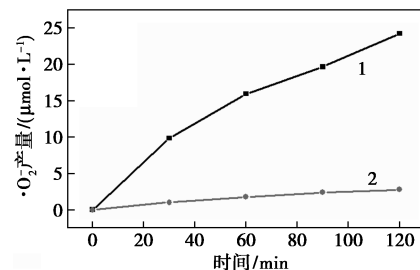
图 9 BiOCl 的莫特-肖特基曲线和能带结构示意图

通常,光催化降解有机染料是由光生 h^+ 和 e^- 的表面反应以及活性物种引起。异丙醇 (IPA)、1,4-苯醌 (BQ) 和乙二胺四乙酸二钠盐 (EDTA-2Na) 分别被选作 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 的捕获剂进行活性物种测定实验,结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出,在反应体系中加入 2 mmol/L BQ 和 EDTA-2Na (分别为 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 的捕获剂)后, BiOCl/EP-3 对 RhB 的光催化降解率分别只有 22.44% 和 32.48% ,而在 IPA ($\cdot\text{OH}$ 的清除剂)存在下,其降解率仍保持在 88.38% ,表明在降解过程中起主要作用的是 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 。

表 2 自由基捕获剂对 BiOCl/EP-3 复合物光催化降解罗丹明 B 的影响

捕获剂	无捕获剂	BQ	EDTA-2Na	IPA
降解率/%	95.82	22.44	32.48	88.38

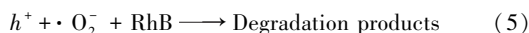
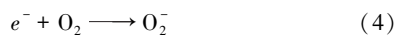
氯化硝基四氮唑蓝 (NBT) 可与 $\cdot\text{O}_2^-$ 发生反应,且该反应的化学计量比为 $1:4$,因此可利用 NBT 作为探针分子,通过测量体系中 NBT 的消耗量来计算 $\cdot\text{O}_2^-$ 的生成量^[20],结果如图 10 所示。由图 10 中可以看出,经过 120 min 氙灯照射后, BiOCl/EP-3 体系中 $\cdot\text{O}_2^-$ 的生成量远远高于 BiOCl 体系,经计算得 2 个体系中 $\cdot\text{O}_2^-$ 的产量分别是 $24.20\text{ }\mu\text{mol/L}$ 和 $2.76\text{ }\mu\text{mol/L}$ 。



1—BiOCl; 2—BiOCl/EP-3

图 10 BiOCl/EP-3 和 BiOCl 体系中 $\cdot\text{O}_2^-$ 生成量

鉴于上述分析,提出了太阳光照下 BiOCl/EP 光催化降解 RhB 的可能的光催化机制:



漂浮型 BiOCl/EP 光催化剂催化降解罗丹明 B 的过程及降解机制如图 11 所示。由图 11 中可以看出,漂浮型 BiOCl/EP 光催化剂处在水和空气界面之间,BiOCl 受到太阳光的照射后,位于价带上的电子被激发到导带上,从而产生光生电子和空穴对。导带上的部分电子通过 Bi—O—Si 键转移至 EP,有效地抑制了光生载流子的重组。电子可以直接与空气中溶解在水中的氧气反应产生 $\cdot\text{O}_2^-$,同时 BiOCl 价带上的空穴具有强氧化能力,最终 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 与 RhB 分子接触后将其降解成 CO_2 和 H_2O 等物质。

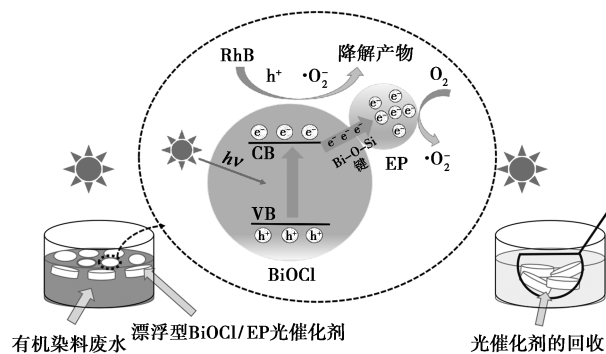


图 11 漂浮型 BiOCl/EP 光催化剂催化降解罗丹明 B 的过程及降解机制

4 结论

通过简单的原位沉积法制备出新型漂浮型 BiOCl/EP 光催化剂用于光催化降解水中的有机染料 RhB。光催化剂处于空气-水的交界面处,有利于其获取太阳能和氧气,增强了光能利用率和活性物种的产生能力;复合材料中 Bi—O—Si 键可促进光生载流子的分离,这些优势协同促进了复合材料光催化活性的提高。光催化降解结果表明,在模拟太阳光的照射下, BiOCl/EP-3 复合材料在 125 min 内能降解 95.8% 的罗丹明 B (100 mL, 15 mg/L),展现出优于纯 BiOCl 的光催化降解活性。通过活性物种实验探明 BiOCl/EP 降解 RhB 过程中 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是主要活性物种,并提出了一种可能的光催化降解机制。从实际应用角度来看,高稳定性、无毒性以及较高的光催化效率和易回收利用的特点使漂浮型 BiOCl/EP 光催化剂具有独特的优势,值得研究者们给予更多的关注。

