

# 磁性材料 $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 的合成及其对水体中六价铬的光催化还原作用

陶 雄, 胡晓武, 陈 嵘, 高 洪\*

武汉工程大学化学与环境工程学院, 绿色化工过程教育部重点实验室, 新型反应器与绿色化学工艺湖北省重点实验室, 湖北 武汉  
Email: \*gaohong1030@163.com

收稿日期: 2020年11月4日; 录用日期: 2020年11月18日; 发布日期: 2020年11月25日

## 摘 要

本文为了提升 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 粉末光催化材料在水体中对 $\text{Cr(VI)}$ 的去除能力, 将其与磁性材料 $\text{Fe}_3\text{S}_4$ 进行复合, 采用一步溶剂热法合成了 $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 磁性光催化材料。并对合成的样品进行了X射线粉末衍射以及物理吸附仪分析, 发现通过改变合成过程中 $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{Bi}^{3+}$ 的配比可以调控 $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 中的 $\text{Fe}_3\text{S}_4$ 的含量。当合成过程中 $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{Bi}^{3+}$ 的比例为1:2时, 所得到的样品中的 $\text{Fe}_3\text{S}_4$ 含量最少, 但是其具有磁性以及最大的比表面积, 同时其对 $\text{Cr(VI)}$ 的光催化还原效果也最佳。此外,  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 在酸性条件下具有最佳的光催化还原 $\text{Cr(VI)}$ 的效果。但是,  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 对 $\text{Cr(VI)}$ 的光催化稳定性还有待提升。

## 关键词

硫化铋, 四硫化三铁, 六价铬, 光催化还原

# Synthesis of Magnetic $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ for Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium in Water

Xiong Tao, Xiaowu Hu, Rong Chen, Hong Gao\*

School of Chemistry and Environmental Engineering, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei  
Email: \*gaohong1030@163.com

Received: Nov. 4<sup>th</sup>, 2020; accepted: Nov. 18<sup>th</sup>, 2020; published: Nov. 25<sup>th</sup>, 2020

\*通讯作者。

文章引用: 陶雄, 胡晓武, 陈嵘, 高洪. 磁性材料  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  的合成及其对水体中六价铬的光催化还原作用[J]. 材料科学, 2020, 10(11): 906-915. DOI: 10.12677/ms.2020.1011109

## Abstract

In this work,  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  magnetic photocatalytic material was synthesized by one-step solvothermal method to improve the Cr(VI) photoreduction performance. The synthesized samples were analyzed by powder X-ray diffraction and physical adsorption apparatus. It was found that the content of  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  in  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  could be regulated by changing the ratio of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Bi}^{3+}$  in the synthesis process. When the ratio of  $\text{Fe}^{3+}$  to  $\text{Bi}^{3+}$  was 1:2, the content of  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  in the  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  was the least, but it exhibited magnetic properties and the largest specific surface area, and the photocatalytic reduction effect of Cr(VI) was also the best. At the same time,  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  had the best photocatalytic reduction effect of Cr(VI) under acidic conditions. But, its stability has yet to be improved.

## Keywords

$\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ , Hexavalent Chromium, Photoreduction

Copyright © 2020 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

随着社会的发展以及工业的进步, 重金属资源被应用于生产与生活的方方面面, 在这其中重金属铬的使用最为常见。在电镀、印染、木质材料防腐、保健医药以及皮革鞣制等行业均有含重金属铬的应用[1]。在这些行业当中使用的铬主要为三价铬(Cr(III))以及六价铬(Cr(VI))。其中, Cr(III)的毒性和氧化性较低, 其在碱性条件下会形成沉淀, 因此较为容易从水体中去除。而 Cr(VI)则具有比 Cr(III)强 100 倍的生物毒性, 同时也具有极强的氧化性, 其在水体中能一直以离子形式存在, 不容易从水体中去除, 因此对环境危害性十分大[2]。在工业中, 主要通过化学还原的方式去除水体中的 Cr(VI) [3]。除此之外, 离子交换法、膜分离法、电解法和微生物还原法也是目前工业中应用较多的几种 Cr(VI)处理方法[4]。但是这几种方法都或多或少具有处理效率低、处理费用高以及会产生难以回收利用的副产物等等不足[5]。因此, 开发较为绿色、高效的 Cr(VI)处理方法十分必要。

光催化技术是近些年来备受瞩目的一种技术, 其处理 Cr(VI)的原理是: 光催化剂吸收光子, 光生电子发生跃迁, 形成电子 - 空穴对, 其中电子与光催化剂表面吸附的 Cr(VI)离子结合, Cr(VI)得到电子被还原为 Cr(III) [6]。这种处理 Cr(VI)的方法具有副产物少、绿色和高效等优点。目前能处理 Cr(VI)的光催化材料较多, 例如  $\text{TiO}_2$  [7]、 $\text{CdS}$  [8]、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$  [9]、聚吡咯[10]、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  [11]、 $\text{BiVO}_4$  [12]、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [13]、 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  [14]和  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  [15]等。在这些光催化剂当中  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  具有较大的光响应范围与较高的导带还原电势, 其在关于 Cr(VI)的处理方面的报道较多。由于以上被报道光催化剂都是粉体材料, 这些粉体光催化剂在实际使用时会发生一定程度的聚集, 这一定程度上影响了其光催化性能[16] [17] [18]。

