

BiOCl/TiO₂/蒙脱石复合材料对模拟刚果红废水的光催化降解研究

田金旺¹, 庾必阳^{1,2}, 王建丽³, 唐云¹, 聂光华¹, 杨勇¹, 邓政斌¹

1. 贵州大学 矿业学院, 贵州 贵阳 550025;
2. 喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合工程实验室, 贵州 贵阳 550025;
3. 湖南工业大学 材料与先进制造学院, 湖南 株洲 412007

中图分类号: TD985; TB333; X52 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)04-0068-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.04.008

摘要 为了解决 TiO₂ 易团聚、带隙宽的问题, 提高其对刚果红 (CR) 的光催化降解率, 采用水解法和溶胶-凝胶法制备出 BiOCl/TiO₂/蒙脱石复合材料 (BCTM), 以刚果红染料为目标降解物, 进行了光催化试验, 研究了溶胶 pH、蒙脱石悬浮液质量浓度、焙烧温度、焙烧时间和 Bi/Ti 摩尔比对复合材料光催化活性的影响, 并利用 X 射线衍射仪 (XRD) 和紫外可见漫反射仪 (UV-Vis DRS) 对其进行了表征。结果表明, 在溶胶 pH 为 4、蒙脱石悬浮液质量浓度为 1%、焙烧温度为 600 °C、焙烧时间为 2 h、Bi/Ti 摩尔比为 20% 的条件下, 制备的 BiOCl/TiO₂/蒙脱石复合材料具有较高的光催化活性, 刚果红的去除率达到了 94.04%。复合材料 TiO₂ 以锐钛矿晶相形式存在。添加蒙脱石和 BiOCl 都会抑制 TiO₂ 晶体的生长。BiOCl/TiO₂ 之间形成异质结使得禁带宽度从 2.89 eV 降低至 2.61 eV, 增强了复合材料对光的吸收能力。

关键词 TiO₂; BiOCl; 蒙脱石; 光催化降解; 刚果红

引言

近几十年来, 随着纺织工业的快速发展, 染料废水的排放量逐渐增加, 约占全国废水排放的 11%^[1]。刚果红是阴离子双偶氮键染料, 其毒性高, 难以自降解, 在水中能消耗溶解氧, 杀死水生生物, 并危及人类健康^[2-3]。为了处理染料废水, 人们采用絮凝^[4]、吸附^[5]等方法将有机染料聚集起来再过滤去除, 这些方法虽然操作简单, 但只能对废水中的污染物进行异相转移, 无法彻底降解污染物, 易造成二次污染^[6]。光催化氧化是一项新兴的技术, 借助光催化剂将太阳能有效地转化为化学能, 进而使水中的污染物降解为 CO₂ 和

H₂O 等小分子物质^[7]。TiO₂ 是传统的光催化剂之一, 其无毒、光催化活性较好且稳定性良好, 但是易团聚^[8]、禁带宽度较宽 (约为 3.2 eV)^[9]、仅对紫外光响应等缺陷限制了其在处理染料废水领域的应用。

为了减缓 TiO₂ 颗粒间的团聚, 提高其可回收性, 可将其固定在无机载体上来解决该问题^[10]。蒙脱石是吸附性和沉降性良好的硅酸盐矿物^[11], 一些研究表明, 将 TiO₂ 负载于蒙脱石上可以促进复合材料对光子的吸收^[12]。Li 等^[13] 制备了 TiO₂/TiO₂/蒙脱石混合物和 TiO₂/蒙脱石复合材料, 比较了其对亚甲基蓝染料的降解效果, 结果表明, 蒙脱石的引入对 TiO₂ 的相变和晶粒长大有明显的抑制作用, 降低了 TiO₂ 颗粒的团

收稿日期: 2022-05-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51464007); 贵州省科技计划项目 ([2020]1Z045); 贵州省科技支撑计划 ([2021]482)

作者简介: 田金旺 (1997—), 男, 湖南吉首人, 硕士研究生, 主要从事矿物材料研究工作, E-mail: 1203728756@qq.com。

通信作者: 庾必阳 (1979—), 男, 贵州贵阳人, 博士, 教授, 主要从事难选矿石分选、矿物材料、固废处理与烧结球团研究工作, E-mail: bytuo@gzu.edu.cn。

聚,在700℃高温下,TiO₂/蒙脱石复合材料仍有较好的光催化活性。Liang等^[14]以蒙脱石为载体制备了TiO₂/蒙脱石复合材料,结果发现蒙脱石能降低TiO₂颗粒的团聚,提高TiO₂对光的吸收能力。

