文章编号: 1001-3555(2024)01-0017-09

铁掺杂硫化铋光芬顿降解有机污染物

陈顺通,王 欢*,崔文权

(华北理工大学化学工程学院,河北唐山063210)

摘要:采用微波法制备了 Fe 掺杂 Bi₂S₃ 复合光催化剂 (Fe-Bi₂S₃),用于光芬顿法降解污染物的研究.对 Fe-Bi₂S₃进行了结构、形貌、元素组成、光电化学性能等表征测试,结果表明: Fe-Bi₂S₃ 材料呈无定形结构,光响应性能良好, Fe 掺杂后的复合物光生载流子分离能力得到明显改善.最优掺杂比的 Fe-Bi₂S₃ 复合物在 30 min 内对亚甲基蓝的 光芬顿降解效率高达 99%,且具有良好的稳定性.最后,提出了 Fe-Bi₂S₃ 可能的降解机理.

关键词:硫化铋;铁掺杂;光芬顿协同;降解;污染物

文献标志码:A

中图分类号: O643.32

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.01.003

近年来随着工业化的发展和城市化的进程,产 生了大量的废水,现有的水处理技术中以化学法中 的芬顿技术具有较好的应用前景,芬顿法的优点: 设备简单,降解效果好,但缺点是 pH 范围窄,容易 产生大量铁泥.目前芬顿体系改性技术有电芬顿^[1]、 光芬顿^[2]、光电芬顿^[3]、超声辅助芬顿^[4]等.光芬顿 是在芬顿体系中引入光源,利用半导体的光催化作 用与 Fe 的芬顿作用的协同效应实现对污染物的去 除.其优点在于光照能促进 Fe²⁺和 Fe³⁺的循环,同时 光照射过氧化氢 (H₂O₂)可直接产生羟基自由基 (•OH),提高了其利用率^[5].

硫化铋 (Bi₂S₃) 是一种具有近红外光响应的半导体, 禁带宽度 E_g 为 1.3~1.7 eV^[6], 具有带隙窄, 光响应能力强, 吸附性好等优点^[7], 但光生载流子易复合限制了其光催化降解污染物的性能. 通过元素掺杂^[8] 的方法不仅能改善 Bi₂S₃ 的光响应能力, 还能有效提高光生电荷分离效率, 提高其光催化降解污染物活性. 采用 Fe 离子对 Bi₂S₃ 进行掺杂不仅能改善其上述光电化学性能, 还能通过光芬顿的协同作用进一步提高 Bi₂S₃ 对废水污染物的去除能力. 目前, 关于 Fe 离子掺杂 Bi₂S₃ 半导体光芬顿降解污染物方面的研究还未见报道, 我们通过一系列表征手段和活性测试, 系统考察了 Fe 离子提高 Bi₂S₃ 半导

体光芬顿高效去除污染物的作用机理.为推动光芬顿技术处理废水污染物的发展奠定了理论基础.

1 实验部分

1.1 材料制备

实验所用药品皆为分析纯,实验用水均为超纯水. 1.1.1 单体硫化铋的制备

用微波法制备 Bi₂S₃ 催化材料:称取 0.75 g Bi(NO₃)₃·5H₂O 溶于 5 mL 的乙二醇中,在室温下搅 拌 5 min,得溶液 a. 再称取 1.52 g Na₂S·9H₂O 溶于 25 mL 去离子水中,得溶液 b. 在搅拌下将溶液 b 缓 慢加入溶液 a 中,得溶液 c,再向溶液 c 中加入 0.75 g 的尿素.将溶液 c 搅拌 5 h,再超声 30 min.随后将溶 液 c 微波 (600 W)回流 20 min.自然冷却,用去离子 水和无水乙醇多次洗涤离心 (8 000 r·min⁻¹).最后置 于烘箱中于 80 ℃ 下放置 8 h 后得到样品.

1.1.2 掺铁硫化铋的制备

Fe 掺杂量是根据制备的单质 Bi₂S₃ 所得质量 的 5%(0.012 g)、10%(0.024 g)、20%(0.048 g)、30% (0.072 g)、40%(0.096 g) 占比所得.制备流程同 Bi₂S₃ 制备,铁源采用 FeSO₄·7H₂O.由于催化剂采用 微波法制备,制备时间较传统的水热法大大缩短, 在 Fe 离子元素掺杂过程中,不可避免有大量的 Fe

收稿日期: 2023-09-12;修回日期: 2023-10-20.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22306062); 河北省高等学校科学技术研究项目 (BJK2022013)(National Natural Science Foundation of China (No. 22306062); Science and Technology Project of Hebei Education Department (No. BJK2022013)).

