

咪唑类离子液体对苯系挥发性有机物 脱除性能的研究

郑秋丽^{1,2}, 赵志军², 李 鸿², 罗明生^{1,2*}

(1.北京工业大学环境与生命学部,北京 100124;

2.北京石油化工学院新材料与化学工程学院,北京 102617)

摘要:为研究咪唑类离子液体吸收甲苯的性能,考察了甲苯体积分数、吸收温度、N₂ 进气速度和离子液体流量等对吸收甲苯性能的影响,并评价了离子液体的再生性能。结果表明,[Emim][Tf₂N]、[Bmim][Tf₂N]和[Omim][Tf₂N]这 3 种离子液体对甲苯的吸收率均在 90% 以上,且阳离子碳链越长,对甲苯的吸收率越高,3 种离子液体对甲苯的吸收率大小为:[Omim][Tf₂N]>[Bmim][Tf₂N]>[Emim][Tf₂N]。甲苯体积分数为 3 113 μL/L、N₂ 进气速度为 50 mL/min、离子液体流量为 15 mL/min 和吸收温度为 20℃ 的条件下,离子液体对甲苯的吸收率最高。离子液体在 140℃、5 066 Pa 下干燥再生 5 次后性能基本稳定。

关键词:甲苯;离子液体;吸收;绿色溶剂;挥发性有机物

中图分类号:X701

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)02-0183-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.02.037

Study on performance of imidazolium-based ionic liquids in removing aromatic volatile organic compounds

ZHENG Qiu-li^{1,2}, ZHAO Zhi-jun², LI Hong², LUO Ming-sheng^{1,2*}

(1.Faculty of Environment and Life, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2.College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology,
Beijing 102617, China)

Abstract:To study the absorption properties of imidazolium-based ionic liquids (ILs) to toluene, the influences of toluene concentration, absorption temperature, the feeding rate of N₂ and the flow rate of ILs on the absorption of toluene by the ILs are systematically investigated. The regeneration of ILs is also evaluated. It is shown that the absorption rates of toluene by [Emim][Tf₂N], [Bmim][Tf₂N] and [Omim][Tf₂N] all exceed 90%. The longer the cationic carbon chain of ILs, the higher the absorption to toluene. The highest absorption rate of toluene is obtained under the conditions that toluene concentration is 3 113 μL·L⁻¹, the feeding rate of N₂ is 50 mL·min⁻¹, the flow rate of ILs is 15 mL·min⁻¹ and absorption temperature is at 20℃. It is also found that the properties of ILs remain stable after they has been regenerated for 5 times at 140℃ and 5 066 Pa.

Key words:toluene; ionic liquid; absorption; green solvent; volatile organic compounds

我国挥发性有机污染物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 的排放量目前仍处于高位,工业活动产生的 VOCs 不断上升,大部分地区 PM_{2.5} 的问题依然突出,臭氧污染呈现不断加重的趋势^[1],对环境和人体健康产生了巨大危害。据调查,2018 年我国工业源 VOCs 排放量为 12 698 kt。VOCs 是 PM_{2.5} 和 O₃ 等二次污染物形成的主要前体物^[2],其处理方法包括传统法和新技术,传统法有吸收法^[3-4]、吸附法^[5]、冷凝法^[6]和膜分离法^[7]等;新技术有低温等离子体法^[8]、光催化氧化法^[9]和生物处理技术^[10]等。在传统的 VOCs 治理方法中,吸收法操作简单、工艺成熟、应用范围广泛。

吸收法是利用有机物的“相似相溶”原理,将废气中 VOCs 通过吸收塔等装置转移到液体中,从而达到净化废气的目的。因此,影响吸收效果的主要因素为吸收剂和吸收装置的选择。吸收装置有吸收塔、喷淋塔和板式塔等。吸收剂一般是对 VOCs 溶解度大、挥发性低、选择性高、无毒、无二次污染的溶剂。吸收 VOCs 的传统溶剂有植物油^[11]、硅油^[12]、聚乙二醇(PEG)^[13-14]等。这些传统的溶剂沸点高、容易造成二次污染、可回收性差。因此,选择挥发性低、热稳定性好和可回收性好的吸收剂是脱除 VOCs 的关键。