TiO₂除了易团聚外,还具有带隙宽的缺点,表明TiO₂只能在紫外光照射下被激发。为了解决这一问题,人们研究出了多种有效的方法,如掺杂^[15]、敏化^[16]和复合改性^[17]等。BiOCl是一种具有层状结构和独特能带结构的铋系半导体材料,在光催化降解染料废水中得到广泛关注^[18]。BiOCl的带隙约为3.4 eV,与TiO₂同属于宽带隙半导体材料。有研究表明,BiOCl与TiO₂复合改性可改变能带结构,进而提高光催化活性^[19]。

本文采用水解法和溶胶-凝胶法合成BiOCl/TiO₂/蒙脱石复合材料,以刚果红染料为目标降解物,在氙灯照射下,研究了溶胶pH、蒙脱石悬浮液质量浓度、焙烧温度、焙烧时间和Bi/Ti摩尔比对复合材料光催化活性的影响,找出了最佳的制备条件,并利用XRD和UV-Vis DRS对其进行了分析,为TiO₂的复合改性提供了理论支持和试验依据。

1 试验方法

1.1 试验试剂和仪器

试剂:蒙脱石原土,购于中国内蒙古赤峰市恒润工贸有限公司;钛酸四丁酯(分析纯);五水合硝酸铋(分析纯);无水乙醇(分析纯);冰醋酸(分析纯);刚果红(分析纯)等。

仪器:德国Bruker D8 Advance X射线衍射仪;岛津UV-3600紫外-可见漫反射光谱仪;TU-1901紫外-可见分光光度计;GXZ300氙灯等。

1.2 BiOCl/TiO₂/蒙脱石复合材料的制备

1.2.1 蒙脱石的钠化提纯

将20 g蒙脱石溶于500 mL去离子水中得到蒙脱石悬浮液,静置24 h,然后将2.5 g六偏磷酸钠加入到蒙脱石悬浮液中,搅拌2 h,静置2 h,经离心(4 000 r/min,10 min)后取上清液置于80℃烘干,并研磨至-74 μm,得到钠基蒙脱石^[20]。

1.2.2 BiOCl的制备

采用水解法制备BiOCl材料,具体的制备步骤如下:将5.82 g Bi(NO₃)₃·5H₂O溶于20 mL 2 mol/L

HNO₃溶液中(记为溶液A),接着称取等量的KCl溶于40 mL去离子水中(记为溶液B),然后将溶液A缓慢滴加到溶液B中,搅拌2 h,陈化2 h,将底部沉淀物过滤并用去离子水洗涤3次,最后在80℃下烘干备用。

1.2.3 BiOCl/TiO₂/蒙脱石复合材料的制备

采用溶胶-凝胶法制备复合材料,具体的制备步骤如下:取10 mL无水乙醇与5 mL冰醋酸充分混合,接着将13.6 mL钛酸四丁酯滴加到上述混合溶液,搅拌30 min形成溶液A,然后取一定量钠基蒙脱石分散于50 mL去离子水中得到蒙脱石悬浮液B,再按Bi/Ti摩尔比取一定量BiOCl加入到蒙脱石悬浮液中,再将溶液A缓慢滴加到悬浮液B中,室温下搅拌3 h,老化24 h。将老化后的凝胶于80℃烘干,研磨至-74 μm,然后在600℃下焙烧2 h,得到BiOCl/TiO₂/蒙脱石复合材料。采用上述相同的制备方法,在不添加BiOCl的条件下制得的材料为TiO₂/蒙脱石复合材料(TM)。

将Bi/Ti摩尔比为10%、15%、20%、25%和30%依次记为BCTM-10、BCTM-15、BCTM-20、BCTM-25、BCTM-30。

1.3 光催化试验

将50 mg复合材料投加到装有100 mL 50 mg/L CR溶液的光催化反应容器中得到反应悬浮液,避光吸附30 min,然后在氙灯下照射下,每隔20 min取溶液离心(10 000 r/min,5 min),取上清液在刚果红最大吸收波长处(自然条件下λ为498 nm)测量溶液的吸光度。根据公式(1)计算CR的去除率。

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:η为CR溶液的去除率,%;A₀和C₀分别为CR溶液的初始吸光度和初始浓度,abs,mg/L;t为处理时间,从-30 min开始到120 min结束,min;A_t和C_t分别为CR溶液经过一定时间光照后的吸光度和浓度,abs,mg/L。当t=0时,计算得到的η为复合材料对CR的暗反应吸附率,%。