作者简介:陈顺通 (1997-), 男, 硕士研究生在读, 主要从事光催化降解研究 (Chen Shun-tong(1997-), male, master degree candidate, mainly engaged in research of photocatalytic degradation of pollutants).

^{*} 通信联系人, E-mail: wang huan 1987@126.com.

离子游离在反应前驱液中,造成 Fe-Bi₂S₃复合物中 Fe 元素掺杂量低于设计掺杂量.在本实验中对催化 剂中 Fe 的实际含量进行了测定.为了表述方便,对 催化剂名称的标注仍然采用 Fe 元素的理论设计比 例,如5%Fe-Bi₂S₃,10%Fe-Bi₂S₃,20%Fe-Bi₂S₃,30%Fe-Bi₂S₃,40%Fe-Bi₂S₃.作为对比,采用水热法制备了 30%Fe-Bi₂S₃^[9],采用共沉淀法制备了 Fe₂O₃^[10].

1.2 催化剂的表征

物相分析通过 D/max2500/PCX 射线衍射仪在扫 描角度为 5°~80°条件下测量, 微观形貌通过聚焦离 子束场发射扫描电子显微镜 (SEM) 进行分析. 样品 化学状态通过 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 测定, 红外 光谱 (FT-IR) 通过 VERTEX70 红外吸收光谱仪测 量, 紫外光谱 (UV-Vis DRS) 使用岛津 UV3600IPLUS 紫外-可见吸收光谱仪测量, 波长为 200~1 500 nm. 瞬态光电流和阻抗使用 350 W 单弧直流氙灯 (420 nm 滤光片) 对所制备的催化剂电极进行光照, 在 CHI660B 电化学工作站上进行测试. 荧光激发光谱 使用日立 F-7000FL(荧光分光光度计) 在激发波长 270 nm 处测量. 用 Agilent720ES 电感耦合等离子光 谱发生仪 (ICP) 测样品中铁含量.

1.3 光芬顿降解实验

在光催化芬顿协同系统中,采用甲基蓝 (MB) 作为主要目标污染物. 在光化学反应器中进行反应. 可见光通过 350 W 氙灯 (带 420 nm 滤光片)模拟. 在 40 mL 有机溶液中加入催化剂和适量 H₂O₂,在氙 灯 (放置在距反应器 5 cm 处)照射下反应 30 min (循环水控温),每 10 min 取样一次. 样品经 0.22 μm 滤膜过滤后,通过紫外分光光度计测试其浓度变化.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 扫描电镜和元素分析

由图 1(a) 和 (b) 扫描电镜可以看出, 微波法制备的 Bi₂S₃和 30%Fe-Bi₂S₃均呈现无定型的小球状, 粒径约为 50~100 nm, 且有一定程度的团聚. 对比发现, Fe 的掺杂并未明显改变 Bi₂S₃的微观形貌. 采用 ICP 测定了 Fe 元素在复合物中的实际含量 (质量分数), 催化剂样品 5%Fe-Bi₂S₃、10%Fe-Bi₂S₃、 20%Fe-Bi₂S₃、30%Fe-Bi₂S₃、40%Fe-Bi₂S₃、中 Fe 元素 实际含量依次为 0.29%、0.62%、1.25%、1.76%、 1.88%. 可看出, 随着掺杂比例的增大, Fe 元素在复 合物中的含量也逐渐增大, 但实际掺杂量与理论掺 杂量相差较大.



图 1 Bi₂S₃(a) 和 30%Fe-Bi₂S₃(b) 扫描电镜 Fig.1 Bi₂S₃ (a) 30%Fe-Bi₂S₃(b) scanning electron microscopy

2.1.2 结构和性质

为研究所制备催化剂的结晶度,对 Bi₂S₃和 30%Fe-Bi₂S₃进行了 X 射线衍射分析 (图 2(a)),通 过比对 Bi₂S₃标准卡片 JCPDS No.17-0320可知, Bi₂S₃的特征峰与标准卡片中主要的晶面 (211)、 (221)和 (431)很好的对应起来, Fe 的掺杂并未明显



