

溴离子掺杂钨酸钡催化超声降解罗丹明B研究

陈韞焯¹, 王宇宁¹, 钟雨晴¹, 高峰伟², 王新^{1*}

¹辽宁大学药学院, 辽宁 沈阳

²沈阳化工大学应用化学学院, 辽宁 沈阳

收稿日期: 2023年4月6日; 录用日期: 2023年5月9日; 发布日期: 2023年5月19日

摘要

本文通过水热合成法制备了溴离子(Br⁻)掺杂的钨酸钡(BaWO₄)催化剂材料, 并对其进行了多方面表征。研究了不同实验参数对该催化剂超声催化降解罗丹明B (Rhodamine B, Rh B)的影响, 并确定了各项实验参数的最优值。得到优化后的实验参数为Br⁻/BaWO₄中Br⁻掺杂比为5%、5% Br⁻/BaWO₄加入量为1.0 g·L⁻¹, 超声功率200 W, 超声时间2 h, Rh B初始浓度5 mg·L⁻¹, 初始溶液pH = 7时, 此时对Rh B的降解率高达98.3%, 并通过循环实验分析了该催化剂的可实际应用性。

关键词

声催化降解, 钨酸钡, 溴离子, 罗丹明B

Ultrasonic Degradation of Rhodamine B Catalyzed by Bromine-Doped Barium Tungstate

Yunxuan Chen¹, Yuning Wang¹, Yuqing Zhong¹, Fengwei Gao², Xin Wang^{1*}

¹School of Pharmaceutical Sciences, Liaoning University, Shenyang Liaoning

²College of Applied Chemistry, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang Liaoning

Received: Apr. 6th, 2023; accepted: May 9th, 2023; published: May 19th, 2023

Abstract

In this study, bromine-doped barium tungstate (BaWO₄) was prepared by hydrothermal synthesis and characterized in various aspects. The effects of different experimental parameters on the sonocatalytic degradation of rhodamine B (Rh B) were evaluated by UV-vis spectra, and then determined the optimal values of each experimental parameter in the process of degradation. The de-

*通讯作者。

gradation rate of Rh B by $\text{Br}^-/\text{BaWO}_4$ was 98.3% under the optimized experimental parameters with the ratio of bromine-doping was 5%, the addition amount of 5% $\text{Br}^-/\text{BaWO}_4$ was $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, the ultrasonic power was 200 W, the ultrasonic time was 2 h, the initial concentration of Rh B solution was $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and the initial pH of solution was 7. The practical applicability of the sonocatalyst was carried out by the cyclic experiments.

Keywords

Sonocatalytic Degradation, Barium Tungstate, Bromine Ion, Rhodamine B

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

日益增长的经济带动新兴工业的同时,也加剧了工业造成的排放污染。罗丹明 B (Rhodamine B, Rh B) 作为人工合成染料被广泛应用于纺织业、造纸业以及实验室中的细胞染色。而已有结论证实 Rh B 对生物体具有致畸致癌性,故 Rh B 在水体中的排放严重威胁着环境以及人类的安全[1]。由于 Rh B 的化学结构稳定(含有苯环),难以通过传统污水处理技术除去,因此针对这一现象开发出一种高效的污水处理方法至关重要。