参考文献

- [1] Zhang S, Li B F, Wang X X, *et al.* Recent developments of two-dimensional graphene-based composites in visible-light photocatalysis for eliminating persistent organic pollutants from wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124642.
- [2] Long Z Q, Li Q G, Wei T, *et al.* Historical development and prospects of photo catalysts for pollutant removal in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 395: 122599.
- [3] Anwer H, Mahmood A, Lee J, *et al.* Photocatalysts for degradation of dyes in industrial effluents: Opportunities and challenges [J]. *Nano Research*, 2019, 5: 955-972.
- [4] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, 238: 37-38.
- [5] 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.
- [6] Zhang C, Li Y, Shuai D, *et al.* Visible-light-driven, water-surface-floating antimicrobials developed from graphitic carbon nitride and expanded perlite for water disinfection [J]. *Chemosphere*, 2018, 208: 84-92.
- [7] Khan U A, Liu J J, Pan J B, *et al.* Fabrication of flower-shaped hierarchical rGO QDs-Bi-Bi₂WO₆/EP floating photocatalyst: Eminent degradation kinetic under sun-like irradiation [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 484: 341-353.
- [8] Shavisi Y, Sharifnia S, Hosseini S, *et al.* Application of TiO₂/perlite photocatalysis for degradation of ammonia in wastewater [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 1: 278-283.
- [9] Song J, Wang X, Ma J, *et al.* Visible-light-driven in situ inactivation of *Microcystis aeruginosa* with the use of floating g-C₃N₄ heterojunction photocatalyst: Performance, mechanisms and implications [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, 226: 83-92.
- [10] Dlugosz M, Was J, Szczubialka K, *et al.* TiO₂-coated EP as a floating photocatalyst for water purification [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 19: 6931-6938.
- [11] Khan U A, Liu J, Pan J, *et al.* Fabrication of floating CdS/EP photocatalyst by facile liquid phase deposition for highly efficient degradation of Rhodamine B (RhB) under visible light irradiation [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018, 83: 201-210.
- [12] Wang X J, Wang Q, Li F T, *et al.* Novel BiOCl-C₃N₄ heterojunction photocatalysts: In situ preparation via an ionic-liquid-assisted solvent-thermal route and their visible-light photocatalytic activities [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 234: 361-371.
- [13] Dumitriu D, Barjega R, Frunza L, *et al.* BiOx clusters occluded in a ZSM-5 matrix: Preparation, characterization, and catalytic behavior in liquid-phase oxidation of hydrocarbons [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 2: 337-351.

(下转第 187 页)