图 2 Bi_2S_3 和 Fe- Bi_2S_3 的 XRD 图 (a) 和 FT-IR 图 (b) Fig.2 XRD (a) and FT-IR (b) spectra of Bi_2S_3 and Fe- Bi_2S_3

改变 Bi₂S₃ 的晶型结构. 为探究催化剂的成键情况, 通过红外表征 (图 2(b)) 发现, 在 1 115 cm⁻¹ 处有 Bi—S 键的伸缩震动^[11], 在 415 cm⁻¹ 的特征峰对应 于 Fe—S 键的伸缩振动, 说明 Fe 成功掺杂进 Bi₂S₃ 中^[12]. 位于 3 426 和 1 657 cm⁻¹ 的特征峰为羟基的伸 缩振动峰, 它主要来源于催化剂表面吸附的水分子. 2.1.3 XPS 分析

为研究制备的复合材料的表面元素和化学状态,对催化剂进行了 XPS 测试,由图 3(a) 全谱可知, Bi₂S₃及 30% Fe-Bi₂S₃均含有 Bi 和 S 元素,同时由 于 30% Fe-Bi₂S₃ 铁实际掺杂量较少 (仅 1.76%),因 而 30% Fe-Bi₂S₃ 全谱中未体现. 图 3 中 (b)、(c) 显示了 Fe 2p 和 Bi 4f 及 S 2p 高分辨 XPS 图谱, 对 Bi 4f、Fe 2p、S 2p 分峰得到相 应的图, 由图 3(b)Fe 2p 可知, 在 713.9 和 726.4 eV 结合能处的特征峰对应 Fe³⁺, 位于 711.2 和 723.3 eV 结合能处的特征峰对应 Fe^{2+[13-14]}, 表明 30%Fe-Bi₂S₃ 中 Fe 的价态 2 价和 3 价均有, 并在降解过程 中参与铁离子循环, 加快污染物的降解. 由图 3(c) Bi 4f 分峰可知, 158.2 和 163.46 eV 结合能处的特征 峰对应 Bi³⁺, 证明 Bi 是以 Bi^{3+[15]} 的形式存在. 同时 由 S 2p 分峰可知, 162.10 和 160.82 eV 结合能处的 特征峰对应 S²⁻, 表明 S 是以 S²⁻的形式存在^[16].





2.1.4 光电性质分析

固体紫外漫反射可测催化剂的吸光范围.从 图 4(a) 中可看出催化剂在 200~1 500 nm 范围内全 吸收, Fe 的掺杂没有明显改变 Bi₂S₃ 在 200~1 500 nm 范围内对光的强吸收响应性能.图 4(a) 为 Bi₂S₃ 和不同铁掺杂量的 Fe-Bi₂S₃ 的紫外可见漫反射图, 图 4(b) 为对应的带隙图, 掺杂后催化剂带隙变小, Bi₂S₃ 带隙 E_g 值为 1.30 eV, 30%Fe-Bi₂S₃ 带隙 E_g 值 为 1.17 eV. 图 4(c) 为 Bi₂S₃ 及不同 Fe 掺杂比例 Fe-Bi₂S₃ 的荧光光谱, Bi₂S₃ 的荧光峰在 707 nm 处出现, 掺杂铁后荧光强度较单体均有下降, 且 30%Fe-Bi₂S₃ 催化剂具有最低的荧光强度, 说明掺杂后催化





and TRPL spectra (d) of Bi_2S_3 and $Fe-Bi_2S_3$

剂光生载流子易分离,具有更高的反应活性.通过荧 光寿命的表征 (图 4(d),表 1)可以看出,掺杂铁之 后,复合催化剂的荧光寿命得到提高,当掺杂量达 到 30%时荧光寿命达到了 2.136 μs,较长的荧光寿 命也是光催化活性提高的关键.