近年来,光催化和声催化降解技术等高级氧化技术在废水处理领域的应用受到了广泛关注。然而光催化降解的效果容易受到水质以及光的散射等多方面的影响,并且该技术适用于处理透明度较高的废水[2]。因此具有更强的穿透能力的超声催化降解技术成为了废水处理领域的新研究热点,而声催化反应中最关键的问题是开发出催化性能良好的声催化剂。在众多催化剂中,钨酸钡(BaWO_4)作为钨酸盐中优秀的发光材料,在拉曼散射、光催化以及闪烁体应用等领域均有优良前景[3]。与此同时,单一 BaWO_4 材料的电子-空穴对($e^- - h^+$)重组率高的这一缺陷,限制了该材料在催化领域的直接使用。研究显示,溴离子(Br^-)掺杂钨酸铜(CuWO_4)后,其声催化降解四环素的效率得到了显著提高[4];对钨酸镉(CdWO_4)进行镨离子(Pr^{3+})掺杂改性后,其超声催化降解新型偶氮染料的去除率高达 93.9% [5]。由此可见,金属离子掺杂是改善催化剂声催化活性的有效手段。故本文中通过水热合成法制备了 BaWO_4 纳米材料,并采用溴离子(Br^-)掺杂的手段进行改性,以 Rh B 作为研究模型,对不同实验参数下 $\text{Br}^-/\text{BaWO}_4$ 的声催化性能进行评估,优化了 $\text{Br}^-/\text{BaWO}_4$ 超声催化降解 Rh B 实验参数,提出了该催化剂声催化降解 Rh B 的可能机理和实际利用性。这一结果对提高钨酸盐声催化活性及其今后在声催化领域的应用提供了一定的理论依据和指导意义。

2. 实验部分

2.1. 实验仪器及原料

氯化钡($\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)购自天津市苏庄化学试剂厂;溴化钾(KBr)产自天津市美宇化工有限公司;浓盐酸(HCl),无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)均购自天津市大茂化学试剂厂;钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$),罗丹明 B (Rh B)均购自国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠(NaOH)产自天津市博迪化工有限公司,上述试剂均为分析纯。实验用水为重蒸水。

HJ-3 搅拌机(巩义市予华仪器有限责任公司); 90 mm 玛瑙研钵(上海书培实验设备有限公司); D8

Advance 型 X 射线衍射仪(德国布鲁克公司); SRF-25 (50, 100)型反应釜(上海予正仪器设备有限公司); UV-2550 型 UV-vis 分光光度计(日本岛津制作所); SU8010 型场发射扫描电子显微镜(日本日立公司); 80-1 型离心机(金坛市城西春兰仪器厂); GZX-9140MBE 型数显鼓风干燥箱(上海市博讯实业有限责任公司); Sartorius BSA224S 型电子天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司); KQ5200DE 型超声波清洗器(昆山市舒美超声仪器有限公司); STARTER2100 型 pH 酸度计(奥豪斯仪器(上海)有限公司)。

2.2. Br⁻/BaWO₄ 材料的制备

称取 3.2985 g Na₂WO₄·2H₂O 溶于 35 mL 蒸馏水中, 再称取 2.4426 g BaCl₂·2H₂O 溶于 35 mL 蒸馏水中, 将一定量的 KBr 加入 BaCl₂·2H₂O 水溶液中充分搅拌, 得到混合溶液。在搅拌状态下, 将 Na₂WO₄·2H₂O 水溶液加入此混合溶液中, 磁力搅拌 30 min 后, 转至 100 mL 反应釜中, 在 180℃ 鼓风干燥箱中反应 24 h。反应完成后, 待其冷却至室温。离心收集沉淀, 经蒸馏水与乙醇洗涤若干次, 产物于 50℃ 下干燥完全后研磨备用。Br⁻与 BaWO₄ 之间的掺杂比为摩尔比。

2.3. Br⁻/BaWO₄ 声催化降解性能

称取一定质量的 Br⁻/BaWO₄ (0.5~1.5 g·L⁻¹) 分别加入至 40 mL 的 Rh B 溶液中。其中, Rh B 溶液的浓度范围为 5~25 mg·L⁻¹, 利用 NaOH 和 HCl 调节溶液的酸碱度, 使 pH 值在 3~11 内变化。将上述催化剂粉末与 Rh B 溶液的混合物置于超声装置中避光超声, 并对超声过程中的超声功率(输出功率 80~200 W, 固定频率为 40 kHz)和超声时间(20~120 min)进行调节。待其超声完毕, 离心并收集样品上清液, 利用紫外-可见分光光度计测量样品上清液的吸光度, 并通过其最大波长处($\lambda_{\max} = 553 \text{ nm}$)的吸光度计算 Rh B 的降解率。具体计算过程如公式(1)所示[6]:

$$\text{降解率}(\%) = \left[\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right] \times 100\% \quad (1)$$