将光催化剂与磁性材料复合是提升其对 Cr(VI)的光催化还原效果的一种常见的方法, 同时还能赋予光催化剂磁性。 $\text{Fe}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{ZnO}_4$  等[19]磁性材料吸附 Cr(VI)的性能较差, 而  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  却对 Cr(VI)具有较高的吸附性能[20]。 $\text{Fe}_3\text{S}_4$  在自然界中主要存在于硫复铁矿当中, 其物理性质与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  类似, 具有顺磁性[21] [22] [23]。同时, 在  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  中存在一个呈正三价的铁原子( $\text{Fe(III)}$ )两个正二价的铁原子( $\text{Fe(II)}$ ), 以及四个负二价的硫原子( $\text{S}^{2-}$ ),  $\text{Fe(II)}$ 与  $\text{S}^{2-}$ 之间的电子跃迁十分活跃[24] [25], 这使得  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  可以提供大量的电子来进行氧化还原反应。除此之外,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  具有一些其他磁性材料不具有的性质。例如当使用  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  用于去除 Cr(VI)时,

$\text{Fe}_3\text{S}_4$  表面  $\text{Fe(II)}$  会优先与  $\text{Cr(VI)}$  发生氧化还原反应, 使得  $\text{Cr(VI)}$  还原为  $\text{Cr(III)}$ , 而  $\text{Fe(II)}$  则被氧化为  $\text{Fe(III)}$ , 但是这些生成的  $\text{Fe(III)}$  会被  $\text{S}^{2-}$  还原为  $\text{Fe(II)}$ , 这样便维持了  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  的磁性, 这是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  所不具备的[26]。而当  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  在被接受光照之后,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  具有较窄的禁带宽度(0.94 eV), 其表面能产生超氧自由基与电子等具有还原性的物质, 这些物质能将  $\text{Fe(III)}$  还原为  $\text{Fe(II)}$ , 而  $\text{S}^{2-}$  则作为空穴牺牲剂被氧化为  $\text{S}^0$  [27], 这使得  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  在进行氧化还原反应后依然能保持着磁性。目前, 将光催化剂与磁性材料结合的相关报道中使用较多的磁性材料为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。例如, Luo 等以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为核心, 通过煅烧的方式在其表面生成  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , 从而得到了  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{Bi}_2\text{S}_3$  磁性材料。同样, Zhu 等以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为核心, 通过低温水热的方式在其表面生成了  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , 相对于单独的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 该磁性材料对 RhB 具有较强的降解能力。由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在处理  $\text{Cr(VI)}$  时,  $\text{Fe}^{2+}$  会和  $\text{Cr(VI)}$  反应从而被氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ , 使得  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  失去磁性。而  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  则不同, 其在处理完  $\text{Cr(VI)}$  后依然可以保持磁性。

因此本文通过一步溶剂热法构建了磁性材料  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  与光催化剂  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  结合的  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  磁性材料, 利用  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  来提升  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  对  $\text{Cr(VI)}$  的光催化还原性能, 并通过调控  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  中  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  的含量来调控其对  $\text{Cr(VI)}$  的光催化还原能力。

## 2. 材料与方法

### 2.1. 主要试剂

五水硝酸铋( $\text{Bi(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、硫代乙酰胺(TAA)和重铬酸钾( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )购自上海阿拉丁试剂有限公司(Aladdin), 乙二醇(EG)、氯化铁( $\text{FeCl}_3$ )、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )和硝酸( $\text{HNO}_3$ )购自上海国药集团化学试剂有限公司, 以上所有试剂均为分析纯, 且在使用前均不需要进一步处理。

### 2.2. 样品的制备

精确称取 1.21 g 的  $\text{Bi(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  固体溶于 20 mL 的乙二醇中, 精确称取 0.2028 g 的  $\text{FeCl}_3$  固体溶于 20 mL 的乙二醇中, 将上述两种溶液混合后室温下搅拌 30 分钟, 然后加入 10 mL 含有 0.4507 g 的 TAA 固体的乙二醇溶液中继续搅拌 30 分钟。将其移入 100 mL 的反应釜中后, 再移入烘箱中  $160^\circ\text{C}$  高温下反应 12 小时。反应结束后将反应釜冷却至室温, 将反应釜内的样品用去离子水与无水乙醇多次洗涤, 然后放入  $60^\circ\text{C}$  的真空干燥箱中干燥 10 小时, 即可得到  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  磁性材料样品 FBS3。纯的  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  与  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , 以及不同比例的  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  样品, 相关配比见表 1。

**Table 1.** Experimental condition for the synthesis of  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$   
**表 1.**  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$  以及  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  的合成反应条件

| Sample | Component                                     | The rate of $\text{Fe}^{3+}$ to $\text{Bi}^{3+}$ |
|--------|---|--|
| FS     | $\text{Fe}_3\text{S}_4$                       | 1:0  |
| FBS1   | $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ | 9:2  |
| FBS2   | $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ | 3:2  |
| FBS3   | $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ | 1:2  |
| BS     | $\text{Bi}_2\text{S}_3$                       | 0:1  |