表 1	Bi ₂ S ₃	和	30%Fe-Bi ₂ S ₃	荧光寿命	(τ)
-----	--------------------------------	---	--------------------------------------	------	----------

```
Table 1 The fluorescence lifetime (\tau) of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and 30%Fe-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>
```

Samples	B_1	B_2	$\tau_1/\mu s$	$ au_2/\mu s$	$ au/\mu s$
Bi ₂ S ₃	0.319	0.691	0.144	1.038	0.635
30%Fe-Bi ₂ S ₃	0.430	0.570	0.615	4.226	2.136

催化剂光生电子和空穴的分离能力可通过瞬态 光电流来比较. 图 5(a) 对比了 Bi₂S₃ 及不同掺杂比 例 Fe-Bi₂S₃ 的光电流图. 掺杂后光电流响应均有提 高, 且 30%Fe-Bi₂S₃ 具有最高的光电流响应, 光电流 强度为 Bi₂S₃ 的 3 倍. 图 5(b) 是催化剂的交流阻抗 图. EIS 图谱中圆弧半径越小说明载流子分离效果 越好. 30%Fe-Bi₂S₃ 圆弧半径最小, 即光生电子和空 穴分离效果达到最高. 通过 Mott-Schotty 曲线测试 得到 Bi₂S₃ 和 30%Fe-Bi₂S₃ 的平带电位图. 从图 5(c) 可以看出 Bi₂S₃ 和 30%Fe-Bi₂S₃ 均为 n 型半导体, 平 带电位分别为-0.72 和-0.60 eV (V vs SCE)^[17-18], 可 以看出, Fe 掺杂后复合物的平带电位发生了正移, 说明掺杂后的复合物价带上的光生空穴具有更强的 氧化能力.

2.2 光芬顿降解及稳定性测试

2.2.1 铁掺杂量和反应体系筛选及 TOC 测试

图 6(a) 为微波法制备的 Bi₂S₃ 和不同铁掺杂 Fe-Bi₂S₃ 在光芬顿条件下对亚甲基蓝 (MB) 的降解活 性, H₂O₂ 添加量为 30 μL. 可以看出掺杂后都较单体 有了提升, 当铁掺杂比例为 30% 时, MB 的去除率 达到 99%, 为 Bi₂S₃ 的 1.8 倍. 同时比较了用水热法





制备的 30%Fe-Bi₂S₃ 其在 30 min 内降解效率仅为 12%. 图 6(b)显示了 30%Fe-Bi₂S₃ 催化剂在光催化, 芬顿和光催化-芬顿协同条件下分别对 MB 的降解 作用.结果表明光芬顿体系中 30%Fe-Bi₂S₃ 对 MB 的降解率分别为芬顿和光催化的 1.32 倍和 1.57 倍, 为 Fe₂O₃ 光芬顿的 8.25 倍.为研究降解后体系中的 总有机碳 (TOC)含量,以 MB 为目标污染物,分别 对 30%Fe-Bi₂S₃ 在 3 种体系下反应后的溶液进行 TOC 测试. 从图 6(c)中可知,在光催化-芬顿协同体 系中效果最佳, TOC 去除率为 66%,可看出光催化-芬顿协同具有良好的矿化能力.

2.2.2 H2O2 浓度和 pH 筛选

探究了 H₂O₂ 浓度和体系 pH 对催化剂光芬顿 降解效果的影响. 由图 7(a) 可知, 当 H₂O₂ 投加量为 30 μL 时, 对 MB 的降解效率在 30 min 内达到了 99%. 图 7(b) 表明通过 Fe-Bi₂S₃ 催化剂对浓度为 30 mg·L⁻¹ 的 MB 溶液在反应体系 pH 为 1、3、5、7、 9、11条件下进行降解 (通过 1 mol·L⁻¹ 的盐酸和 2 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液调节 pH),发现在 pH 为 3 时,催化剂对 MB 的降解率最高, MB 几乎被完全 降解.

2.2.3 不同阴离子、不同污染物

在反应体系中分别加入 5 mmol·L⁻¹ Na₂SO₄、 NaNO₃、NaHCO₃、Na₂CO₃、NaCI、Na₃PO₄,探究了 不同阴离子对催化剂光芬顿降解效果的影响.如 图 8(a) 所示,加入 Na₂SO₄ 和 NaCl 后,催化剂光芬 顿降解污染物的性能略有提升.原因可能是 SO₄²⁻ 和 H₂O₂ 分解产生的•OH 反应产生 SO₄²⁻自由基攻 击有机污染物,从而产生更多的活性物种,加快污染 物的降解^[19],而 Cl⁻和 H₂O₂ 分解产生的•OH 反应产 生 Cl 自由基, Cl 自由基可继续和 Cl⁻反应产生 Cl₂⁻ 自由基,从而攻击污染物使其降解^[20].而加入一些水 解呈碱性的盐类如 NaHCO₃、Na₂CO₃ 和 Na₃PO₄ 后, 催化剂的活性明显得到抑制.结合图 7(b) 和图 8(a)