离子液体 (Ionic Liquids, 简称 ILs) 是由有机阳

收稿日期:2021-02-28;修回日期:2021-12-05

作者简介:郑秋丽(1995-),女,硕士研究生,研究方向为水污染控制工程,564252608@qq.com;罗明生(1963),男,博士,教授,研究方向为清洁能源及环境催化,通讯联系人,luoms9297@163.com。

离子和无机或有机阴离子组成的低温熔融盐(小于 100℃),也称为室温熔融盐^[15],是一种新型绿色溶剂,具有蒸汽压低、热稳定性高、液态温度宽和可通过调节阴阳离子的组成改变性质、设计成特定材料等优点。离子液体阳离子可以分为咪唑盐类、吡啶盐类、季铵盐类和季磷盐类;研究较多的阴离子为 BF_4^- 、 PF_6^- 、 Tf_2N^- 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 等。在众多种类的离子液体中,咪唑类离子液体除具备普通离子液体的理化特性外,还具有更强的极性、更宽的液态温度范围和更强的稳定性,因此咪唑类离子液体在气体吸收分离方面的研究更为广泛^[16],如利用此类离子液体捕获 CO_2 ^[17-18]、 SO_2 ^[19-20]、 H_2S ^[21-22] 等有害气体。

Bedia 等^[23]从动力学和热力学两方面考虑,通过 COSMO-RS 模型分析筛选出以 Tf_2N^- 为阴离子的离子液体对甲苯有较高的吸收能力。李长浩等^[24]通过实验研究表明,苯蒸汽在离子液体中的溶解度由阴离子决定,以 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 为佳,同时,延长咪唑阳离子侧链长度可以增加苯的溶解度,提高苯吸收率。张文林等^[25]通过选用不同阴离子的离子液体吸收甲苯蒸汽,其实验结果表明,以 Tf_2N^- 为阴离子的离子液体对甲苯的吸收效果最好,阳离子碳链最短的离子液体吸收率也在 70% 以上。王文龙等^[26]以 Tf_2N^- 为阴离子的离子液体 $[\text{Bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 作为吸收剂静态吸收甲苯实验,当甲苯体积分数为 300 $\mu\text{L}/\text{L}$ 、流速为 50 mL/min 、吸收温度 20℃ 时,常压条件下甲苯吸收率可达到 94%。

笔者以 Tf_2N^- 为阴离子的疏水离子液体(1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺盐($[\text{Emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$)、1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺盐($[\text{Bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$)和 1-辛基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺盐($[\text{Omim}][\text{Tf}_2\text{N}]$))为吸收剂吸收典型 VOCs 代表物甲苯,考察甲苯体积分数、 N_2 进气速度、离子液体流量和吸收温度等因素对吸收甲苯性能的影响,同时评价离子液体脱除甲苯后的再生性能。

1 材料与试剂

1.1 材料与试剂

甲苯,分析纯,北京化工厂生产;疏水离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺盐($[\text{Emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$)、1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺盐($[\text{Bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$)和 1-辛基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺盐($[\text{Omim}][\text{Tf}_2\text{N}]$)

($[\text{Tf}_2\text{N}]^-$),纯度均为 99%,上海成捷化学有限公司生产,分子结构如图 1 所示; N_2 ,北京氮普北分气体工业有限公司生产。所有溶剂在实验前未进行进一步纯化,直接使用。

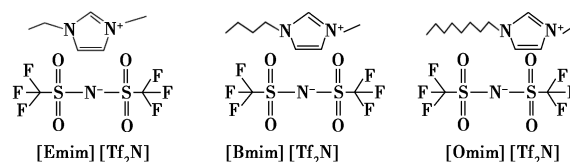


图 1 离子液体结构图

1.2 仪器

实验仪器如表 1 所示。

表 1 实验仪器

仪器名称	仪器型号	生产厂家
吸收装置	QX-II 性	海安华茂科研仪器有限公司
气相色谱	GC-6890n	美国安捷伦技术有限公司
低温恒温槽	DC-1006	南京宁凯仪器有限公司
低温恒温槽	DC-1010	易德诚天地(北京)科技有限公司
平流泵	2PB-3020 II	北京星达科技发展有限公司