2 结果与讨论

2.1 BiOCl/TiO₂/蒙脱石复合材料制备条件对去除刚果红的影响

2.1.1 溶胶pH对去除刚果红的影响

固定钛酸四丁酯用量为13.6 mL、蒙脱石悬浮液

质量浓度为 2%、Bi/Ti 摩尔比为 15%、焙烧温度为 600 °C、焙烧时间为 2 h, 改变 BiOCl/TiO₂/蒙脱石混合溶胶的 pH, 所制备的复合材料用于光催化降解刚果红废水, 得到图 1 所示结果。由图 1 可知, pH 为 2、4、6、8 时, 刚果红的总去除率分别为 62.62%、68.80%、53.00% 和 60.93%, 暗反应吸附率分别为 12.41%、16.39%、19.57% 和 35.48%, 表明酸性条件下有利于提高光降解性能, 而碱性条件下有利于提高吸附性能。Yang 等^[21] 采用水热法合成了 BiOCl 光催化材料, 并在紫外光照射下降解亚甲基蓝, 结果表明, 随着溶胶 pH 的提高, BiOCl 的结晶度逐渐降低, 形成大量的晶格缺陷, 提高了吸附效率, 但是也形成了载流子复合位点, 阻碍光生载流子的分离。因此, 在本研究中溶胶 pH 选择 4 更合适。

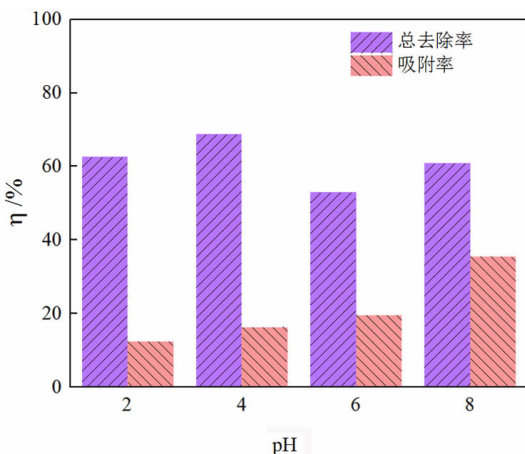


图 1 溶胶 pH 对去除刚果红的影响

Fig. 1 Effect of sol pH on the removal of Congo Red

2.1.2 蒙脱石悬浮液质量浓度对去除刚果红的影响

固定溶胶 pH 为 4, 保持钛酸四丁酯用量、Bi/Ti 摩尔比、焙烧温度和焙烧时间不变, 改变蒙脱石悬浮液质量浓度, 分别为 1%、2%、3% 和 4%, 研究蒙脱石悬浮液质量浓度对去除刚果红的影响, 结果见图 2。由图 2 可以看出, 低质量浓度下制得的复合材料不仅表现出更优异的光降解性能, 而且吸附性能也得到了显著提高。当蒙脱石悬浮液质量浓度为 1% 时, 复合材料对刚果红的光降解效果最佳, 即 87.29%, 但继续增大蒙脱石悬浮液的质量浓度时, 复合材料的光降解性能和吸附性能急剧降低, 当蒙脱石悬浮液质量浓度为 3% 时, 刚果红的去除率仅为 40.02%。这是因为高质量浓度下蒙脱石与钛酸四丁酯的结合更紧密, 难以提高蒙脱石的剥离程度, 阻碍了蒙脱石层间域阳离子的交换,

复合材料的比表面积减小。此外, 过量的蒙脱石覆盖在复合材料的表面, 使复合材料吸收光照的能力减弱, 降低光生电子传递速率和对光能的利用效率, 故复合材料的光催化活性大幅下降。因此, 蒙脱石悬浮液质量浓度选择 1% 更合适。

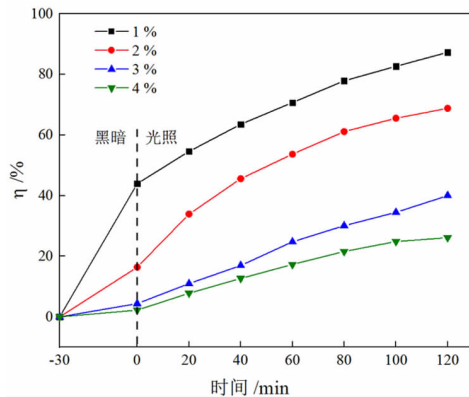


图 2 蒙脱石悬浮液质量浓度对去除刚果红的影响

Fig. 2 Effect of mass concentration of montmorillonite suspension on removal of Congo Red

2.1.3 焙烧温度对去除刚果红的影响

图 3 为焙烧温度对去除刚果红的影响。从图 3 可以看出, 400 °C 时刚果红的去除率为 63.40%, 500 °C 时刚果红的去除率为 78.24%, 当焙烧温度升高到 600 °C 时刚果红的去除率较高, 达到 87.29%, 表明 600 °C 下制备的复合材料具有较高的光催化活性。随着焙烧温度继续升高, BCTM-15 对刚果红的去除率开始降低, 700 °C 时为 71.81%, 这是因为在该温度下 BiOCl 经分解反应生成 Bi₂O₃, 光催化活性有所降低^[22], 从 87.29% 降至 71.81%。因此, 焙烧温度选择 600 °C 更合适。