### 2.3. 样品的表征

所有样品的晶型与晶相通过 X 射线粉末衍射仪(Brukeraxs D8)测定。其中 X 射线的辐射源为铜靶, 扫描速度为  $2^\circ/\text{分钟}$ , 扫描范围为  $10^\circ\sim 90^\circ$ 。所有样品的 BET 比表面积与粒径通过物理吸附仪(Micromeritics ASAP 2020)测定。所有样品都要在零下  $150^\circ\text{C}$  超低温下脱气 4 小时, 用氮气作为吸附质。通过 X 射线光

电子能谱(Thermo Fisher Nexsa)测定样品表面 Cr 的价态。通过紫外 - 可见分光光度计(AOE A560)测定溶液中的 Cr(VI)浓度。

## 2.4. 光催化实验

光催化实验中使用 500 W 的长弧氙灯(中教金源)提供可见光。光催化实验步骤为: 精确称取 0.02 g 样品加到 40 mL 的 40 mg/L 的 Cr(VI)溶液中, 暗处搅拌 30 分钟使得样品对 Cr(VI)的吸附达到饱和。然后将其置于可见光下, 每间隔 30 分钟取 3 mL 溶液离心保留上清液, 然后通过紫外 - 可见分光光度计测定上清液中的 Cr(VI)浓度。

## 2.5. pH 值影响实验

pH 值对  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  光催化还原 Cr(VI)的影响实验步骤为: 精确称取 0.01 g 加入到 20 mL 的 40 mg/L 的 pH 值为 2~11 的 Cr(VI)溶液中, 其余过程与光催化实验中均一致。其中 pH 值的调配使用 1 mol/L 的  $\text{HNO}_3$  和 1 mol/L 的 NaOH。

## 2.6. 光催化循环实验

样品光催化还原 Cr(VI)的循环实验步骤为: 精确称取 0.0050 g 的样品分散于 pH 值为 5 的 40 mg/L 的 Cr(VI)溶液中, 暗吸附 30 分钟后再用可见光照射 120 分钟。然后将其离心后保留沉淀, 将沉淀依次用 1 mol/L 的 NaOH 溶液和 0.1 mol/L 的抗坏血酸溶液洗涤。将洗涤后的沉淀重新干燥再进行下一次光催化还原 Cr(VI)实验。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 表征分析

通过改变合成过程中铁源与铋源的添加量得到了不同  $\text{Fe}_3\text{S}_4:\text{Bi}_2\text{S}_3$  比例的  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  样品, 其 XRD 图如图 1 所示。可以看出 FBS1、FBS2 和 FBS3 的 XRD 图均与  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ (JCPDS No.89-8965)与  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ (JCPDS No.16-713)的标准卡片一致。而且不含其它的杂峰, 这表明 FBS1、FBS2 和 FBS3 均为纯的  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  复合材料。 $\text{Fe}_3\text{S}_4$  的  $30^\circ$ 处是其最高峰, 而  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  的  $28^\circ$ 处也是其最高峰, 通过对比 FBS1、FBS2 和 FBS3 的 XRD 图中两峰的高度可知  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  在  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  复合材料中的含量。通过对比可得,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  在 FBS1 中的含量最高, 而在 FBS3 中的占比最少。由于合成过程中,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  和  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  的生成的量是与铁源和铋源的量是直接相关的, 因此在 FBS3 中铁源的量是最少的, 因此得到的  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  中  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  的含量最少。

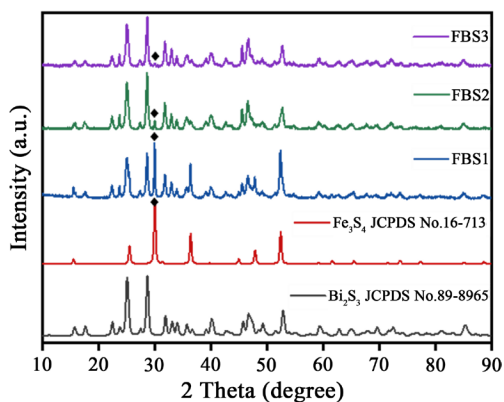
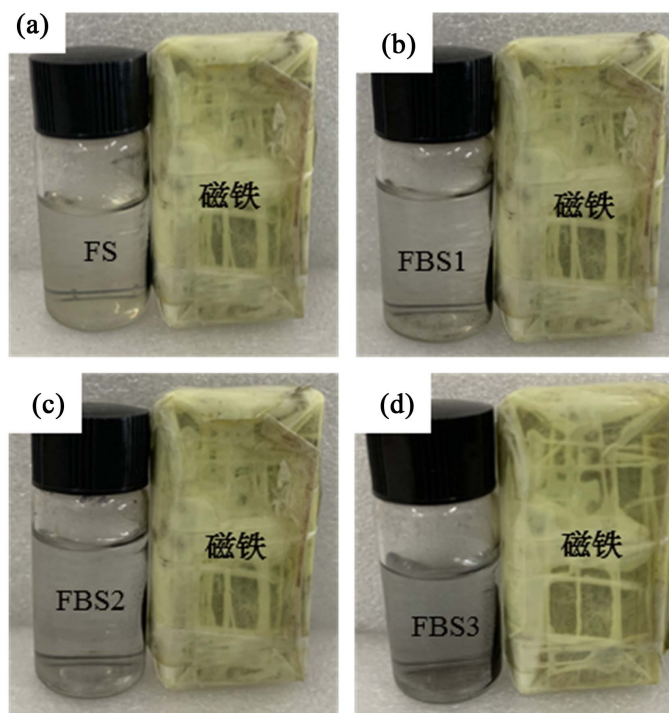


