

膨润土负载红磷复合材料的吸附富集-定位光降解性能

朱恩权, 马玉花, 艾尼瓦·木尼热, 粟智

(新疆师范大学 化学化工学院, 乌鲁木齐 830054)

摘要: 为了提高红磷催化剂的光催化性能, 选择剥离膨润土(EB)为载体, 将水热处理后的红磷(HRP)负载在 EB 上, 制得 EB/HRP 复合光催化剂, 并通过不同手段对催化剂进行表征。选择罗丹明 B 为模型污染物, 考察了 EB/HRP 复合光催化剂的光降解性能。结果表明, 随着 EB 含量的增加, EB/HRP 复合光催化剂的光降解效率呈现先增加后减小的趋势, 当 EB 的质量分数为 9% 时, 复合光催化剂(EB₉/HRP)表现出最强的吸附性能和光降解性能, 其降解速率常数 k 值为 0.0641 min^{-1} , 是 HRP 的 2 倍。另外, 经过五次循环光降解实验, EB₉/HRP 仍具有较高的光催化活性(96.8%)。因此, EB₉/HRP 复合催化剂具有较好的光催化活性和稳定性, 有望成为一种降解污染物的高效而稳定的光催化剂。

关键词: 红磷; 膨润土; 吸附富集-定位光降解; 光催化剂

中图分类号: O643 文献标识码: A

Adsorption-enrichment and Localized-photodegradation of Bentonite-supported Red Phosphorus Composites

ZHU Enquan, MA Yuhua, AINIWA · Munire, SU Zhi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China)

Abstract: The hydrothermally treated red phosphorus (HRP) was dispersed on exfoliated bentonite (EB) supporter to prepare the EB/HRP photocatalyst for improving photocatalytic performance. The as-synthesized samples were characterized by different methods. Rhodamine B was selected as the model pollutant to evaluate the photodegradation property of EB/HRP. Results showed that the photodegradation efficiency of the EB/HRP photocatalyst composite increased with increased EB mass fraction, and decreased after reaching the highest value. When the mass fraction of EB was 9%, the EB₉/HRP photocatalyst composite exhibited the maximum adsorption performance and photodegradation activity. Its degradation rate constant k was 0.0641 min^{-1} , which was two times that of HRP. In addition, after five cycles of photodegradation experiments, EB₉/HRP still had high photocatalytic activity (96.8%). Therefore, the EB₉/HRP catalyst composite had good photocatalytic activity and stability, which can be an efficient

收稿日期: 2019-08-12; 收到修改稿日期: 2019-11-07

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金(2019D01B36, 2019D01A69); 自治区“百名青年博士引进计划”天池博士项目(BS2017002); 自治区高校科研计划项目(XJEDU2018Y030); 新疆维吾尔自治区“天山青年计划”优秀青年科技人才项目(2017Q027); 新疆师范大学博士科研启动项目(XJNUBS1907); 新疆师范大学“十三五”校级重点学科招标课题(17SDK0802); 国家自然科学基金(21862022)

Natural Science Foundation of Xinjiang Uygur Autonomous Region (2019D01B36, 2019D01A69); Dr. Tianchi of the “Hundred Young Doctors Introduction Program” of the Autonomous Region (BS2017002); Natural Science Youth Project in Universities and Colleges of the Autonomous Region (XJEDU2018Y030); Tianshan Youth Talents Plan Project of Xinjiang (2017Q027), Ph.D. Startup Fund of Xinjiang Normal University (XJNUB1907); “13th Five-Year” Plan for Key Discipline Bidding Project of Xinjiang Normal University (17SDK0802); National Natural Science Foundation of China (21862022)

作者简介: 朱恩权(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1427830223@qq.com

ZHU Enquan (1992-), male, Master candidate. E-mail: 1427830223@qq.com

通讯作者: 马玉花, 讲师. E-mail: 15199141253@163.com; 粟智, 教授. E-mail: suzhixj@sina.com

MA Yuhua, lecturer. E-mail: 15199141253@163.com; SU Zhi, professor. E-mail: suzhixj@sina.com

and stable photocatalyst for the degradation of pollutants.