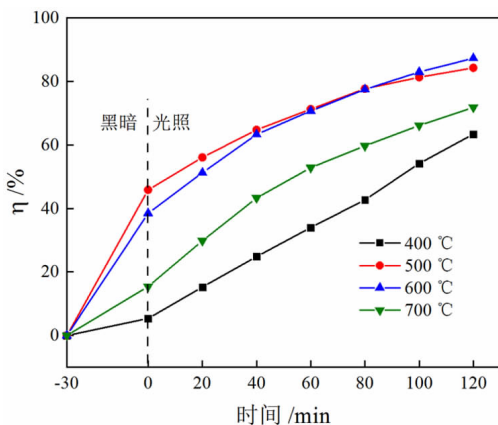


图 3 焙烧温度对去除刚果红的影响

Fig. 3 Effect of roasting temperature on removal of Congo Red

2.1.4 焙烧时间对去除刚果红的影响

图 4 为焙烧时间对去除刚果红的影响。从图 4 可以看出,焙烧时间为 2 h 时制备的 BCTM-15 对刚果红的去除率较高,达到 87.90%,随着焙烧时间继续增加,刚果红的去除率明显降低,当焙烧时间为 4 h 时,刚果红的去除率仅为 78.94%。其他焙烧时间下刚果红的去除率相差不大,在 1 h 时为 86.14%,在 3 h 时为 85.80%。这是因为焙烧时间为 2 h 时 TiO₂ 的晶型更加完善,有利于光催化降解的进行。焙烧时间较短, TiO₂ 晶型不完全,焙烧时间过长又会破坏复合材料的结晶度,促使颗粒团聚^[23]。因此,焙烧时间选择 2 h 较合适。

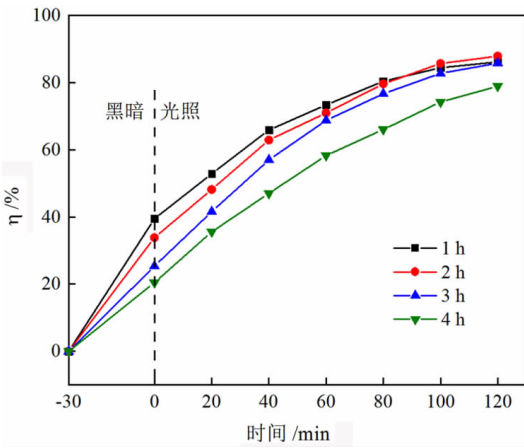


图 4 焙烧时间对去除刚果红的影响
Fig. 4 Effect of roasting time on removal of Congo Red

2.1.5 Bi/Ti 摩尔比对去除刚果红的影响

图 5 为 Bi/Ti 摩尔比对去除刚果红的影响,从图 5 中可以看出,BCTM-20 和 TM 在 30 min 内对刚果红的吸附率分别达到了 38.54% 和 19.84%。与 TM 相比较,添加 BiOCl 后,复合材料的吸附性能增强。这是因为 BiOCl 由纳米片组成,能为反应物提供更大的吸附空间。添加不同摩尔比的 BiOCl 后,复合材料的光催化降解性能发生明显的变化。经 30 min 暗吸附和 120 min 光反应后, TM 对刚果红的去除率为 47.44%,而添加 BiOCl 后,刚果红的去除率均能达到 80% 以上,其中,当 Bi/Ti 摩尔比为 20% 时所制备的复合材料表现出较高的光催化活性,刚果红的去除率达到了 94.04%。这是因为添加 BiOCl 不仅减小复合材料的禁带宽度,而且与 TiO₂ 形成异质结,为光生电子和空穴提供了单独的路径,从而导致复合材料光催化活性的增强^[24]。但是当 Bi/Ti 摩尔比过高时,刚果红的去

除率降低,表明 Bi/Ti 摩尔比对复合材料的催化性能影响较大。因此,Bi/Ti 摩尔比选择 20% 更合适。

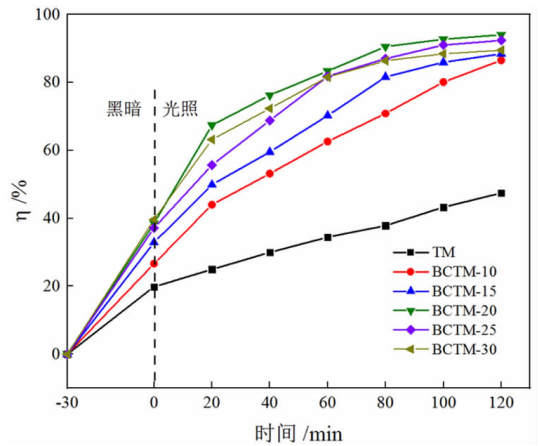


图 5 Bi/Ti 摩尔比对去除刚果红的影响
Fig. 5 Effect of Bi/Ti molar ratio on removal of Congo Red