1.3 实验装置

采用自行设计的吸收装置,如图 2 所示。吸收塔是内径 30 mm、高度为 120 cm 的不锈钢填充柱,采用 4 mm×4 mm×0.6 mm 的 θ -环填料填充。实验配置模拟甲苯废气,在鼓泡罐中装有一定量的甲苯液体,通过恒温浴槽控制温度,使甲苯气化生成一定浓度的甲苯蒸汽。 N_2 为气路载气,载气流进鼓泡罐,经过气体分布器形成均匀气泡,与甲苯蒸汽混合形成模拟甲苯废气,通过质量流量计控制气体流速。甲苯吸收前后的浓度通过气相色谱分析(色谱柱选用 TM-5(15 m×250 mm×0.25 μm))。吸收后的离子液体通过真空干燥再生回收。

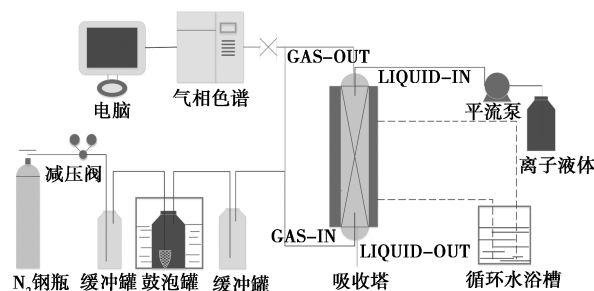


图 2 实验装置图

2 实验方法

采用单因素法并通过气相色谱检测吸收前甲苯

浓度,考察甲苯体积分数(3 113、5 740 $\mu\text{L/L}$)、吸收温度(20、30、40、50、60 $^{\circ}\text{C}$)、 N_2 进气速度(50、100、200、300 mL/min)、离子液体流量(5、10、15、20、25、30 mL/min)对甲苯吸收率的影响。其中,甲苯吸收率的计算式为:

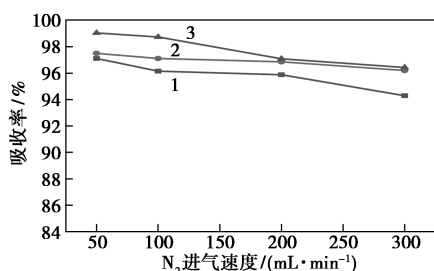
$$\eta = [(C_{\text{IN}} - C_{\text{OUT}}) / C_{\text{IN}}] \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_{IN} 为吸收塔进口甲苯浓度; C_{OUT} 为吸收塔出口甲苯浓度。

3 结果与分析

3.1 N_2 进气速度对甲苯脱除性能的影响

在甲苯体积分数为3 113 $\mu\text{L/L}$ 、吸收剂流量为15 mL/min 、吸收温度为20 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,考察不同 N_2 进气速度下3种离子液体[Emim][Tf₂N]、[Bmim][Tf₂N]和[Omim][Tf₂N]脱除甲苯的性能,结果如图3所示。由图3中可以看出,随着 N_2 进气速度的增大,3种离子液体对甲苯的吸收率均降低。当 N_2 进气速度为50 mL/min 时,[Emim][Tf₂N]、[Bmim][Tf₂N]、[Omim][Tf₂N]的吸收率最高,分别为97.11%、97.50%和99.05%;随着 N_2 进气速度增大到300 mL/min 时,吸收率分别降为94.29%、96.20%和96.43%。在相同实验条件下3种吸收剂对甲苯的吸收率大小依次是:[Omim][Tf₂N]>[Bmim][Tf₂N]>[Emim][Tf₂N]。 N_2 进气速度为50 mL/min 时,甲苯吸收率基本达到最高,但因流速较低吸收剂达到饱和的时间比100 mL/min 条件下长,达到吸收平衡时所用吸收剂量比100 mL/min 大,因此,综合考虑选100 mL/min 为最佳 N_2 进气速度。



1—[Emim][Tf₂N];2—[Bmim][Tf₂N];3—[Omim][Tf₂N]