Figure 1. XRD patterns of different  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanocomposites

图 1. 不同  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  复合材料的 XRD 图

分析  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  复合材料的形成机制, 由于合成过程中使用乙二醇作为溶剂, 而乙二醇在高温下会发生脱水, 分别为分子内脱水与分子间脱水。分子间脱水会使多个乙二醇分子聚合。而分子间脱水则会形成乙醛这种具有还原性的物质, 乙醛会将溶液中添加的  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ 。此时, 溶液中共存的  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  会与  $\text{S}^{2-}$  一同形成  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ , 添加的  $\text{Bi}^{3+}$  也会与  $\text{S}^{2-}$  发生反应, 生成  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 。因此在合成过程中就得到了  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  和  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  的复合物。

由于 FBS3 中的  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  含量较少, 为了验证其是否具有磁性。用磁铁吸引悬浊液中的 FBS3 一段时间后, 结果如图 2(d)所示。FS、FBS1 和 FBS3 的磁性如图 2(a)~(c)所示。这些材料都具有一定的磁性。

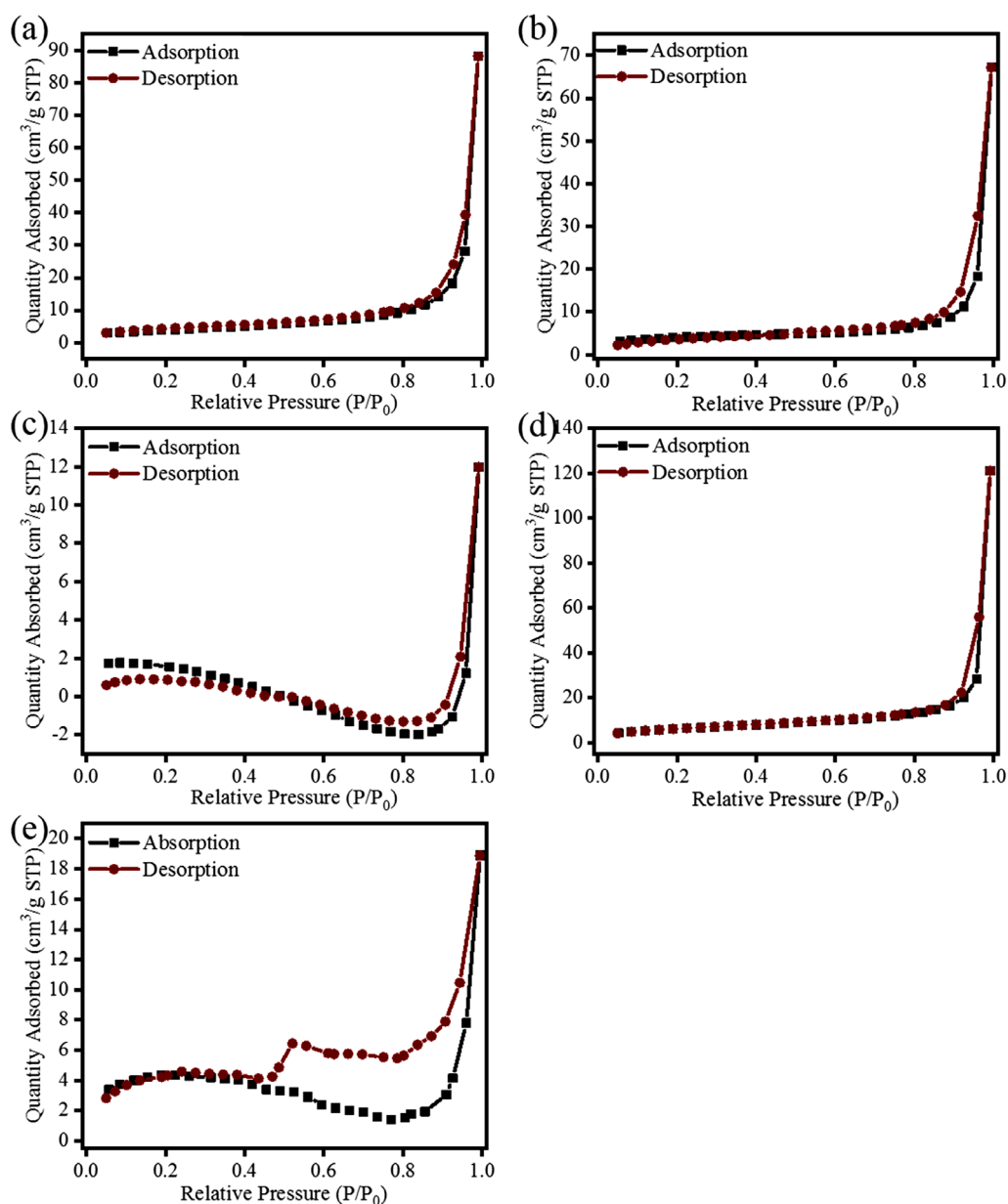


**Figure 2.** The magnetic recovery of FS (a), FBS1 (b), FBS2 (c) and FBS3 (d)  
**图 2.** FS (a)、FBS1 (b)、FBS2 (c)和 FBS3 (d)的磁性回收图