2.2 BiOCl/TiO₂/蒙脱石复合材料的表征

2.2.1 XRD 分析

图 6 为蒙脱石钠化提纯前后的 XRD 图谱。由图 6 可知,蒙脱石的主要杂质成分是方石英,经钠化改性后,其层间距(d_{001})从 1.460 nm 减小到 1.204 nm,此外,改性后蒙脱石的衍射峰可对应于钠基蒙脱石标准卡片(JCPDS No. 29-1498)的衍射峰,表明蒙脱石经钠化改性处理后成功转变为钠基蒙脱石。

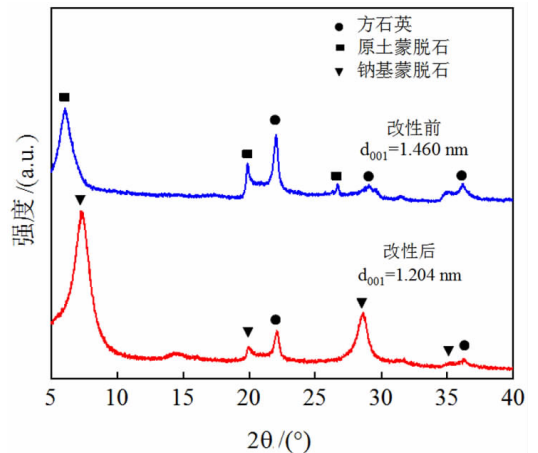


图 6 蒙脱石钠化改性前后 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns before and after montmorillonite sodium modification

图 7(a) 为 BiOCl、TiO₂、TM、BCTM-10、BCTM-

15、BCTM-20、BCTM-25、BCTM-30 的 XRD 图谱。从图 7(a) 中的 TM 线可以看出,在 $2\theta = 25.4^\circ$ 、 38.0° 、 48.3° 、 54.1° 、 55.2° 、 62.6° 、 62.9° 处有明显的衍射峰,属于锐钛矿相 TiO_2 的特征峰,说明蒙脱石表面负载的 TiO_2 以锐钛矿相形式存在。对比 $2\theta = 25.4^\circ$ 处的衍射峰可以发现,添加蒙脱石后 TiO_2 的 (101) 晶面对应的衍射峰强度显著降低,说明蒙脱石对 TiO_2 的结晶有一定的抑制作用^[25]。此外,属于蒙脱石的特征峰消失,说明焙烧结晶过程使得蒙脱石的层状结构造成一定程度的破坏。

为了探清 BiOCl 对复合材料结构的影响,将图 7(a) 中 $2\theta = 20^\circ \sim 40^\circ$ 之间进行放大处理,得到的结果如图 7(b) 所示。将 $2\theta = 25.1^\circ$ 、 25.9° 、 32.6° 和 33.5° 处的衍射峰进行比较发现,随着 BiOCl 添加量的增加, TiO_2 的 (101) 晶面对应的衍射峰强度逐渐减弱,并且缓慢向低角度移动。当 Bi/Ti 摩尔比为 20% 时, BiOCl 的 (101) 晶面对应的衍射峰显现,说明 Bi/Ti 摩尔比为 20% 时, BiOCl 和 TiO_2 的结合程度最好,继续添加 BiOCl 会抑制 TiO_2 晶体的生长,影响复合材料的光催化活性^[26]。

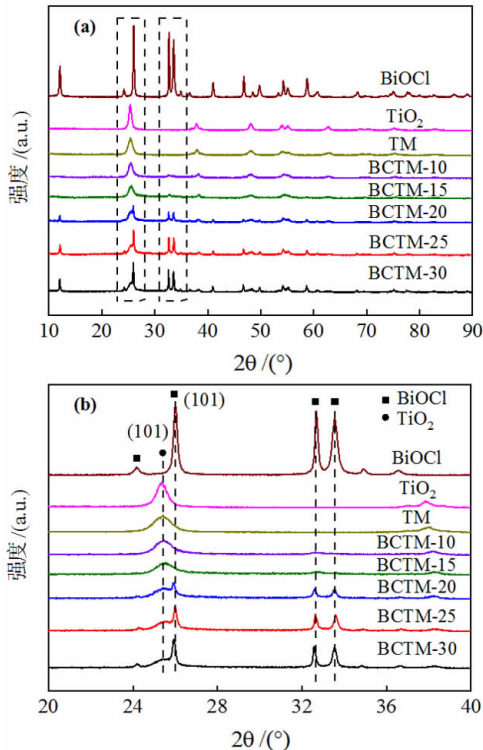


图 7 TiO_2 、 BiOCl 、TM、BCTM-10、BCTM-15、BCTM-20、BCTM-25 和 BCTM-30 的 XRD 图谱(a) 和局部放大图(b)
Fig. 7 XRD patterns (a) and partial enlarged drawing (b) of TiO_2 , BiOCl , TM, BCTM-10, BCTM-15, BCTM-20, BCTM-25 and BCTM-30