Key words: red phosphorus; bentonite; adsorption enrichment-localized photodegradation; photocatalyst

半导体辅助光降解有机污染物是一种经济、环保的环境污染治理方案,受到了广泛关注。近年来,研究发现硒、硫、红磷(RP)等单质半导体材料的带隙窄、可见光响应强,在光催化领域有着极大的应用潜力。其中,RP在可见光照射下不仅可以分解水,还能降解污染物,并且在地壳中储存丰富,因此是一种很有前景的元素半导体光催化剂^[1-4]。RP的禁带宽度约为 1.7 eV,吸收带边位置达到 680 nm,是一种典型的对可见光响应的 P 型半导体材料^[1],被列为收集太阳能用于环境净化和制备清洁能源最有前景的光催化剂之一。此外,通过控制 RP 晶体的形貌^[5-7]和晶面^[8],或者与其它材料复合,可以进一步提高 RP 的光催化活性。其中,已报道的与 RP 成功复合的材料有 CdS^[9]、MoS₂^[10-11]、YPO₄^[2]、TiO₂^[12]、C₃N₄^[3,13-14]、黑磷^[4]以及石墨烯^[15]、还原氧化石墨烯^[11]等。然而,上述材料或较难制备或制备成本高,复合催化剂难以进行大规模生产。因此,寻找一种低成本、易获得,并能进一步增强 RP 光催化性能的材料具有十分重要的意义。

膨润土具有成本低、易获得、环境友好等优点,是各种光催化剂的理想负载材料。膨润土是蒙脱石的工业名称,是一种黏土岩,由 2:1 的堆叠层组成,两层四面体片夹着八面体片,具有膨胀现象^[16]。在硅氧四面体中 Al³⁺对 Si⁴⁺的同晶取代和铝氧八面体中 Al³⁺对 Mg²⁺或 Zn²⁺的同晶取代导致网状黏土表面产生负电荷^[17]。与其它黏土相比,膨润土具有优异的吸附能力,在其层间、外部表面和边缘具有丰富的吸附/交换活性位点^[18]。因此,膨润土是去除染料的最有效吸附剂^[19]。许多研究还表明,膨润土是合成具有较高光催化活性的复合光催化剂的良好载体,例如 TiO₂/膨润土^[20-21]、ZnO/膨润土^[22]、Bi₂O₃/膨润土^[23]、g-C₃N₄/Ag₃PO₄/膨润土^[24]、BiVO₄/膨润土^[25]和 Ni₂O₃/膨润土^[26]等。由于光催化剂在膨润土基体上均匀分散,产生了明显的反应活性位点,这些复合光催化剂对有机污染物表现出很强的降解能力。此外,所有膨润土合成的复合材料都具有更大的比表面积和更高的吸附性能,使得复合催化剂比纯相具有更高的光催化性能,并且催化剂在黏土上充分分散,减少了降解有机污染物所需的光催化剂质量。

本工作将水热处理后的 RP(HRP)组装到剥离膨润土纳米膜上,制备了剥离膨润土/红磷(EB/HRP)纳米复合材料,并将其应用于光降解有机染料。对

合成的 EB/HRP 复合材料的成分、电化学性质等进行了表征。通过对罗丹明 B(RhB)进行吸附和光降解实验,评价 EB/HRP 复合材料的吸附富集-定位光降解性能以及剥离膨润土含量对复合材料的影响,并提出了 EB/HRP 复合材料光降解有机污染物的可能机理。

1 实验方法

1.1 膨润土负载红磷复合光催化剂的制备

水热法处理 RP: 准确称取 0.6 g 的商业红磷(CRP)分散于 20 mL 蒸馏水中后置于反应釜中,在 200 °C 恒温箱中水热处理 12 h,结束后离心、洗涤、干燥(80 °C, 4 h),即可获得水热处理后的 RP,标记为 HRP。

剥离膨润土的制备: 称取 4 g 膨润土分散于 70 mL 去离子水中,磁力搅拌 1.5 h,静置过夜。将下层大颗粒物质去掉,上层凝胶状物质离心,去离子水洗涤数次后在 80 °C 干燥。加入一定量 0.5 mol/L 稀硝酸,搅拌过夜,离心除去上层液体,并用去离子水洗涤数次,在 80 °C 的恒温箱中干燥过夜,获得剥离膨润土备用,并标记为 EB。

EB/HRP 复合光催化剂的制备: 按照 EB 质量分数为(3%, 5%, 7%, 9%, 11%)与 HRP 进行充分混合,随后将混合溶液置于 50 mL 反应釜于 150 °C 下水热处理 4 h,将所得沉淀物离心、洗涤、干燥(80 °C, 4 h)得到催化剂,分别标记为 EB₃/HRP, EB₅/HRP, EB₇/HRP, EB₉/HRP, EB₁₁/HRP。