为了探究  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  复合物中  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  的含量对其 BET 比表面积与粒径的影响。选取  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 、FBS1、FBS2 和 FBS3 为研究对象, 对其对氮气吸附-脱附等温线进行测定, 结果如图 3 所示。从图上可以看出其吸附等温线都为 II 型, 经过计算可得其 BET 比表面积与粒径, 数据见表 2。从表上可知,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  的粒径为 466.8 nm,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  的粒径为 431.4 nm。而将二者复合后发现, 当  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  复合物中  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  的含量较少时, FBS3 的粒径仅为 264.9 nm。这表明较少的  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  与  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  复合会降低  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  的平均粒径, 并增大其 BET 比表面积。关于少量的  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  会抑制  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  的粒径的机制还不明确, 其原因可能是在合成过程中  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  和  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  的合成先后的所造成的。

**Table 2.** BET surface area and nanoparticle size of BS, FBS1, FBS2, FBS3 and FS  
**表 2.** BS、FBS1、FBS2、FBS3 和 FS 的 BET 比表面积和粒径

| Sample                                       | BS    | FBS1  | FBS2   | FBS3  | FS    |
|--|-------|-------|--------|-------|-------|
| BET Surface Area/ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | 13.64 | 13.9  | 3.40   | 22.64 | 12.85 |
| Nanoparticle Size/nm                         | 431.4 | 431.9 | 1764.9 | 264.9 | 466.8 |



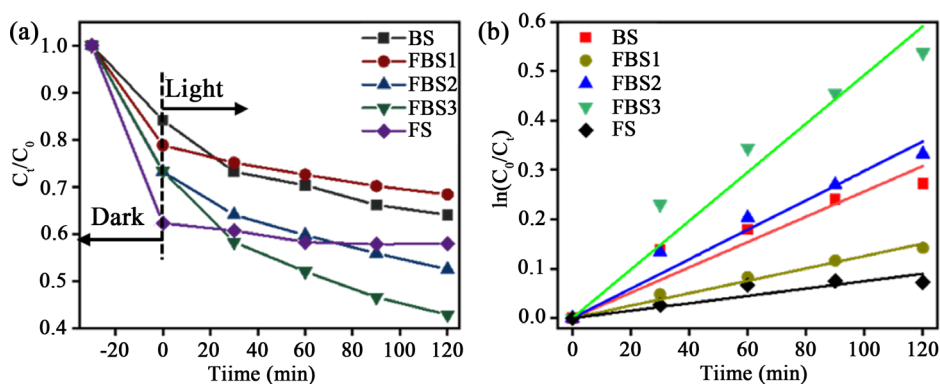
**Figure 3.**  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of BS (a), FBS1 (b), FBS2 (c), FBS3 (d), and FS (e)

**图 3.** BS (a)、FBS1 (b)、FBS2 (c)、FBS3 (d)和 FS (e)的氮气吸附 - 脱附等温线曲线图

### 3.2. 不同样品对 Cr(VI)的光催化还原效果影响

为了探究  $Fe_3S_4$ 、 $Bi_2S_3$ 、FBS1、FBS2 和 FBS3 光催化还原 Cr(VI)的效果, 选取 pH 值为 5 的 Cr(VI)溶液作为处理对象, 结果如图 4(a)所示, 其对一阶动力学方程的拟合图见图 4(b), 拟合数据见表 3。可以看出,  $Fe_3S_4$  对 Cr(VI)暗吸附 30 分钟后就已经达到了吸附饱和, 然后随着光照的进行, Cr(VI)的浓度依然没有下降, 这表明  $Fe_3S_4$  不具备光催化还原 Cr(VI)的能力。而将  $Fe_3S_4$  和  $Bi_2S_3$  进行复合后, 相对于  $Bi_2S_3$  而言, FBS2 和 FBS3 光催化还原 Cr(VI)的效果增强, 而复合后的样品中, FBS1 的光催化还原 Cr(VI)效果最差。为了分析光催化还原 Cr(VI)的过程, 用拟一阶动力学方程对其进行分析, 拟一阶动力学方程为  $\ln(C_0/C_t) = kt$ , 式中  $C_0$  表示在吸附平衡后溶液中 Cr(VI)的浓度,  $C_t$  表示光照一定时间后溶液中 Cr(VI)

的浓度,  $k$  表示催化速率常数,  $t$  表示光催化时间。如表 3 可知, FBS3 对 Cr(VI) 的催化速率常数要高于 FBS2、FBS1、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ 。这表示少量的  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  有利于提升  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  对 Cr(VI) 的催化还原效果。



**Figure 4.** Photoreduction effect diagram (a) and first order kinetic equation fitting diagram (b) of BS, FBS and FS for Cr(VI) under different illumination times