- [5] 王龙妹,孙翰林,胡盼,等.挥发性有机废气治理技术的研究现状及进展[J].合成材料老化与应用,2018,47(6):98-104.
- [6] 武宁,杨忠凯,李玉,等.挥发性有机物治理技术研究进展[J].现代化工,2020,40(2):17-22.
- [7] 邵华,张俊平.中国 VOCs 治理现状综述[J].中国氯碱,2018(11):29-32.
- [8] 杜长明,黄妮妮,巩向杰.等.离子体净化苯系物[J].中国环境科学,2018,38(3):871-892.
- [9] 鲍金锋,吕小龙.低温等离子与光催化氧化组合工艺在印刷行业 VOCs 废气处理中的应用[J].广东化工,2020,47(13):111-112.
- [10] 赵连成.生物法处理挥发性有机废气的研究进展[J].现代化工,2021,41(1):72-76.
- [11] Heymes F, Charbit F, Fanlo J L, *et al.* Recovery of toluene from high temperature bioling absorbents by pervaporation[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 284(1-2): 145-154.
- [12] Darracq G, Couriol C, Thomas D, *et al.* Silicone oil: An effective absorbent for the removal of hydrophobic volatile organic compounds [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2010, 85(3): 309-313.
- [13] Cotte F, Fanlo J L, Cloirec P L, *et al.* Absorption of odorous molecules in aqueous solutions of polyethylene glycol [J]. Environmental Technology, 2010, 16(2): 127-136.
- [14] Wu Honda, Feng Thengching, Chung Tsairwang. Discussions of mass transfer performance and empirical correlations for VOCs absorbed by triethylene glycol solution [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(25): 8689-8696.
- [15] 张锁江. 离子液体: 从基础研究到工业应用 [C]. 第三届全国化学工程与生物化工年会, 中国广西南宁, 2006.
- [16] 张保芳, 蒲敏, 陈标华, 等. 一类新型绿色环保的介质材料——咪唑类离子液体 [J]. 材料科学与工程学报, 2006, (1): 165-168.
- [17] 邢潇, 赵志军, 汤志刚, 等. 离子液体 [Bmim][NTf₂] 对 CO₂ 在碳酸二乙酯中溶解性能的强化 [J]. 化工学报, 2017, 68(2): 542-551.
- [18] 王梅, 张立麒, 刘浩, 等. 咪唑类离子液体混合物吸收 CO₂ 性能研究 [J]. 燃料化学学报, 2012, 40(10): 1264-1268.
- [19] 赵途, 孙涛略, 张连宇, 等. 离子液体在 SO₂ 脱除中的研究进展 [D]. 现代化工, 2016, 36(2): 17-21, 23.
- [20] 吴先路. 含硫离子液体吸附剂的制备及高选择性捕集二氧化硫研究 [D]. 南昌: 江西师范大学, 2020.
- [21] 曹领帝, 曾少娟, 张香平, 等. 离子液体吸收分离硫化氢进展 [J]. 化工学报, 2015, 66(S1): 1-9.
- [22] Akhmetshina A I, Petukhov A N, Gumerova O R, *et al.* Solubility of H₂S and CO₂ in imidazolium-based ionic liquids with bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate anion [J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2019, 130: 173-182.
- [23] Bedia J, Ruiz E, Riva J, *et al.* Optimized ionic liquids for toluene absorption [J]. AIChE Journal, 2013, 59(5): 1648-1656.
- [24] 李长浩, 巫先坤, 王志祥, 等. 咪唑类离子液体吸收低压苯蒸汽的热力学研究 [J]. 南京大学学报: 自然科学, 2015, 51(4): 700-706.
- [25] 张文林, 闫佳伟, 孙腾飞, 等. 基于 COSMO-SAC 模型的分子筛选方法用于咪唑类离子液体吸收甲苯蒸气 [J]. 化工学报, 2018, 69(5): 1829-1839.
- [26] Wang Wenlong, Ma Xiaoling, Sue Grimes, *et al.* Study on the absorbability, regeneration characteristics and thermal stability of ionic liquids for VOCs removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 328: 353-359.
- [27] Setyawan A, Indarto, Deendarlianto. Experimental investigations of the circumferential liquid film distribution of air-water annular two-phase flow in a horizontal pipe [J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2017, 85: 95-118.
- [28] Li Rui, Xu Jun, Wang Lianjun, *et al.* Reduction of VOC emissions by a membrane-based gas absorption process [J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(8): 1096-1102.
- [29] 张乐, 肖潇, 晏波, 等. 水溶性离子液体对甲苯的吸收效果及影响因素 [J]. 环境工程学报, 2017, 11(3): 1683-1690.
- [30] Vuong M D, Couvert A, Couriol C, *et al.* Determination of the Henry's Cc VOCs in solvents [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 50(2-3): 426-430.
- [31] Darracq G, Couvert A, Couriol C, *et al.* Removal of hydrophobic volatile organic compounds in an integrated process coupling absorption and biodegradation—selection of an organic liquid phase [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2012, 223(8): 4969-4997. ■

(上接第 182 页)

- [14] Zhang J, Cui H, Wang B, *et al.* Fly ash ecospheres supported visible-light-driven BiVO₄ photocatalyst: Synthesis, characterization and photocatalytic application [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 223: 737-746.
- [15] Gu W H, Teng F, Liu Z L, *et al.* Synthesis and photocatalytic properties of Bi₂SiO₅ and Bi₁₂SiO₂₀ [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 2018, 353: 395-400.
- [16] Zhao H, Liu X, Dong Y, *et al.* Fabrication of a Z-scheme {001}/ {110} facet heterojunction in BiOCl to promote spatial charge separation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 28: 31532-31541.
- [17] Qiu H, Hu J, Zhang R, *et al.* The photocatalytic degradation of diesel by solar light-driven floating BiOCl/EP composites [J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 583: 123996.
- [18] Zhao H, Liu X, Dong Y, *et al.* A novel visible-light-driven ternary Ag@Ag₂O/BiOCl Z-scheme photocatalyst with enhanced removal efficiency of RhB [J]. New Journal of Chemistry, 2019, 35: 13929-13937.
- [19] Rojas S, Horcajada P. Metal-organic frameworks for the removal of emerging organic contaminants in water [J]. Chem Rev, 2020, 16: 8378-8415.
- [20] Bai Y, Shi X, Wang P, *et al.* BiOBr_xI_{1-x}/BiOBr heterostructure engineering for efficient molecular oxygen activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 34-42. ■