2.2.2 光学性质分析

为了考察复合材料光吸收特性对光降解性能的影响,通过紫外-可见漫反射仪对复合材料进行表征,得到的结果见图 8(a) 和 (b)。图 8(a) 为 BiOCl 、 TiO_2 、TM 和 BCTM-20 的 UV-Vis DRS 光谱图。图中 BiOCl 和 TiO_2 的吸收边分别在 364 nm 和 389 nm 处,均属于紫外光区域,说明 BiOCl 和 TiO_2 在紫外区域有较强的吸收能力。与 TiO_2 相比, TM 的吸收边界发生微弱的红移,从 389 nm 移至 394 nm,说明添加蒙脱石能提高材料对光的吸收能力。BCTM-20 的吸收边界较 TiO_2 和 TM 发生明显的红移,偏移至 417 nm,处于可见光区域 (>400 nm),说明添加 BiOCl 能拓宽复合材料的光响应范围,提高复合材料对可见光的吸收能力,有利于光生载流子的产生。

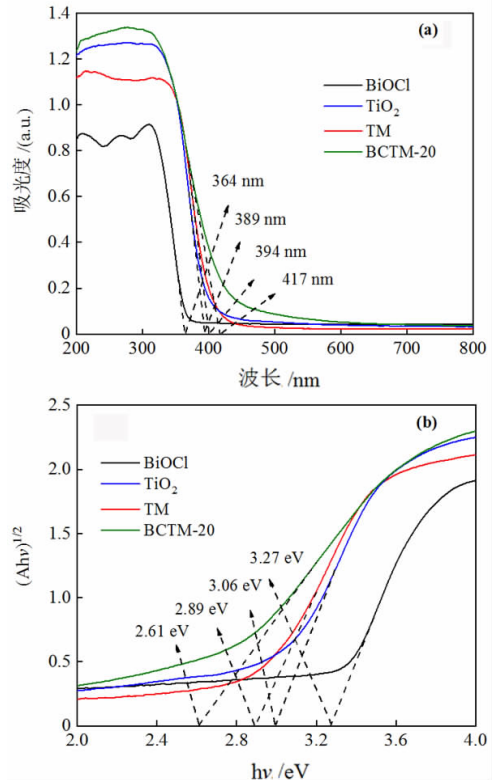


图 8 BiOCl 、 TiO_2 、TM、BCTM-20 的 UV-Vis DRS 光谱图 (a) 和带隙图 (b)

Fig. 8 UV-Vis DRS spectra (a) and band gap diagram (b) of BiOCl , TiO_2 , TM, and BCTM-20

BiOCl 、 TiO_2 、TM 和 BCTM-20 的禁带宽度可以通过公式(2)进行计算。

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

式中: α 为吸收系数; $h\nu$ 为结合能, eV; A 为吸光度, abs;

E_g 为禁带宽度, eV; n 与半导体类型有关, 此处 n 为 2。

将 $(\alpha hv)^{1/2}$ 与 hv 作图得到图 8(b), 由图 8(b) 可知, BiOCl、TiO₂、TM 和 BCTM-20 的禁带宽度分别为 3.27 eV、3.06 eV、2.89 eV 和 2.61 eV, TM 的禁带宽度较 TiO₂ 有较小降低, 表明添加蒙脱石能促进复合材料对光子的吸收, 这是因为复合材料的比表面积增加。与 BiOCl、TiO₂ 和 TM 相比, BCTM-20 显示出更强的光响应能力, 禁带宽度移至 2.61 eV。这是因为 BiOCl 和 TiO₂ 之间形成异质结, 在后续的焙烧结晶过程中, BiOCl 和 TiO₂ 之间相互取代 Bi(III) 和 Ti(IV) 元素, 形成杂质能级, 进而降低禁带宽度^[27]。

3 结论

(1) 以钠基蒙脱石为载体、钛酸四丁酯为钛源、Bi(NO₃)₃·5H₂O 为铋源, 通过水解法和溶胶-凝胶法制备出 BiOCl/TiO₂/蒙脱石复合材料, 结果表明, 在溶胶 pH 为 4、蒙脱石悬浮液质量浓度为 1%、焙烧温度为 600 °C、焙烧时间为 2 h、Bi/Ti 摩尔比为 20% 时得到的 BiOCl/TiO₂/蒙脱石复合材料具有较高的光催化活性, 经 30 min 暗吸附和 120 min 光照后对刚果红的去除率达到了 94.04%。