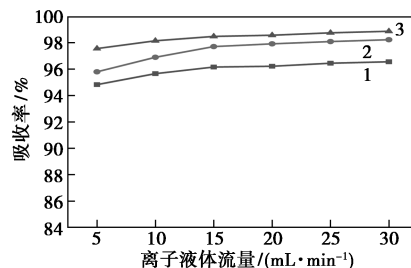
图3 N_2 进气速度对甲苯吸收率的影响

随着进气速度的增大,气相层的湍流程度加大,阻力变小,传质速率增大,有利于离子液体吸收甲苯。但是随着进气速度的进一步增大,吸收塔中甲苯与离子液体的接触时间变短^[27],溶解于离子液体中的甲苯所受的吹脱力越大,甲苯脱离离子液体的

趋势也随之变大,不利于甲苯的吸收,这与Li和张乐等^[28-29]的报道相似。在实验条件下,甲苯在离子液体中的停留时间对吸收的影响大于传质系数增加对吸收的影响。

3.2 离子液体流量对甲苯脱除性能的影响

在甲苯体积分数为3 113 $\mu\text{L/L}$ 、 N_2 进气速度为100 mL/min 、吸收温度为20 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,考察了不同离子液体流量下[Emim][Tf₂N]、[Bmim][Tf₂N]和[Omim][Tf₂N]脱除甲苯的性能,结果如图4所示。由图4中可以看出,随着离子液体流量的增大,3种离子液体对甲苯的吸收率均先增加再逐渐平缓,流量从5 mL/min 增加至15 mL/min 时,[Emim][Tf₂N]、[Bmim][Tf₂N]、[Omim][Tf₂N]对甲苯吸收率增加了0.92%~1.33%;而流量从15 mL/min 增加至30 mL/min 时,甲苯吸收率基本稳定,仅增加了0.39%~0.62%。离子液体流量为15 mL/min 时,甲苯吸收率达到稳定,此时甲苯吸收率达到最高且相同时间内离子液体用量最少,因此,最优离子液体流量为15 mL/min 。



1—[Emim][Tf₂N];2—[Bmim][Tf₂N];3—[Omim][Tf₂N]

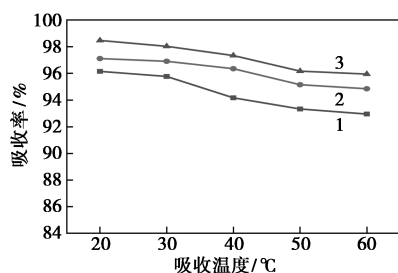
图4 离子液体流量对甲苯吸收率的影响

根据双膜理论,随着离子液体流量的增加,液相浓度梯度增大,气液两相传质推动力增大,有利于甲苯的吸收,但是随着离子液体流量的继续增大,气液两相达到平衡,吸收率基本平稳。

3.3 吸收温度对甲苯脱除性能的影响

在甲苯体积分数为3 113 $\mu\text{L/L}$ 、 N_2 进气速度为100 mL/min 、离子液体流量为15 mL/min 的条件下,考察了不同吸收温度下[Emim][Tf₂N]、[Bmim][Tf₂N]和[Omim][Tf₂N]脱除甲苯的性能,结果如图5所示。由图5中可以看出,随着吸收温度的升高,3种离子液体对甲苯的吸收率均下降。吸收温度从20 $^{\circ}\text{C}$ 升高到60 $^{\circ}\text{C}$ 时,[Omim][Tf₂N]对甲苯的吸收率从98.47%下降到95.59%, [Bmim][Tf₂N]对甲苯的吸收率从97.11%下降至94.85%, [Emim][Tf₂N]对甲苯的吸收率从96.16%下降至

92.95%。因此,最优吸收温度为 20℃,此时甲苯吸收率最高且相同时间内能耗最低。



1—[Emim][Tf₂N];2—[Bmim][Tf₂N];3—[Omim][Tf₂N]

图 5 吸收温度对甲苯吸收率的影响

随着温度升高,甲苯在离子液体中的亨利常数增大,降低了甲苯在离子液体中的溶解度,甲苯的吸收率下降,这与 Vuong M D 等^[30]的结论相似。

3.4 甲苯体积分数对脱除性能的影响

在 N₂ 进气速度为 100 mL/min、吸收剂流量为 15 mL/min、吸收温度为 20℃的条件下,考察不同甲苯体积分数下 [Omim][Tf₂N] 脱除甲苯的性能,结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出,随着甲苯体积分数的增大,离子液体对甲苯吸收率降低。甲苯进气体积分数为 3 113 μL/L 时,[Omim][Tf₂N] 的吸收率为 98.74%;甲苯进气体积分数为 5 740 μL/L 时,吸收率为 98.41%。