1.2 EB/HRP 复合光催化剂的性能表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance)分析催化剂的物相组成;采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR27)分析样品中的官能团;采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, JSM-7610F)表征样品的形貌;采用比表面分析仪(BET, Autosorb-IQ2-MP)测试样品的比表面积和孔径;利用电化学工作站(CHI660E)测试催化剂的电化学性质,工作电极为制备的催化剂,对电极为 Pt 电极,参比电极为 Ag/AgCl 电极,电解液为 0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液。

1.3 EB/HRP 复合催化剂的光催化性能测试

以 RhB 和对硝基苯酚(4-NP)为目标污染物,以 300 W 氙灯光源为模拟光源,考察 EB/HRP 的光降解能力。具体过程如下:取 5 mg 的 EB/HRP 复合光催化剂放入 10 mg/L、20 mL RhB 溶液中,暗环境下

磁力搅拌 30 min, 达到吸附-脱附平衡; 然后在光照条件下继续搅拌, 每间隔 10 min 取 3 mL 上清液进行过滤(0.45 μm 滤膜)。上清液置于比色皿中, 用紫外-可见分光光度计在 RhB 和 4-NP 最大吸收波长 554 和 318 nm 处测定其吸光度。

根据公式(1)计算降解率:

$$\text{降解率} = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 为 RhB(或 4-NP)的原始浓度, C_t 为光照不同时间 RhB(或 4-NP)剩余的浓度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 及红外光谱分析

对 EB、HRP 和 EB-HRP 复合材料进行 XRD 分析, 结果如图 1(a)所示。其中, EB 出现很多膨润土的特征衍射峰, 典型的特征峰出现在 $2\theta=27.1^\circ$ 位置处。HRP 在 $2\theta=15.6^\circ$ 处的峰与非晶态红磷(102)晶面对应, 与文献报道一致^[1]。从图 1 可以看出, 复合催化剂 EB₉/HRP 的 XRD 图谱上同时出现了上述红磷和膨润土的特征衍射峰, 证明实验已经将 RP 负载在膨润土上。

图 1(b)给出了 EB、HRP 和 EB₉/HRP 的 FT-IR 图谱。对于 EB, 3435 cm^{-1} 左右的宽带吸收对应羟基中 O-H 键的拉伸振动; 1640 cm^{-1} 处的吸收峰对应吸附

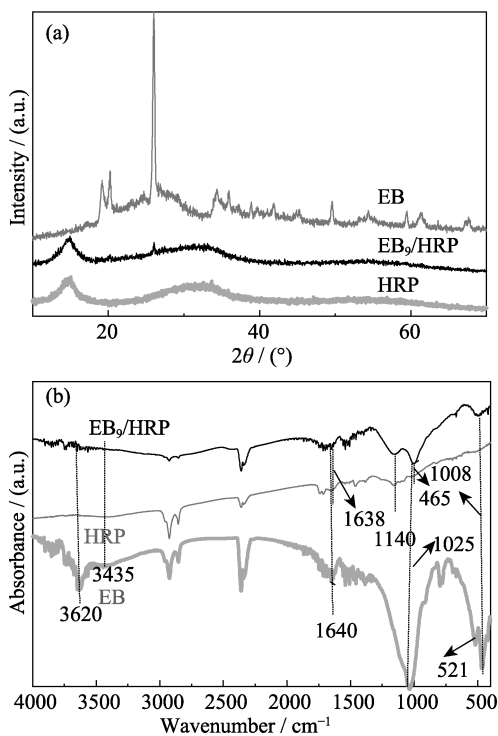


图 1 EB、HRP 和 EB₉/HRP 的 XRD 图谱(a)和 FT-IR 图谱(b)
Fig. 1 XRD patterns (a) and FT-IR spectra (b) of EB, HRP and EB₉/HRP

H₂O 的 H-O-H 键的弯曲振动; 3620 cm^{-1} 处的吸收峰对应 Al-O-H 拉伸振动; 1025 cm^{-1} 处的强吸收与 Si-O-Si 键的拉伸振动有关, 这是蒙脱土的特征吸收峰; 465 和 521 cm^{-1} 处的吸收峰对应 Si-O-Si 键和 Al-O-Si 键的弯曲振动^[27]。而对于纯 HRP, 1008 cm^{-1} 处的吸收峰对应 P-P-O 键震动吸收; 1140 cm^{-1} 处出现了 P-O 键吸收峰; 1638 cm^{-1} 处的弱峰对应于 P=O 键, 与文献报道 RP 特征吸收峰一致^[28]。EB 和 HRP 的特征吸收峰在 EB₉/HRP 的红外谱图中均能观察到, 说明 EB 与 HRP 已充分复合, 这与 XRD 分析结果一致。