(2) 复合材料中 TiO₂ 以锐钛矿晶相形式存在。添加蒙脱石和 BiOCl 都会抑制 TiO₂ 晶体的生长。当 Bi/Ti 摩尔比为 20% 时, BiOCl 的 (101) 晶面对应的衍射峰出现, 此时 BiOCl 与 TiO₂ 的结合程度最好。

(3) BiOCl、TiO₂、TM 和 BCTM-20 的禁带宽度分别为 3.27 eV、3.06 eV、2.89 eV 和 2.61 eV。BiOCl 的添加使复合材料的吸收曲线发生明显红移, 其对光的吸收能力明显增强。

参考文献:

[1] 崔玉民, 殷榕灿. 染料废水处理方法研究进展[J]. 科技导报, 2021, 39(18): 79-87.
CUI Y M, YIN R C. The progress of treatment methods of dye wastewaters[J]. Science & Technology Review, 2021, 39(18): 79-87.

[2] 方涛, 徐霞, 邓丽娟, 等. 光电催化氧化法脱色处理刚果红染料废水[J]. 化工环保, 2014, 34(6): 515-519.
FANG T, XU X, DENG L J, et al. Decolorization of dye wastewater containing Congo Red by photoelectrocatalytic oxidation process[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2014, 34(6): 515-519.

[3] 孙剑辉, 王奎奎, 董淑英, 等. 负载型纳米复合半导体 WO₃-TiO₂/AC 光催化降解刚果红废水[J]. 环境工程学报, 2009, 3(1): 77-80.
SUN J H, WANG Y K, DONG S Y, et al. Photodegradation of Congo Red solution by supported nano-sized composite semiconductor WO₃-TiO₂/AC photocatalyst[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(1): 77-80.

[4] 许雯, 王宏飞, 陈舒展, 等. 结团絮凝工艺处理两种不同性质染料废水研究[J]. 应用化工, 2019, 48(10): 2289-2293.
XU W, WANG H F, CHEN S Z, et al. Treatment of two kinds of dye wastewater by using pellet coagulation process[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(10): 2289-2293.

[5] 刘承帅, 侯梅芳, 吴志峰, 等. 膨润土理化特性对染料废水脱色效果的影响[J]. 矿产保护与利用, 2004(3): 12-15.
LIU C S, HOU M F, WU Z F, et al. Effects of physicochemical properties of bentonite on its decolorization for dyeing wastewater[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2004(3): 12-15.

[6] 秦彬, 谷晋川, 殷萍, 等. 染料废水处理技术研究进展[J]. 化工环保, 2021, 41(1): 9-18.
QIN B, GU J C, YIN P, et al. Research progresses on dye wastewater treatment technology[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2021, 41(1): 9-18.

[7] 王雷阳, 菅傲群, 桑胜波, 等. Au/TiO₂ 薄膜的制备及等离子体光催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(4): 90-93.
WANG L Y, JIAN A Q, SANG S B, et al. Preparation and plasmonic photocatalytic property of Au/TiO₂ thin film[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(4): 90-93.

[8] 谢潇琪, 范鹏凯, 刘超. 蒙脱石基复合光催化材料处理有机废水研究进展[J]. 复旦学报(自然科学版), 2022, 61(2): 238-248.
XIE X Q, FAN P K, LIU C, et al. Research progress on montmorillonite-based composite photocatalysts[J]. Journal of Fudan University(Natural Science), 2022, 61(2): 238-248.

[9] 涂盛辉, 陈帆, 孙英豪, 等. C-TiO₂/CdS 复合纤维膜的制备及光催化产氢性能研究[J]. 化工新型材料, 2022, 50(1): 94-98.
TU S H, CHEN F, SUN Y H, et al. Preparation and photocatalytic hydrogen production of C-TiO₂/CdS composite fiber membrane[J]. New Chemical Materials, 2022, 50(1): 94-98.

[10] 程港莉, 胡佩伟, 张炎, 等. 黑色 TiO₂/高岭石光催化剂的制备及其降解动力学研究[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(3): 166-172.
CHENG G L, HU P W, ZHANG Y, et al. Study on preparation and photocatalytic degradation kinetics of black TiO₂/kaolinite composite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(3): 166-172.

[11] KHANIABADI Y O, BASIRI H, NOURMORADI H, et al. Adsorption of Congo red dye from aqueous solutions by montmorillonite as a low-cost adsorbent[J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2018, 16(1): 20160203.

[12] 付翔, 徐叶果, 刘方华, 等. TiO₂@蒙脱石复合凝胶制备及对染料废水的处理[J]. 非金属矿, 2020, 43(5): 87-90.
FU Y, XU Y G, LIU F H, et al. Preparation of TiO₂@montmorillonite composite gel and its treatment for dye wastewater[J]. Non-Metallic Mines, 2020, 43(5): 87-90.