式中的 A_0 和 A_t 分别为 Rh B 溶液初始吸光度和经过不同条件处理后的吸光度。

2.4. Br⁻/BaWO₄ 的可回收利用实验

可回收利用实验对于催化剂在实际生活中的应用至关重要。取浓度为 1.0 g·L⁻¹ 的 5% Br⁻/BaWO₄, Rh B 溶液的初始浓度为 10 mg·L⁻¹, 溶液 pH 值为 7, 超声功率 200 W, 超声 2 h。每轮降解实验结束后, 离心并收集固体, 将其干燥后再次用于声催化降解 Rh B 溶液, 累积循环 4 次, 计算其降解率变化情况。

3. 结果与讨论

3.1. Br⁻/BaWO₄ 的表征

利用 X 射线衍射光谱(XRD)对制备的不同 Br⁻掺杂比(0%, 5%, 10%, 15%, 20%)的 BaWO₄ 晶体结构进行表征。如图 1 所示, 合成的 BaWO₄ 呈现出与正交晶相 BaWO₄ (标准卡片 JCPDS NO.85-0588)相对应的衍射峰, 衍射峰尖锐且强烈, 无其它杂质峰, 说明本法制备的 BaWO₄ 结晶度良好。随着 Br⁻掺杂比的增加, 并未出现 Br⁻有关的峰, 且复合物的衍射峰仍与正交晶相的 BaWO₄ 相对应。这一现象说明 Br⁻ 的加入不会影响 BaWO₄ 的晶体结构。

通过场发射扫描电子显微镜(FESEM)对制备的 Br⁻/BaWO₄ 样品的形貌进行了表征。表征结果表明, Br⁻ 的掺杂能够对 BaWO₄ 进行形貌调控。如图 2(a)~(f)中的图像显示, 制备的 BaWO₄ 催化剂晶体呈现多面体三维结构, 晶粒粒径大小均匀。晶体的形貌随 Br⁻ 的加入更加规则, 其中当复合物中 Br⁻ 的掺杂比达到 5% 时, 晶体变得更加分散, 晶体的比表面积明显增加, 有利于催化剂提供更多的活性位点。当掺杂比大于 5% 时, Br⁻ 的过量加入导致了严重的晶体缺陷, 晶体发生聚集, 使其比表面积随之下降, 减少了催化剂表面能够提供的活性位点, 从而影响催化剂的催化效果。

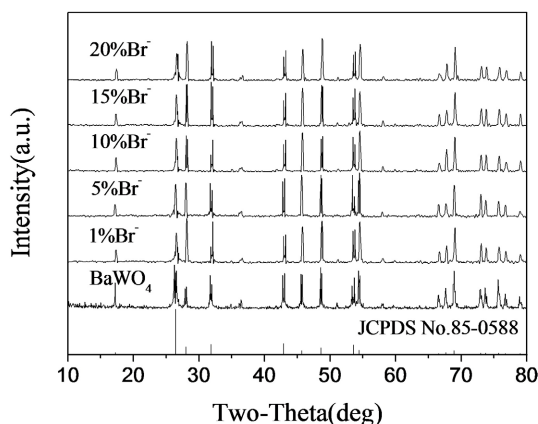


Figure 1. XRD patterns of $\text{Br}^-/\text{BaWO}_4$ with different doping ratio of Br^-