图 6 Bi₂S₃ 和 Fe-Bi₂S₃ 的光芬顿协同降解活性图 (a); 30%Fe-Bi₂S₃ 不同降解过程降解活性图及 Fe₂O₃ 光芬顿降解图 (b) 以及 TOC 去除率图 (c)

 $\label{eq:Fig.6} Fig.6\ PhotoFenton\ degradation\ activities\ of\ Bi_2S_3\ and\ Fe-Bi_2S_3\ (a);\ different\ degradation\ process\ activities\ of\ 30\% Fe-Bi_2S_3\ and\ Fe_2O_3\ PhotoFenton\ degradation\ diagram(b);\ removal\ of\ TOC\ over\ 30\% Fe-Bi_2S_3(c)$



图 7 不同 H_2O_2 量 (a) 以及 pH 值 (b) 对 30%Fe-Bi₂S₃ 光芬顿降解活性的影响 Fig.7 Effects on different H_2O_2 (a) and pH (b) of the PhotoFenton degradation activity on 30%Fe-Bi₂S₃

的实验结果,可以看出 Fe-Bi₂S₃复合催化剂高效的 光芬顿降解污染物活性适宜在酸性条件下进行.碱 性条件会抑制复合催化剂中 Fe 离子与光生电子、 双氧水的相互作用,从而降低活性. 为了探究催化剂的普适性,对不同污染物亚甲 基蓝 (MB)、日落黄 (YS)、孔雀石绿 (MG) 和甲基 橙 (MO) 进行了光芬顿降解测试,污染物浓度均为 30 mg·L⁻¹ 通过图 8(b) 可以看出, 30%Fe-Bi₂S₃ 复合





Fig.8 Effects of different anions (a) and different pollutants (b) on 30%Fe-Bi₂S₃ activity

催化剂在 30 min 内对不同染料污染物分子均有很好的光芬顿降解性能.催化剂对污染物的去除效率均高达 90% 以上,具有良好的普适性.

2.2.4 循环稳定性

为探究催化剂的稳定性及铁离子的浸出效率, 对 30%Fe-Bi₂S₃ 进行循环实验,发现催化剂在 5 次 循环后仍能保持 80% 以上的降解效率 (图 9(a)).同 时通过铁离子浸出实验可知图 9(b),在 5 次反应结







2.3 机理分析

对 30%Fe-Bi₂S₃ 进行了自由基捕获实验, 分别 用乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na)、对苯醌 (PBQ)、 异丙醇 (IPA) 对反应体系中的 h⁺、O₂⁻和•OH 进行 淬灭实验. 由图 10(a) 可以看出加入 IPA 后降解被 极大的抑制, 降解效率低至 10%, 而加入 EDTA-2Na 后降解效果达到 56%, 加入 PBQ 后降解效果达 到 82%, 这表明出•OH 为主要的活性物种, 其次 h⁺ 和•O, 也是降解体系中的活性物种.

对复合催化剂光芬顿降解污染物机理进行了分析,图 10(b)为降解污染物机理图.Fe-Bi₂S₃在可见光的照射下生成光生电子,Fe-Bi₂S₃所产生的电子一部分被Fe²⁺接收,参与到了Fe³⁺/Fe²⁺离子对的循环,加快H₂O₂分解产生•OH.另一部分电子可直接与H₂O₂反应,使H₂O₂分解产生•OH.最后,还有一部分电子与水中的溶解氧(O₂)发生反应,使其生





成•O₂⁻, 在•OH 与•O₂⁻的共同作用下降解亚甲基蓝. 在整个反应过程中, 在光生电子与 H₂O₂ 的双重作 用下实现了 Fe³⁺/Fe²⁺的高效循环. 催化剂中的光生 空穴直接参与有机污染物的氧化降解过程.