2.2 SEM 及 BET 分析

图 2 是 HRP(a,b)和 EB₉/HRP(c,d)的 SEM 照片, 从图中可以看出, CRP 经 200 °C 水热处理后, 颗粒粒径较小, 表面有蜂窝状的空隙, 有利于与染料充分接触。与 EB 土复合后可以看到 HRP 附着在 EB 表面, 形成三维的立体结构, 与未复合前的紧密结构相比, 比表面积增加了, 同时暴露出更多的反应活性位点, 这将大大增强其催化活性。催化剂的 BET 分析结果表明, HRP 的比表面积为 12.9 m^2/g , 孔径为 37.0 nm; 负载 EB 的催化剂 EB₉/HRP 的比表面积为 13.9 m^2/g , 孔径为 44.2 nm。结果显示, HRP 固载于 EB 后, 其孔径和比表面积均增大, 有利于污染物的吸附富集。

2.3 光催化性能分析

图 3(a)反映了 HRP 和 EB/HRP 光催化剂对 RhB 的光降解情况, 黑暗条件下磁力搅拌 30 min 左右可以达到吸附-脱附平衡, 约 40% 的 RhB 被 EB₉/HRP 吸附, 而纯 HRP 对 RhB 的吸附量仅为 20%, 表明剥离膨润土具有较高的吸附能力, 能富集污染物。随着光照时间的延长, RhB 的浓度逐渐降低, 该结果表明, 所制备的 HRP 和所有 EB/HRP 复合材料均表

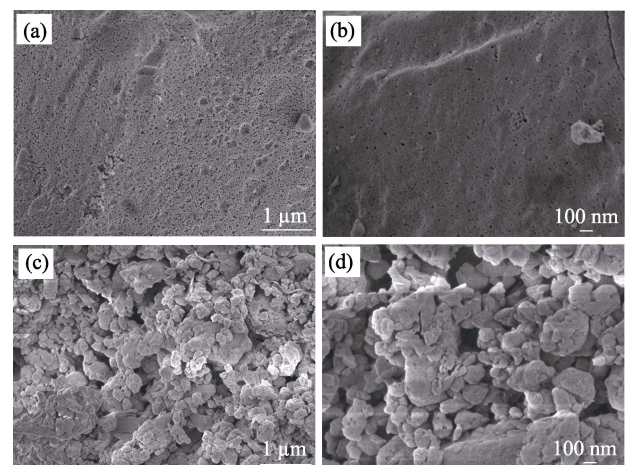


图 2 HRP(a,b)和 EB₉/HRP(c,d)的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of (a, b) HRP and (c, d) EB₉/HRP