表 2 甲苯进气浓度对吸收率的影响

甲苯体积分数/(μL·L ⁻¹)	3113	5740
吸收率/%	98.74	98.41

随着甲苯体积分数的增大,气相中浓度梯度增大,气液两相的浓度差变大,增加了传质推动力,有利于甲苯的吸收^[31]。但是随着甲苯体积分数的增大,气相中甲苯蒸汽压变大,为达到平衡状态,液相中的甲苯浓度增大,缩短了吸收饱和时间。而且,随着气相中甲苯蒸汽压变大,气相中的传质阻力变大,传质速率变小,不利于甲苯的吸收^[29],在实验条件内,甲苯体积分数是影响甲苯吸收的主要因素。

3.5 离子液体结构对甲苯脱除性能的影响

在甲苯体积分数为 3 113 μL/L、N₂ 进气速度为 100 mL/min、离子液体流量为 15 mL/min、吸收温度为 20℃的条件下,考察不同阳离子的离子液体吸收甲苯的性能,结果如表 3 所示。由表 3 中可以看出,阴离子相同的 3 种离子液体对甲苯的吸收率均在 90%以上,在相同实验条件下离子液体对甲苯的吸收率大小为:[Omim][Tf₂N]>[Bmim][Tf₂N]>

[Emim][Tf₂N],随着阳离子烷基链长度的增加,离子液体对甲苯的吸收率也增加。该结论与张文林等^[28]的研究结果类似。

表 3 离子液体结构对甲苯吸收率的影响

离子液体	[EMIM][Tf ₂ N]	[BMIM][Tf ₂ N]	[OMIM][Tf ₂ N]
吸收率/%	95.64	97.03	98.27

3.6 离子液体再生性能评价

对吸收后的 [Omim][Tf₂N] 在 140℃、5 066 Pa 干燥 5 h,解吸后进行吸收甲苯实验,5 次吸收/解吸实验结果如表 4 所示。由表 4 中可以看出,随着离子液体再生次数的增加,甲苯吸收率略有下降,但仍在 97%以上,说明 [Omim][Tf₂N] 热稳定性好,可再生重复利用。

表 4 离子液体再生次数对甲苯吸收率的影响

再生次数/次	1	2	3	4	5
吸收率/%	98.74	98.47	98.3	98.11	97.93

4 结论

研究了 3 种咪唑类离子液体 ([Omim][Tf₂N]、[Bmim][Tf₂N]、[Emim][Tf₂N]) 吸收甲苯的性能,考察了甲苯体积分数、N₂ 进气速度、离子液体流量和吸收温度等因素对离子液体吸收甲苯性能的影响。结果表明,在甲苯体积分数为 3 113 μL/L、N₂ 进气速度为 100 mL/min、离子液体流量为 15 mL/min、吸收温度为 20℃条件下,[Omim][Tf₂N] 对甲苯的吸收率较好,(实验最佳值 98.32%)。5 次 [Omim][Tf₂N] 再生实验表明其有良好的再生性能。综上所述,[Omim][Tf₂N] 作为甲苯的优良溶剂有望在将来工业应用。

参考文献

- [1] 栾志强,王喜芹,李京芬.2019 年 VOCs 减排控制行业发展评述及展望[J].中国环保产业,2020,(2):26-28.
- [2] Zhang Chenglong, Wu Jin, Wang Ruixue, et al. Study of the toluene absorption capacity and mechanism of ionic liquids using COSMO-RS prediction and experimental verification[J]. Green Energy & Environment, 2021, 6(3): 339-349.
- [3] Yu Gangqiang, Dai Chengna, Gao Hui, et al. Capturing condensable gases with ionic liquids[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(36): 12202-12214.
- [4] 田洁,刘宝友.VOCs 治理技术分析及其研究进展[J].现代化工,2020,40(4):30-35.

- [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. ■
- [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. ■

(上接第182页)