图 1. 不同 Br^- 掺杂比的 $\text{Br}^-/\text{BaWO}_4$ 材料的 XRD 图像

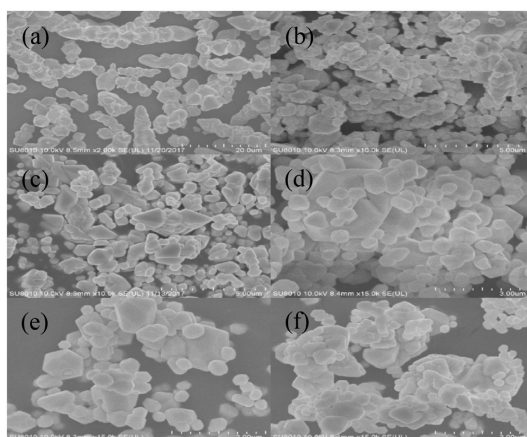


Figure 2. FESEM images of $\text{Br}^-/\text{BaWO}_4$ with different doping ratio of Br^- (a: 0%, b: 1%, c: 5%, d: 10%, e: 15%, f: 20%)

图 2. 不同 Br^- 掺杂比的 $\text{Br}^-/\text{BaWO}_4$ 复合物 FESEM 图像 (a: 0%, b: 1%, c: 5%, d: 10%, e: 15%, f: 20%)

3.2. Br^- 掺杂量对 $\text{Br}^-/\text{BaWO}_4$ 超声催化降解 RhB 的影响

在实验中, Rh B 溶液初始浓度 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液 $\text{pH} = 7$, 催化剂加入量为 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 超声功率为 200 W , 超声时间 2 h 。改变掺杂比后结果如图 3 结果显示, 当掺杂比在 $0\% \sim 5\%$ 之间, Rh B 的降解率随 Br^- 含量的增加而增加, 这是由于溴离子的引入替代了 BaWO_4 结构中的部分氧离子, 从而导致空位缺陷, 即在晶体中提供了更多空位以及活性位点[7]。当掺杂比超过 5% 后, 其晶格缺陷严重, 导致 BaWO_4 自身晶体结构遭到破坏, 因而 Rh B 的去除率明显下降, 这一结果与表征结果一致。综上, 当溴离子掺杂比为 5% 时, $\text{Br}^-/\text{BaWO}_4$ 对 Rh B 的超声降解性能最佳。

3.3. $\text{Br}^-/\text{BaWO}_4$ 加入量对超声催化降解 Rh B 的影响

在确定最佳掺杂比为 5% 的情况下, Rh B 溶液初始浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液 pH 为 7 , 催化剂为 $5\% \text{ Br}^-/\text{BaWO}_4$, 超声功率 200 W , 超声时间为 2 h 。此时改变 $5\% \text{ Br}^-/\text{BaWO}_4$ 加入量 ($0.5, 0.75, 1.00, 1.25$ 和 $1.50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 探究该超声过程中的最优催化剂加入量。该因素对超声催化降解 Rh B 的影响如图 4 所示。

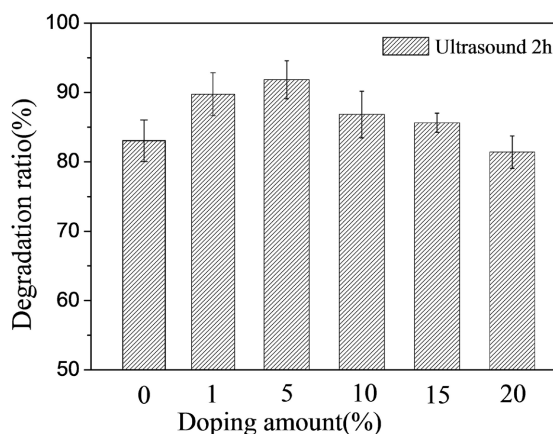


Figure 3. Effects of $\text{Br}^-/\text{BaWO}_4$ doping ratio on degradation of Rh B