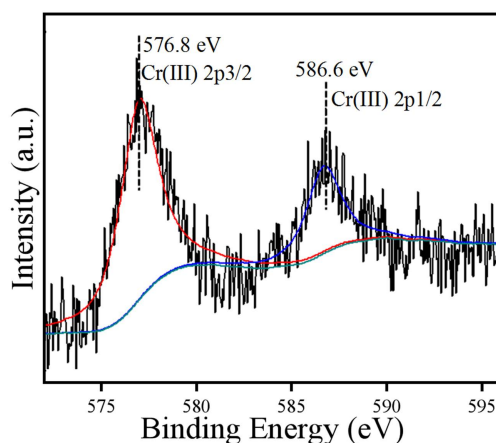
**图 4.** 不同光照时间下样品 BS、FBS 和 FS 对 Cr(VI) 的光催化还原效果图(a)和其对 Cr(VI) 的光催化还原动力学方程拟合图(b)

**Table 3.** First order kinetic equation fitting data table for photoreduction of Cr(VI) by BS, FBS and FS

**表 3.** BS、FBS 和 FS 对 Cr(VI) 的光催化还原的一阶动力学方程拟合数据表

| Sample | K ( $\text{min}^{-1}$ ) | R <sup>2</sup> |
|--------|-------------------------|----------------|
| BS     | 0.00257                 | 0.96030        |
| FBS1   | 0.00126                 | 0.99275        |
| FBS2   | 0.00298                 | 0.98356        |
| FBS3   | 0.00492                 | 0.97721        |
| FS     | 0.00074                 | 0.93301        |

为了探究材料在光催化还原 Cr(VI) 后表面的吸附 Cr 的价态, 对 FBS3 样品进行 XPS 测试, 其 Cr 2p 的 XPS 精细谱图如图 5 所示。结合能为 576.6 eV 和 576.8 eV 的峰对应 Cr(III) 的 Cr 2p 3/2 和 Cr 2p 1/2 轨道, FBS3 表面只有 Cr(III), 这表明经过 120 分钟的光照后, Cr(VI) 在 FBS3 表面被还原为了 Cr(III), 证实了 FBS3 具有较好的光催化还原 Cr(VI) 的能力。



**Figure 5.** The XPS spectra of Cr 2p on FBS3 after photoreduction of Cr(VI)

**图 5.** 光催化还原 Cr(VI) 后 FBS3 表面的 Cr 2p 轨道的 XPS 精细谱图

### 3.3. 不同 pH 值条件下样品对 Cr(VI)的光催化还原效果影响

为了探究溶液 pH 值对  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  光催化还原 Cr(VI)效果的影响,选取 FBS3 为研究对象来处理不同 pH 值的 Cr(VI)溶液,结果如图 6 所示。可以看出随着 pH 值的升高, FBS3 对 Cr(VI)的光催化还原效果逐渐变差。这是由于 Cr(VI)在酸性条件下被还原时需要消耗溶液中的  $\text{H}^+$ , 这表明 Cr(VI)在被 FBS3 光催化还原的同时溶液的 pH 值会升高,而在碱性条件下被还原则会产生  $\text{OH}^-$ , Cr(III)与  $\text{OH}^-$ 形成沉淀从而吸附到 FBS3 表面,抑制催化还原反应。因此在 pH 值为 2 的 Cr(VI)溶液中,其中的  $\text{H}^+$ 数量充足,且产生的 Cr(III)不会形成沉淀,这使得 FBS3 对酸性条件下的 Cr(VI)还原效果较好。然而当 pH 值大于 5 时,溶液中的  $\text{H}^+$ 数量已不足,同时随着光催化还原 Cr(VI)的进行, Cr(VI)溶液的 pH 值提升至碱性,使得 Cr(VI)在被还原为 Cr(III)后吸附到 FBS3 的表面,从而抑制 FBS3 与 Cr(VI)接触,使 FBS3 对 Cr(VI)的光催化还原效果降低。

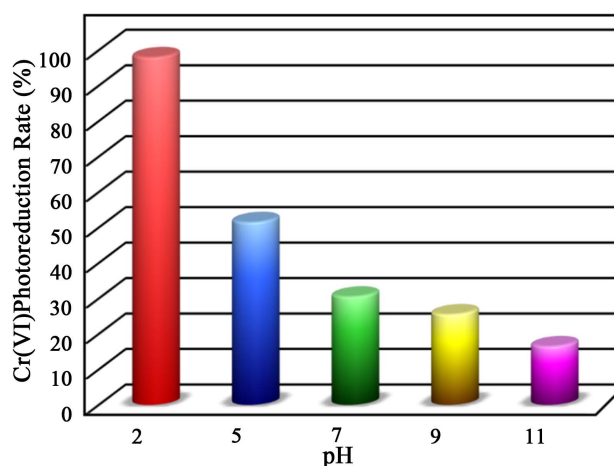


Figure 6. The photoreduction rate of Cr(VI) by FBS3 under different pH value  
图 6. 不同 pH 条件下 FBS3 对 Cr(VI)的光催化还原去除率

### 3.4. $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 对 Cr(VI)的光催化还原稳定性

光催化剂的稳定性也是考察光催化剂的光催化性能的其中一个方面。为了探究  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  对 Cr(VI)的光催化还原稳定性,以 FBS3 为研究对象进行光催化还原 Cr(VI)的循环实验,结果如图 7(a)所示。可以看出, FBS3 在 3 次光催化还原 Cr(VI)实验后,其对 Cr(VI)的去除率已经由 52%降至了 21%,这有可能是