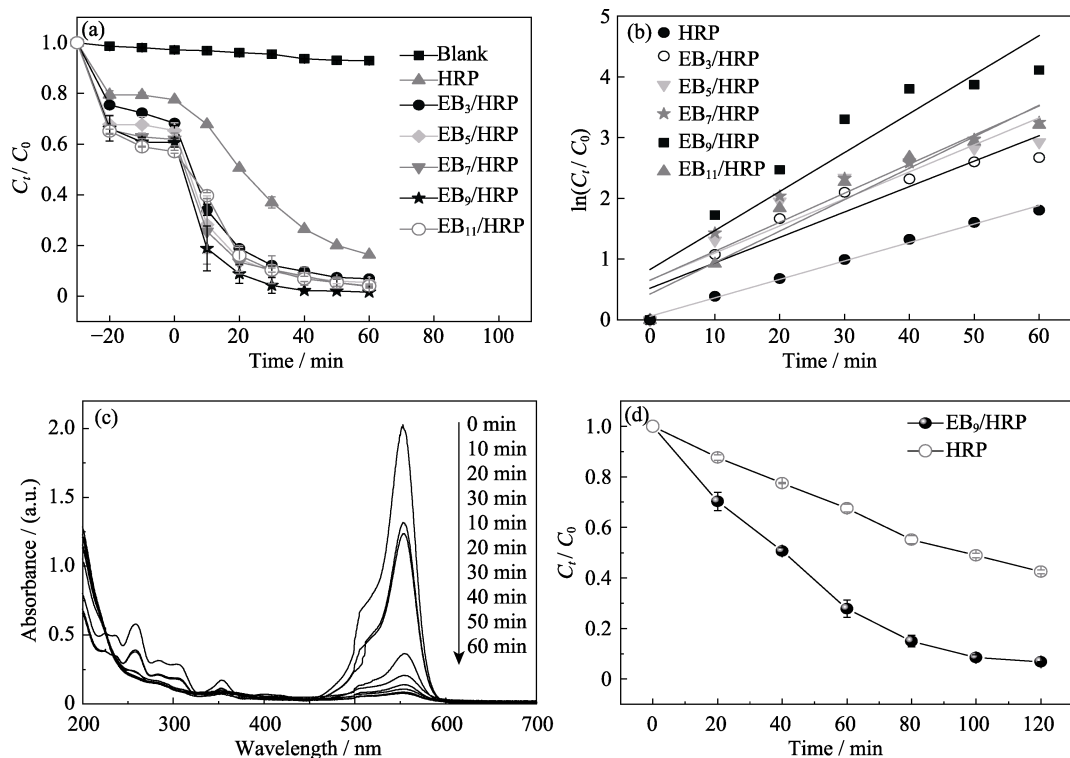


图 3 HRP 和 EB/HRP 光催化剂对 RhB 的降解曲线(a)和反应动力学曲线(b); RhB 在催化剂 EB₉/HRP 作用下的紫外-可见光谱变化图(c); HRP 和 EB₉/HRP 光催化剂对 4-NP 的降解曲线(d)

Fig. 3 (a) Photocatalytic degradation of RhB by HRP and EB/HRP; (b) Reaction kinetics of RhB by HRP and EB/HRP; (c) UV-visible spectral changes of RhB over the EB₉/HRP; (d) Photocatalytic degradation of p-nitrophenol by HRP and EB₉/HRP

现出可见光响应的催化活性。HRP 光降解 RhB 60 min, 其降解率仅达到 80% 左右, 而 EB/HRP 对 RhB 降解 60 min 后, 其降解率均超过 90%, 降解率由大到小排序为: EB₉/HRP > EB₁₁/HRP > EB₇/HRP > EB₅/HRP > EB₃/HRP。EB/HRP 复合材料光催化活性的增强可归功于催化剂的高吸附活性和大的光生载流子迁移率。实验证明, EB₉/HRP 的催化性能最好, 即 EB 的最佳负载量确定为 9%。

图 3(b) 为 HRP 和 EB/HRP 光降解 RhB 的动力学曲线, 符合一级动力学模型, 公式如下:

$$\ln(C_t/C_0) = -kt \quad (2)$$

其中, k 为速率常数。由图可以得到 EB₃/HRP、EB₅/HRP、EB₇/HRP、EB₉/HRP 和 EB₁₁/HRP 的速率常数分别为 0.0418、0.0444、0.0478、0.0641 和 0.0517 min⁻¹, 均大于 HRP 的速率常数 (0.0303 min⁻¹)。该结果表明 EB/HRP 复合材料在可见光区域对 RhB 降解能力比 HRP 的强, 其中 EB₉/HRP 展现出最高的光催化活性。

结合图 3(a, b) 可知, 与 HRP 相比, EB₉/HRP 复合材料的吸附容量不是最高的, 但其反应速率常数却是最大的, 达到 0.0641 min⁻¹, 约为 HRP 反应速率常数的 2 倍。从这些数据来看, EB/HRP 复合材料的高降解活性主要来自于复合材料, 具有紧密接触的界面, 这种界面作用使光生电子-空穴对快速分

离并传递到催化剂表面, 从而增强其光催化活性。

为了说明在光催化降解过程中 RhB 实现了染料的无机矿化, 实验测试了催化剂 EB₉/HRP 光降解 RhB 的紫外-可见吸收全谱。如图 3(c) 所示, RhB 染料的最大吸收波长在 554 nm (λ_{\max}) 处, 随着光照时间的延长, RhB 的 λ_{\max} 发生了偏移、吸光度减弱且未产生新的吸收峰, 这表明在降解过程中分别发生了发色团的裂解和 N-去乙基化反应。除了对染料污染物存在光降解行为外, 催化剂对非染料污染物也存在很强的降解能力, 图 3(d) 为催化剂 HRP 和 EB₉/HRP 降解 4-NP 的曲线图, 从图中可以看出纯 HRP 对 4-NP 有光降解能力, 而与膨润土复合后光降解能力增强。由此可见, 所制备的复合催化剂不仅对染料污染物分子存在很强的光降解能力, 而且对非染料污染物也具有较强的光降解效果。

2.4 催化剂机理分析

膨润土是一种绝缘材料, 不能被可见光激发, 因而本身不具有光催化活性, 催化剂性能的提高源于 EB 对 HRP 的活化作用: 首先, 适量 EB 的添加改进了 EB₉/HRP 光催化剂对 RhB 分子的吸附性能, 增加了复合催化剂的表面吸附, 为光催化反应提供了更多的表面活性中心; 其次, EB 的静电相互作用可以促进电子和空穴的分离, 从而抑制电荷复合。