图 3. $\text{Br}^-/\text{BaWO}_4$ 掺杂比对 Rh B 降解率的影响

可以看出, Rh B 的降解率随催化剂加入剂量的增加呈现先升高后下降的趋势, 5% $\text{Br}^-/\text{BaWO}_4$ 加入量增至 $1.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Rh B 的去除率变化十分显著且达到了降解最大值。这是由于一定范围内, 催化剂投入量的增加, 提高了超声降解过程中的反应活性位点数量, 同时也产生了更多的活性自由基, 从而提高了降解速率; 而当催化剂加入量超过优化值后, 多余的催化剂会发生聚集, 减少比表面积和活性位点的同时, 还阻碍了超声波的穿透效果, 对声致发光产生了屏蔽效应, 降低了催化性能, 从而使 Rh B 去除率下降。综上所述, 以催化剂加入量为 $1.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 为实验中的最佳催化剂加入剂量。

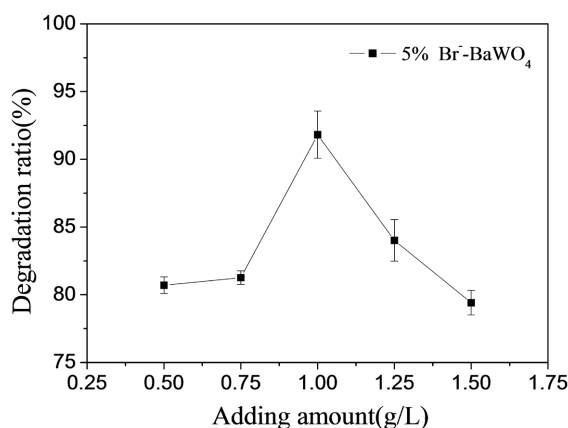


Figure 4. Effects of 5% $\text{Br}^-/\text{BaWO}_4$ adding amount on degradation of Rh B

图 4. 5% $\text{Br}^-/\text{BaWO}_4$ 加入量对 Rh B 降解率的影响

3.4. pH 值对 $\text{Br}^-/\text{BaWO}_4$ 超声催化降解 Rh B 的影响

在确定其余最优实验参数下, 设超声频率为 200 W, 超声时间 2 h, Rh B 初始溶液浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。改变 Rh B 溶液的酸碱度(pH 为 3~11), 不同 pH 值对 Rh 去除率的影响如图 5 所示。结果表明, 催化剂存在时的降解率均高于未加入催化剂时的降解率。并且当溶液的 pH 值变化范围在 3~7 之间时, Rh B 去除率上升; 而继续增加 pH 值后, Rh B 降解效果逐渐下降, 即降解效果在 pH 值为 7 时最佳, 但降解率水平均在 70% 以上, 仍较稳定。综上所述, pH 值为 7 为本文降解 Rh B 的最佳酸碱度。

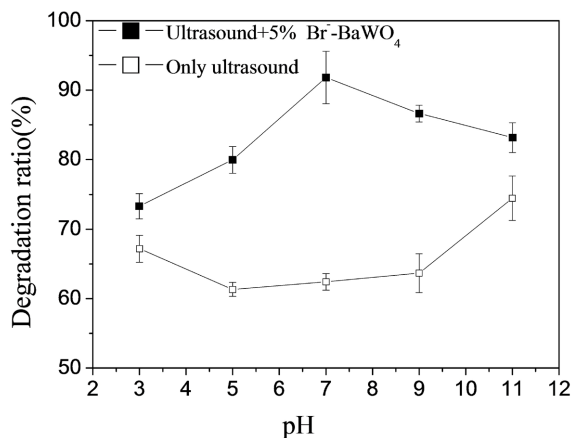


Figure 5. Effects of the initial pH values on degradation of Rh B
图 5. 溶液初始 pH 值对 Rh B 降解率的影响