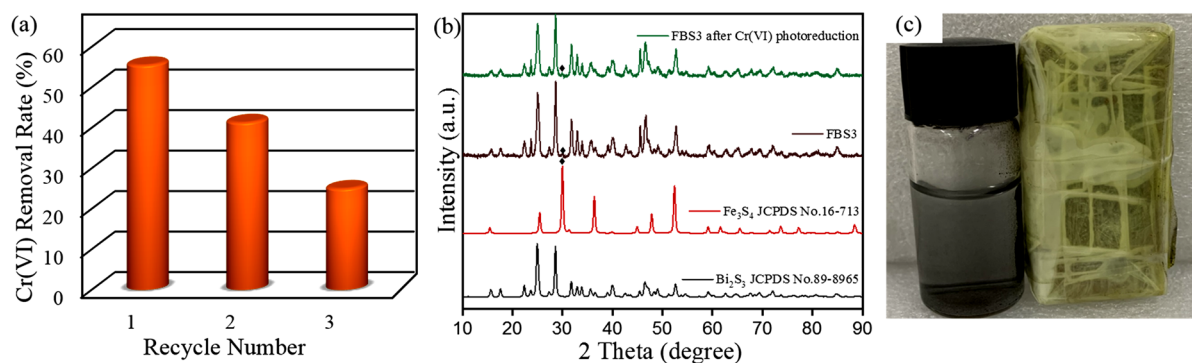


Figure 7. Cycling performance (a), XRD pattern and (b) magnetic recovery (c) of FBS3 for photoreduction of Cr(VI)  
图 7. FBS3 对 Cr(VI)的光催化还原循环效果图(a), 以及光催化还原 Cr(VI)后的 XRD 图(b)和磁性回收图(c)



由于 FBS3 在光催化还原 Cr(VI)后材料表面的 Cr(III)和 Cr(VI)没有被洗脱完全,导致后续吸附 Cr(VI)的能力降低,进而影响了材料下一次光催化还原 Cr(VI)。为了探究 FBS3 在光催化还原 Cr(VI)后的结构与组成是否发生了变化,对反应后的材料进行了 XRD 表征,结果如图 7(b)所示。可以看出,FBS3 在光催化还原 Cr(VI)后,其 XRD 没有变化。同时从图 7(c)可以看出,FBS3 在光催化还原 Cr(VI)后材料依然保持着磁性。

#### 4. 结论

- 1) 在合成过程中通过改变铁源与铋源的添加比例得到了不同  $\text{Fe}_3\text{S}_4:\text{Bi}_2\text{S}_3$  比例的  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 。
- 2) 当  $\text{Fe}^{3+}:\text{Bi}^{3+}$  的比例为 1:2 时,  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  的比表面积大于其他比例的 FBS 材料以及纯的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , 同时其平均粒径也更小,对 Cr(VI)也具有更强的光催化还原效果。
- 3)  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  对酸性条件下的 Cr(VI)具有更大的光催化还原效果,同时 pH 值越高,其对 Cr(VI)的光催化还原效果越差。
- 4)  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$  在光催化还原 Cr(VI)后依然保持着磁性,但是其对 Cr(VI)的光催化循环稳定性还有待提升。

#### 参考文献

- [1] Saha, B. and Orvig, C. (2010) Biosorbents for Hexavalent Chromium Elimination from Industrial and Municipal Effluents. *Coordination Chemistry Reviews*, **254**, 2959-2972. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.06.005>
- [2] Miretzky, P. and Cirelli, A.F. (2010) Cr(VI) and Cr(III) Removal from Aqueous Solution by Raw and Modified Lignocellulosic Materials: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, **180**, 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.060>
- [3] Jin, W., Du, H., Zheng, S., et al. (2016) Electrochemical Processes for the Environmental Remediation of Toxic Cr(VI): A Review. *Electrochimica Acta*, **191**, 1044-1055. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.130>
- [4] Xin, S., Zeng, Z., Zhou, X., et al. (2017) Recyclable *Saccharomyces Cerevisiae* Loaded Nanofibrous Mats with Sandwich Structure Constructing via Bio-Electrospraying for Heavy Metal Removal. *Journal of Hazardous Materials*, **324**, 365-372. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.070>
- [5] Pradhan, D., Sukla, L.B., Sawyer, M., et al. (2017) Recent Bioreduction of Hexavalent Chromium in Wastewater Treatment: A Review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **55**, 1-20. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.040>
- [6] Luo, S., Qin, F., Ming, Y., et al. (2017) Fabrication Uniform Hollow  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  Nanospheres via Kirkendall Effect for Photocatalytic Reduction of Cr(VI) in Electroplating Industry Wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, **340**, 253-262. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.044>
- [7] Qiu, R., Zhang, D., Diao, Z., et al. (2012) Visible Light Induced Photocatalytic Reduction of Cr(VI) over Polymer-Sensitized  $\text{TiO}_2$  and Its Synergism with Phenol Oxidation. *Water Research*, **46**, 2299-2306. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.046>
- [8] Deng, F., Lu, X., Luo, Y., et al. (2019) Novel Visible-Light-Driven Direct Z-Scheme  $\text{CdS}/\text{CuInS}_2$  Nanoplates for Excellent Photocatalytic Degradation Performance and Highly-Efficient Cr(VI) Reduction. *Chemical Engineering Journal*, **361**, 1451-1461. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.176>
- [9] Li, K., Huang, Z., Zhu, S., et al. (2019) Removal of Cr(VI) from Water by a Biochar-Coupled  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  Nanosheets Composite and Performance of a Recycled Photocatalyst in Single and Combined Pollution Systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, **243**, 386-396. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.052>
- [10] Gong, K., Hu, Q., Yao, L., et al. (2018) Ultrasonic Pretreated Sludge Derived Stable Magnetic Active Carbon for Cr(VI) Removal from Wastewater. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **6**, 7283-7291. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04421>
- [11] Qiao, X.Q., Zhang, Z.W., Li, Q.H., et al. (2018) *In Situ* Synthesis of n-n  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  &  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  Heterojunctions for Highly Efficient Photocatalytic Removal of Cr(VI). *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 22580-22589. <https://doi.org/10.1039/C8TA08294D>
- [12] Xie, B., Zhang, H., Cai, P., et al. (2006) Simultaneous Photocatalytic Reduction of Cr(VI) and Oxidation of Phenol over Monoclinic  $\text{BiVO}_4$  under Visible Light Irradiation. *Chemosphere*, **63**, 956-963.