[13] ZENG L, SUN H, PENG T, et al. Comparison of the phase transition and degradation of methylene blue of TiO₂, TiO₂/montmorillonite mixture and TiO₂/montmorillonite composite[J]. Frontiers in Chemistry, 2019, 7: 538.

[14] LIANG H, WANG Z, LIAO L, et al. High performance photocatalysts: montmorillonite supported-nano TiO₂ composites[J]. Optik, 2017, 136: 44-51.

[15] 张鹏会, 李艳春, 胡浩斌, 等. B、N 和 Ce 共掺杂 TiO₂ 光催化降解染料废水研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(3): 229-231.

- ZHANG P H, LI Y C, HU H B, et al. Photocatalytic degradation of dye wastewater by titania catalyst codoped with boron, nitrogen, and cerium[J]. *New Chemical Materials*, 2016, 44(3): 229–231.
- [16] 汤晓蕾,董延茂,袁妍,等. 染料敏化 TiO₂ 光催化剂的研究进展[J]. *工业水处理*, 2021, 41(10): 8–13.
- TANG X L, DONG Y M, YUAN Y, et al. Research development of dye-sensitized technology on TiO₂ photocatalyst[J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(10): 8–13.
- [17] 李翠霞,金海泽,杨志忠,等. 介孔 RGO/TiO₂ 复合光催化材料的制备及光催化性能[J]. *无机材料学报*, 2017, 32(4): 357–364.
- LI C X, JIN H Z, YANG Z Z, et al. Preparation and photocatalytic properties of mesoporous RGO/TiO₂ composites[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, 32(4): 357–364.
- [18] 何洪波,张梦凡,刘珍,等. F 掺杂制备具有高暴露(001)晶面的 BiOCl 纳米片及其光催化性能[J]. *无机化学学报*, 2020, 36(8): 1413–1420.
- HE H B, ZHANG M F, LIU Z, et al. Preparation by F doping and photocatalytic activities of BiOCl nanosheets with highly exposed (001) facets[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, 36(8): 1413–1420.
- [19] 王磊,王志军,王玉廷,等. BiOCl/TiO₂ 复合材料的可见光活性及机理研究[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(1): 222–228.
- WANG L, WANG Z J, WANG Y T, et al. Photocatalytic ability and mechanism of BiOCl/TiO₂ under visible light[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(1): 222–228.
- [20] 王立满,莫伟,马少健,等. 高纯钠基蒙脱石的剥离及其表征[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(4): 124–133.
- WANG L M, MO W, MA S J, et al. Delaminating and characterizing of high purity sodium montmorillonite[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(4): 124–133.
- [21] 杨一凡. BiOCl 的制备、改性及其光催化性能的研究[D]. 大连:大连海事大学, 2017.
- YANG Y F. Study on the preparation, modification and enhanced photocatalytic activities of BiOCl[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2017.
- [22] 刘晓宇. TiO₂/BiOCl 复合催化剂的制备及其光催化降解性能的研究[D]. 郑州:华北水利水电大学, 2016.
- LIU X Y. Preparation and photocatalytic activity of TiO₂/BiOCl nanocomposite[D]. Zhenzhou: North China University of Water Resources and Electric Power, 2016.
- [23] 樊启哲,余长林,周晚琴,等. 煅烧温度、时间和气氛对 BiOBr 结构和光催化性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2015, 36(5): 10–16.
- FAN Q Z, YU C L, ZHOU W Q, et al. Influence of calcination process on structure and photocatalytic performance of BiOBr[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2015, 36(5): 10–16.
- [24] 黄文鑫,郑建奎,李攀杰,等. BiOCl/TiO₂ 对四环素-铜复合物的光催化降解研究[J]. *南京师大学报(自然科学版)*, 2020, 43(4): 14–22.
- HUANG W X, JIA J K, LI P J, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline-copper complex by BiOCl/TiO₂[J]. *Journal of Nanjing Normal University(Natural Science Edition)*, 2020, 43(4): 14–22.
- [25] 古朝建,彭同江,孙红娟,等. TiO₂/蒙脱石纳米复合材料结构组装过程与表征[J]. *人工晶体学报*, 2012, 41(3): 771–778.
- GU C J, PENG T J, SUN H J, et al. Assembled structure and characterization of TiO₂/montmorillonite nano-composites[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2012, 41(3): 771–778.
- [26] SHINDE D S, BHANGE P D, JHA R K, et al. TiO₂ nanoparticles decorated on BiOCl flakes with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Chemistryselect*, 2020, 5(8): 2618–2626.
- [27] JIANG G H, WANG R J, WANG X H, et al. Novel highly active visible-light-induced photocatalysts based on BiOBr with Ti doping and Ag decorating[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(9): 4440–4444.