3.5. 溶液初始浓度对超声催化降解 Rh B 的影响

在上述确定的各项最佳条件下, 将超声时间设定为 2 h, 超声功率设定为 200 W, Rh B 溶液的浓度在 5~25 mg·L⁻¹ 内(间隔 5 mg·L⁻¹)进行最佳初始浓度的研究。图 6 中变化趋势显示, 无论催化剂加入与否, 当 Rh B 溶液的初始浓度逐渐增加, 其降解率均随之下降。当催化剂存在时, 体系的 Rh B 降解率均明显高于无催化剂时的降解率, 这一现象说明 5% Br⁻/BaWO₄ 的加入提供了更多的催化活性位点。由于初始溶液浓度为 10.00 mg·L⁻¹ 时, 催化剂存在下的超声降解率大于 90%, 且与未加催化剂的降解率相比有较为显著的差异。综上所述, 将溶液的初始浓度为 10.00 mg·L⁻¹ 用于后续的降解性能研究。

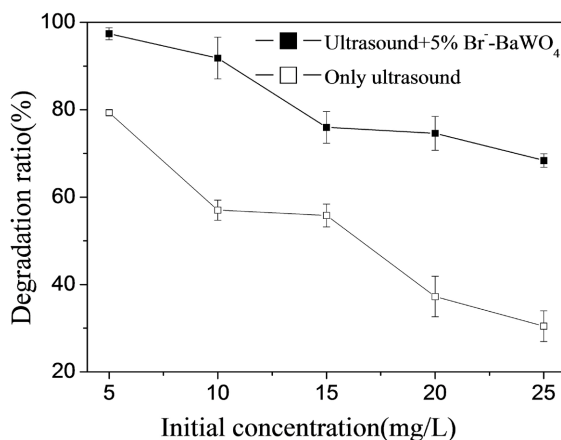


Figure 6. Effects of the initial concentration on degradation of Rh B
图 6. 溶液初始浓度对 Rh B 降解率的影响

3.6. 超声功率对 Br⁻/BaWO₄ 超声催化降解 Rh B 的影响

在上述最优参数下, 将超声时间设置为 2 h, 调整超声频率(80~200 W)后对该催化剂超声催化降解 Rh B 过程中的影响如图 7 所示。Br⁻/BaWO₄ 超声催化降解 Rh B 的去除率与超声功率呈正相关。超声频率增加会导致溶液中湍流现象加剧以及 Rh B 质量传递系数的上升, 从而导致更高的 RhB 降解效率[8]。故以超声功率为 200 W 作为 Br⁻/BaWO₄ 声催化降解 Rh B 过程中的最优超声功率。

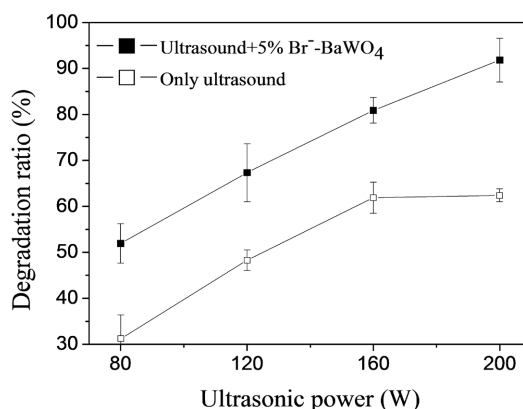


Figure 7. Effects of ultrasonic power on degradation of Rh B
图 7. 超声功率对 Rh B 降解率的影响

3.7. 超声时间对 Br⁻/BaWO₄ 超声催化降解 Rh B 的影响

在 Br⁻掺杂比为 5%，催化剂加入量为 1.0 L⁻¹，超声功率为 200 W，Rh 溶液初始浓度和初始 pH 值分别为 10.00 mg·L⁻¹ 和 7 的实验条件下，研究超声时间对 Rh B 降解率的影响。如图 8(a)所示，体系的 Rh B 降解率随超声时间的增加呈现上升的趋势，且催化剂存在时的 Rh B 降解率始终高于仅超声时 Rh B 的降解率。这说明催化剂存在时，能够在超声辐射的情况下产生更多的活性氧 ROS 去除溶液中的 Rh B。