- <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.08.064>
- [13] Qin, F., Zhao, H., Li, G., *et al.* (2014) Size-Tunable Fabrication of Multifunctional Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Porous Nanospheres for Photocatalysis, Bacteria Inactivation and Template-Synthesis. *Nanoscale*, **6**, 5402-5409. <https://doi.org/10.1039/c3nr06870f>
- [14] Rauf, A., Sher Shah, M.S.A., Choi, G.H., *et al.* (2015) Facile Synthesis of Hierarchically Structured Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Photocatalysts for Highly Efficient Reduction of Cr(VI). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **3**, 2847-2855. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00783>
- [15] Yang, L., Sun, W., Luo, S., *et al.* (2014) White Fungus-Like Mesoporous Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Ball/TiO<sub>2</sub> Heterojunction with High Photocatalytic Efficiency in Purifying 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid/Cr(VI) Contaminated Water. *Applied Catalysis B: Environmental*, **156**, 25-34. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.044>
- [16] He, R., Xu, D., Cheng, B., *et al.* (2018) Review on Nanoscale Bi-Based Photocatalysts. *Nanoscale Horizons*, **3**, 464-504. <https://doi.org/10.1039/C8NH00062J>
- [17] Li, B., Huang, H., Guo, Y., *et al.* (2015) Diatomite-Immobilized BiOI Hybrid Photocatalyst: Facile Deposition Synthesis and Enhanced Photocatalytic Activity. *Applied Surface Science*, **353**, 1179-1185. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.049>
- [18] Patil, S.P., Bethi, B., Sonawane, G.H., *et al.* (2016) Efficient Adsorption and Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye over Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bentonitenanocomposites: A Kinetic Study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **34**, 356-363. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.12.002>
- [19] Dekkers, M.J., Passier, H.F. and Schoonen, M.A. (2000) Magnetic Properties of Hydrothermally Synthesized Greigite (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>)—II. High- and Low-Temperature Characteristics. *Geophysical Journal International*, **141**, 809-819. <https://doi.org/10.1046/j.1365-246x.2000.00129.x>
- [20] Yang, S., Li, Q., Chen, L., *et al.* (2020) Synergistic Removal and Reduction of U(VI) and Cr(VI) by Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> Micro-Crystal. *Chemical Engineering Journal*, **385**, 123909-123920. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123909>
- [21] Chang, L., Roberts, A.P., Rowan, C.J., *et al.* (2009) Low-Temperature Magnetic Properties of Greigite (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **10**, 1-14. <https://doi.org/10.1029/2008GC002276>
- [22] Ma, J., Chang, L., Lian, J., *et al.* (2010) Ionic Liquid-Modulated Synthesis of Ferrimagnetic Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> Hierarchical Superstructures. *Chemical Communications*, **46**, 5006-5008. <https://doi.org/10.1039/c0cc00479k>
- [23] Roberts, A.P., Chang, L., Rowan, C.J., *et al.* (2011) Magnetic Properties of Sedimentary Greigite (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>): An Update. *Reviews of Geophysics*, **49**, 1-46. <https://doi.org/10.1029/2010RG000336>
- [24] Patterson, R.R., Fendorf, S. and Fendorf, M. (1997) Reduction of Hexavalent Chromium by Amorphous Iron Sulfide. *Environmental Science & Technology*, **31**, 2039-2044. <https://doi.org/10.1021/es960836v>
- [25] Lin, Y.T. and Huang, C.P. (2008) Reduction of Chromium(VI) by Pyrite in Dilute Aqueous Solutions. *Separation and Purification Technology*, **63**, 191-199. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.05.001>
- [26] Liu, W., Jin, L., Xu, J., *et al.* (2019) Insight into pH Dependent Cr(VI) Removal with Magnetic Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>. *Chemical Engineering Journal*, **359**, 564-571. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.192>
- [27] Shi, Y., Wang, X., Liu, X., *et al.* (2020) Visible Light Promoted Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> Fenton Oxidation of Atrazine. *Applied Catalysis B: Environmental*, **277**, 119229-119262. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119229>