为了分析光催化性能提高的机理, 利用电化学工作站分析了 HRP 和 EB₉/HRP 的光致 $i-t$ 曲线和电化学阻抗谱(EIS)。通过瞬态光电流测量, 揭示了光生电荷载流子在样品中的传输特性。图 4(a)显示了纯 HRP 和 EB₉/HRP 的瞬态光电流变化。纯 HRP 薄膜光电极的感光电流密度约为 $0.75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。与 EB 复合后, HRP 的光响应得到明显改善, 光电流密度显著提高, 复合材料 EB₉/HRP 的光电流密度达到 $1.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 是纯 HRP 的 2.0 倍, 说明负载 EB 后催化剂的光生电子与空穴分离效率提高。

分别用 HRP 和 EB₉/HRP 制备光电极, 并在光照条件下以光电极为工作电极测试其电化学阻抗, 考察 HRP 和 EB₉/HRP 催化剂的界面特性, 如电荷转移的电阻大小和光生电子-空穴对的复合率。图 4(b)给出了 HRP 和 EB₉/HRP 的 EIS 能斯特图谱, 与纯 HRP 相比, EB₉/HRP 的 EIS 图谱表现出更小的圆弧半径, 表明光生电子-空穴对可以更好地分离, 并在可见光照射下界面电荷转移更快。通常来说, 在 EIS 图中存在较小的圆弧半径, 表明电子转移电阻较小、光生电子-空穴对的有效分离和光电极表面上界面电荷转移更快。以上结果表明, 以 EB 为负载剂, 可以促进界面电荷的迁移和抑制光生电荷的复合, 有利于光催化。

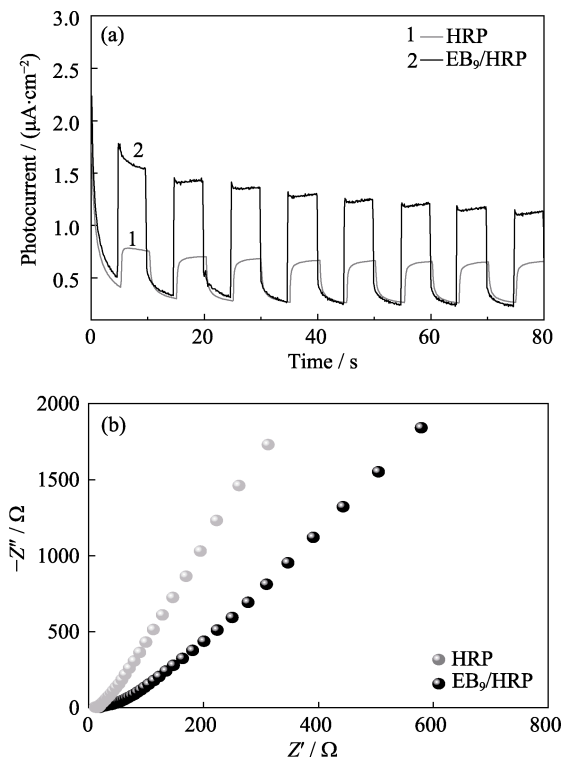
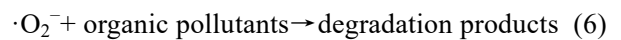
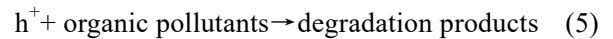
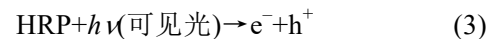


图4 HRP 和 EB₉/HRP 的瞬态光电流曲线(a)和电化学阻抗图(b)

Fig. 4 (a) Photocurrent responses and (b) electrochemical impedance spectra of HRP and EB₉/HRP

为检测 EB₉/HRP 样品在光催化反应中的活性成分进行了自由基捕获实验, 实验中以苯醌(BQ)、叔丁醇(TBA)和三乙醇胺(TEOA)分别为超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和光生空穴(h^+)的捕获剂。从图 5(a)中可以看出, 加入苯醌后, EB₉/HRP 对 RhB 的降解率从 98.4%降低到 32.7%, 而加入空穴捕获剂三乙醇胺后, 对 RhB 的降解率直接降低到 6.6%, 说明在降解 RhB 实验过程中, h^+ 是最主要的活性物种, 而 $\cdot\text{O}_2^-$ 也是一种重要的中间活性物种, 加入叔丁醇后降解率也有一定程度下降, 说明 $\cdot\text{OH}$ 也是一种中间活性物种。EB₉/HRP 光降解 RhB 的机理如下:



稳定性是评价催化剂的重要指标之一, 为确定制备的光催化剂的稳定性, 取性能最好的 EB₉/HRP 催化剂进行循环降解实验。如图 5(b)所示, 循环五次后, 催化剂对 RhB 的降解率仍然高达 96.8%, 证明 EB₉/HRP 稳定性很好, 是一种有实用前景的光催化剂。

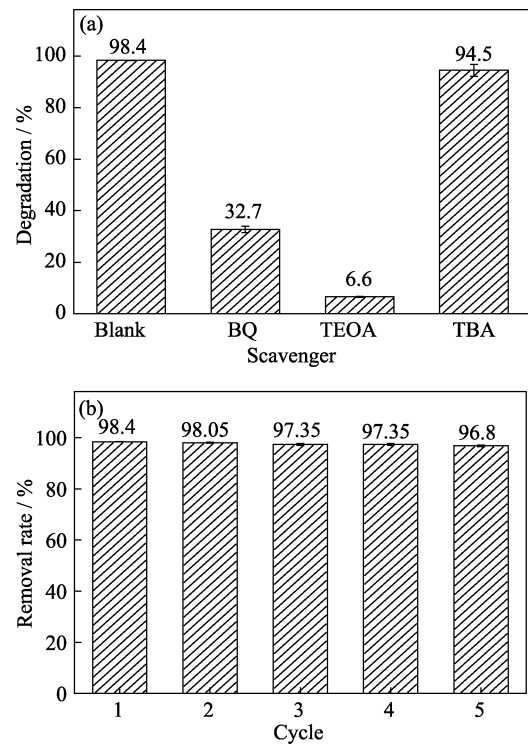


图5 (a)不同捕获剂对 EB₉/HRP 降解 RhB 的影响和(b)EB₉/HRP 催化剂的循环实验图

Fig. 5 (a) Effect of different radical scavengers on the degradation efficiency of RhB for EB₉/HRP, and (b) cycling photo-catalytic activity of EB₉/HRP

BQ: Benzoquinone; TBA: Tert-butyl alcohol; TEOA: Triethanolamine

3 结论

通过简单水热法合成了 EB/HRP 复合光催化剂。该复合催化剂结构均匀, 具有更多的活性中心、低的电阻以及更高的电荷转移能力。通过考察 EB/HRP 复合光催化剂的吸附富集-定位光降解有机污染物的能力, 发现该催化剂在可见光下对有机污染物的吸附富集能力(吸附率达 40%)和光催化活性(降解速率为 0.0641 min^{-1})远高于 HRP(吸附率达 20%, 降解速率为 0.0418 min^{-1})。该结果表明, 将 HRP 负载在没有光响应能力的 EB 上显著增强了 HRP 的光催化性能, 为红磷光催化剂的改性提供了一种新方法, 同时也为黏土作为催化剂载体的研究提供了理论基础。

参考文献:

- [1] WANG F, NG W K H, YU J C, *et al.* Red phosphorus: an elemental photocatalyst for hydrogen formation from water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **111**: 409–414.
- [2] WANG F, LI C, LI Y, *et al.* Hierarchical P/YPO₄ microsphere for photocatalytic hydrogen production from water under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **119–120**: 267–272.
- [3] YUAN Y P, CAO S W, LIAO Y S, *et al.* Red phosphorus/g-C₃N₄ heterojunction with enhanced photocatalytic activities for solar fuels production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **140–141**: 164–168.
- [4] SHEN Z, SUN S, WANG W, *et al.* A black-red phosphorus heterostructure for efficient visible-light-driven photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3(7)**: 3285–3288.
- [5] QI L, DONG K, ZENG T, *et al.* Three-dimensional red phosphorus: a promising photocatalyst with excellent adsorption and reduction performance. *Catalysis Today*, 2018, **314**: 42–51.
- [6] REN Z, LI D, XUE Q, *et al.* Facile fabrication nano-sized red phosphorus with enhanced photocatalytic activity by hydrothermal and ultrasonic method. *Catalysis Today*, 2020, **340(15)**: 115–120.
- [7] ANSARI S A, ANSARI M S, CHO M H. Metal free earth abundant elemental red phosphorus: a new class of visible light photocatalyst and photoelectrode materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18(5)**: 3921–3928.
- [8] SUN Y, REN Z, LIU Y, *et al.* Facile synthesis of ultrathin red phosphorus nanosheets with excellent photocatalytic performances. *Materials Letters*, 2019, **236**: 542–546.
- [9] SHI Z, DONG X, DANG H. Facile fabrication of novel red phosphorus-CdS composite photocatalysts for H₂ evolution under visible light irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, **41(14)**: 5908–5915.
- [10] BAI X, WAN J, JIA J, *et al.* Simultaneous photocatalytic removal of Cr(VI) and RhB over 2D MoS₂/red phosphorus heterostructure under visible light irradiation. *Materials Letters*, 2018, **222**: 187–191.
- [11] BAI X, DU Y, HU X, *et al.* Synergy removal of Cr(VI) and organic pollutants over RP-MoS₂/rGO photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **239**: 204–213.
- [12] WANG J, ZHANG D, DENG J, *et al.* Fabrication of phosphorus nanostructures/TiO₂ composite photocatalyst with enhancing photodegradation and hydrogen production from water under visible light. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, **516**: 215–223.
- [13] WANG W, LI G, AN T, *et al.* Photocatalytic hydrogen evolution and bacterial inactivation utilizing sonochemical-synthesized g-C₃N₄/red phosphorus hybrid nanosheets as a wide-spectral-responsive photocatalyst: the role of type I band alignment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **238**: 126–135.
- [14] FU J, XU Q, LOW J, *et al.* Ultrathin 2D/2D WO₃/g-C₃N₄ step-scheme H₂-production photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **243**: 556–565.
- [15] CHAN D K L, YU J C, LI Y, *et al.* A metal-free composite photocatalyst of graphene quantum dots deposited on red phosphorus. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2017, **60**: 91–97.
- [16] ZHU R, CHEN Q, ZHU R, *et al.* Sequestration of heavy metal cations on montmorillonite by thermal treatment. *Applied Clay Science*, 2015, **107**: 90–97.
- [17] RAMAKRISHNA KONDURU R, VIRARAGHAVAN T. Dye removal using low cost adsorbents. *Water Science and Technology*, 1997, **36(2/3)**: 189–196.
- [18] EREN E, AFSIN B. An investigation of Cu(II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: a combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **151(2/3)**: 682–691.
- [19] ÖZCAN A S, ERDEM B, ÖZCAN A. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, **266(1/2/3)**: 73–81.
- [20] PERNYESZI T M, DÉKÁNY I. Photocatalytic degradation of hydrocarbons by bentonite and TiO₂ in aqueous suspensions containing surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, **230(1/2/3)**: 191–199.
- [21] MISHRA A, MEHTA A, KAINTH S, *et al.* Effect of different plasmonic metals on photocatalytic degradation of volatile organic compounds (VOCs) by bentonite/M-TiO₂ nanocomposites under UV/visible light. *Applied Clay Science*, 2018, **153**: 144–153.
- [22] MESHARAM S, LIMAYE R, GHODKE S, *et al.* Continuous flow photocatalytic reactor using ZnO-bentonite nanocomposite for degradation of phenol. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **172(2/3)**: 1008–1015.
- [23] PATIL S P, BETHI B, SONAWANE G H, *et al.* Efficient adsorption and photocatalytic degradation of Rhodamine B dye over Bi₂O₃-bentonite nanocomposites: a kinetic study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, **34**: 356–363.
- [24] MA J, HUANG D, ZHANG W, *et al.* Nanocomposite of exfoliated bentonite/g-C₃N₄/Ag₃PO₄ for enhanced visible-light photocatalytic decomposition of Rhodamine B. *Chemosphere*, 2016, **162**: 269–276.
- [25] QU J G, LI N N, LIU B J, *et al.* Preparation of BiVO₄/bentonite catalysts and their photocatalytic properties under simulated solar irradiation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, **16(1)**: 99–105.
- [26] ABUKHADRA M R, SHABAN M, SAYED F, *et al.* Efficient photocatalytic removal of safranine-O dye pollutants from water under sunlight using synthetic bentonite/polyaniline@Ni₂O₃ photocatalyst of enhanced properties. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, **25(33)**: 33264–33276.
- [27] MA J, LIU Q, ZHU L, *et al.* Visible light photocatalytic activity enhancement of Ag₃PO₄ dispersed on exfoliated bentonite for degradation of rhodamine B. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **182**: 26–32.
- [28] HU Z, YUAN L, LIU Z, *et al.* An elemental phosphorus photocatalyst with a record high hydrogen evolution efficiency. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55(33)**: 9580–9585.