为进一步研究超声时间在降解 Rh B 过程中的影响，利用反应动力学计算了降解过程中的降解速率常数。反应动力学公式如下所示：

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

其中 C_0 为 Rh B 溶液初始浓度， C_t 为不同时间下的 Rh B 溶液浓度， k 和 t 分别为反应速率常数和反应时间。以 t 值为横坐标，对应的 $-\ln(C_t/C_0)$ 值为纵坐标作图，其反应速率常数可从斜率数值中计算得出，图像呈于图 8(b)。结果显示二者数值呈现出良好的线性关系，符合一级反应动力学，通过该模型计算降解反应中的反应速率常数。计算得仅超声时体系的降解速率常数为 0.0095 min⁻¹，催化剂存在时体系催化超声的降解速率常数可达 0.01375 min⁻¹，约为无催化剂时的 1.4 倍。其中无催化剂时相关系数 $R^2 = 0.999$ ，催化剂存在时的相关系数 $R^2 = 0.998$ ，综上所述，超声与 5% Br⁻/BaWO₄ 催化剂一同作用将会有更好的降解效果，并将超声时间 2 h 带入后续研究中。

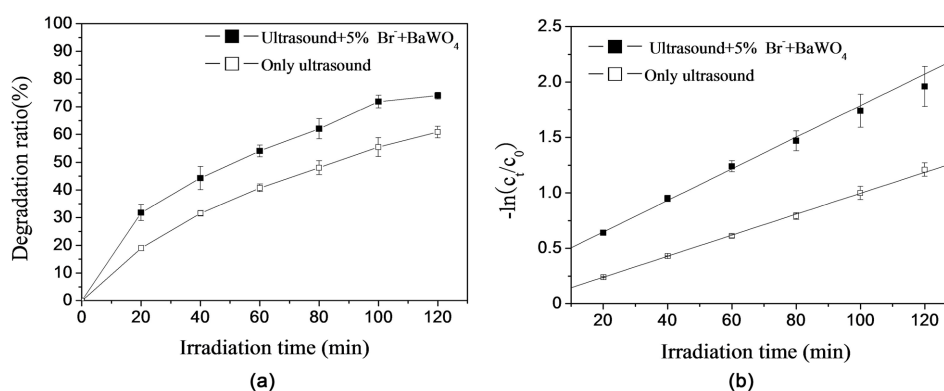


Figure 8. Effects of irradiation time on degradation of Rh B (a) and the kinetics of sonocatalytic degradation Rh B (b)

图 8. 超声时间对 Rh B 降解率的影响 (a); 及其声催化去除 Rh B 的反应动力学 (b)

3.8. Br⁻/BaWO₄ 催化剂的可重复利用性

在上述探究的最佳实验参数下, 5% Br⁻/BaWO₄ 催化剂经过 4 次超声降解后对 Rh B 的去除率结果如图 9 所示。结果显示, 该催化剂在该 4 次循环降解过程中具有良好的稳定性, 循环完毕后该催化剂对 Rh B 的降解效果有轻微的下落, 但仍保持在较良好的水平。说明 5% Br⁻/BaWO₄ 具有良好的实际利用性。

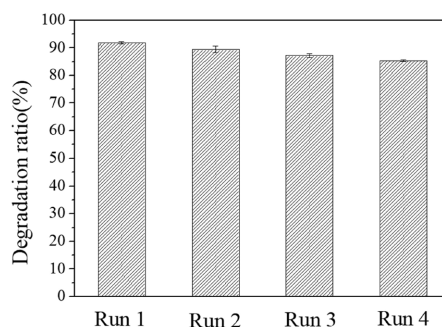


Figure 9. Ultrasonic degradation rate of Rh B with 5% Br⁻/BaWO₄ cycles for 4 times

图 9. 5% Br⁻/BaWO₄ 重复循环 4 次的 Rh B 超声降解率

4. 结论

本文采用了水热合成法, 通过加入 KBr 制备 Br⁻掺杂的 BaWO₄ 材料, 并通过 XRD、FESEM 以及 EDS 对合成的 Br⁻/BaWO₄ 晶体材料进行表征, 从晶体结构、形貌以及元素组成等多方面证明了 Br⁻/BaWO₄ 的制备成功。考察了催化剂联合超声技术在不同实验参数下对 Rh B 的降解性能, 在最佳实验参数下, Br⁻/BaWO₄ 中 Br⁻掺杂比为 5%、催化剂加入量为 1.0 g·L⁻¹, 超声功率 200 W, 超声时间 2 h, Rh B 初始浓度 5 mg·L⁻¹, 初始溶液 pH = 7 时, 体系对 Rh B 的降解率高达 98.3%。同时, 研究了该声催化过程中的反应动力学, 该降解过程符合一级动力学模型, 且声催化降解速率约为仅超声降解速率的 1.4 倍, 证明 5% Br⁻/BaWO₄ 材料具有良好的声催化活性。通过 4 次循环实验证实了 5% Br⁻/BaWO₄ 在降解 Rh B 过程中的高度稳定性和可重复利用性。本文证实了 Br⁻掺杂的 BaWO₄ 材料具有优秀的声催化降解能力, 证明金属离子掺杂改性在声催化剂的性能提升方面具有广阔前景, 并为今后钨酸盐在声催化领域的应用提供理论基础。

基金项目

辽宁大学“大学生创新创业训练计划”项目资助。

参考文献

- [1] 陈艳美, 于淼. 罗丹明 B 染色食品对人体的危害及检测[J]. 科学之友, 2011(18): 153+157.
- [2] Wang, G.W. and Cheng, H.F. (2023) Facile Synthesis of a Novel Recyclable Dual Z-Scheme WO₃/NiFe₂O₄/BiOBr Composite with Broad-Spectrum Response and Enhanced Sonocatalytic Performance for Levofloxacin Removal in Aqueous Solution. *Chemical Engineering Journal*, **461**, 141941. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141941>
- [3] Wang, Y., Gao, H.J., Wang, S.F., Fang, L.M., Chen, X.Y., Yu, C., Tang, S.N., Liu, H., Yi, Z. and Yang, H. (2021) Facile Synthesis of BaMoO₄ and BaMoO₄/BaWO₄ Heterostructures with Type-I Band Arrangement and Enhanced Photoluminescence Properties. *Advanced Powder Technology*, **32**, 4186-4197. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.09.028>
- [4] 朱莹莹, 杨雨萱, 王宇宁, 钟雨晴, 周玲玲, 王新. 溴离子掺杂钨酸铜的制备及其声催化降解四环素[J]. 自然科学, 2023, 11(1): 72-80.

-
- [5] Ahmadi, S., Rahdar, A., Igwegbe, C.A., Mortazavi-Derazkola, S., Banach, A.M., Rahdar, S., Singh, A.K., Rodriguez-Couto, S. and Kyzas, G.Z. (2020) Praseodymium-Doped Cadmium Tungstate (CdWO_4) Nanoparticles for Dye Degradation with Sonocatalytic Process. *Polyhedron*, **190**, Article 114792. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114792>
- [6] Yan, Y., Yang, H., Yi, Z. and Xian, T. (2019) NaBH_4 -Reduction Induced Evolution of Bi Nanoparticles from BiOCl Nanoplates and Construction of Promising Bi@BiOCl Hybrid Photocatalysts. *Catalysts*, **9**, 795. <https://doi.org/10.3390/catal9100795>
- [7] 蒲卓林, 李亚鹏, 刘禹, 张鹏飞, 姚海伟. 不同离子掺杂条件下 TiO_2 的光催化机理及应用研究进展[J]. 功能材料, 2022(11): 11096-11103
- [8] Hassani, A., Khataee, A., Karaca, S., Karaca, C. and Gholami, P. (2017) Sonocatalytic Degradation of Ciprofloxacin Using Synthesized TiO_2 Nanoparticles on Montmorillonite. *Ultrasonics Sonochemistry*, **35**, 251-262. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.09.027>