 $\text{Fe-Bi}_2\text{S}_3 + hv \to \text{h}^+ + \text{e}^- \tag{1}$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \bullet OH$$
 (2)

$$\mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{e}^{-} \to \mathrm{Fe}^{2+} \tag{3}$$

 $H_2O_2 + e^- \rightarrow \bullet OH + OH^-$ (4)

$$\mathbf{O}_2 + \mathbf{e}^- \to \mathbf{\bullet} \mathbf{O}_2^- \tag{5}$$

3 结论

采用微波法制备了 Fe-Bi₂S₃ 复合催化剂. Fe-Bi₂S₃ 复合物展现出优异的光芬顿协同降解有机污染物的活性和良好的稳定性. Fe 掺杂后的 Bi₂S₃ 光 芬顿性能提高的原因是 Bi₂S₃ 在光催化过程中产生的大量光生电子有效促进了 Fe 离子在芬顿降解中的循环过程,在双氧水参与的作用下,实现了高效的 光催化-芬顿协同作用.

参考文献:

[1] a. Yao Y, Pan Y, Yu Y, *et al.* Bifunctional catalysts for heterogeneous Electro-Fenton processes: a review [J]. *Environ Chem Lett*, 2022, 20(6): 3837–3859.
b. Li Chao(李超), Chen Xiao-fei(陈晓飞), Yue Xin(岳欣), *et al.* Preparation of perovskite LaFe_xCu_(1-x)O₃ heterogeneous fenton catalyst and its degradation of methylene blue (钙钛矿型 LaFe_xCu_(1-x)O₃ 固相芬顿催 化剂制备及其降解亚甲基蓝性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2021, 35(6): 503–517.

c. Zheng Hui-qin(郑会勤), Fan Yao-ting(樊耀亭). Study

of photocatalytic hydrogen production performance and mechanism of 'open butterfly' compounds("开放型蝶形"化合物光催化产氢性能与机理探究)[J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2023, **37**(4): 331-341.

 [2] a. Liang L, Ji L, Ma Z, et al. Application of Photo-Fenton-membrane technology in wastewater treatment: a review [J]. Membranes, 2023, 13(4): 369.

b. Zhou Fei(周飞). Research progress of graphitic carbon nitride for photocatalytic oxidation of benzyl alcohol coupled with hydrogen production(石墨相氮化 碳在光催化苯甲醛氧化耦合制氢领域的研究进 展)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2023, **37**(4): 397-404.

- [3] Brillas E. A review on the Photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies[J]. *Chemo-sphere*, 2020, **250**: 126198.
- [4] Ramos M D N, Santana C S, Velloso C C V, et al. A review on the treatment of textile industry effluents through Fenton processes[J]. Process Saf Environ, 2021, 155: 366–386.
- [5] Li J, You J, Wang Z, et al. Application of α-Fe₂O₃based heterogeneous Photo-Fenton catalyst in wastewater treatment: A review of recent advances [J]. Environ Chem Eng, 2022, 10(5): 108329.
- [6] Sahu M, Park C. A comprehensive review on bismuthsulfide-based compounds[J]. *Mater Today Sustain*, 2023, 23: 100441.
- He R, Xu Di-fa, Cheng Bei, *et al.* Review on nanoscale Bi-based photocatalysts [J]. *Nanoscale Horiz*, 2018, 3(5): 464–504.
- [8] Ivanets A I. Catalytic degradation of methylene blue on

magnesium ferrite doped with lanthanides[J]. *J Water Chem Techno*, 2021, **43**: 193–199.

- [9] Helal A, Harraz F A, Ismail A A, et al. Controlled synthesis of bismuth sulfide nanorods by hydrothermal method and their photocatalytic activity[J]. Mater Design, 2016, 102: 202–212.
- [10] Xu Xiao-rong (许小荣), Li Jian-fen (李建芬), Xiao Bo (肖 波), et al. Preparation and process optimization of nanometer iron oxide by homogeneous precipitation method (均匀沉淀法制备纳米氧化铁及工艺优化)[J]. Inorg Chem Ind (无机盐工业), 2009, 41(6): 14-16.
- [11] Zhang L, Hou S, Li P, et al. Decorating red-light-emissive, N-doped carbon dots on bismuth sulfide to promote the photocatalytic activity[J]. Colloids Surfaces A, 2021, 618: 126397.
- [12] Ajibade P A, Paca A M. Tris (dithiocarbamato) iron (III) complexes as precursors for iron sulfide nanocrystals and iron sulfide-hydroxyethyl cellulose composites[J]. J Sulfur Chem, 2019, 40(1): 52–64.
- Huang W, Xing C, Wang Y, *et al.* Facile fabrication and characterization of two-dimensional bismuth (III) sulfide nanosheets for high-performance photodetector applications under ambient conditions[J]. *Nanoscale*, 2018, **10**(5): 2404–2412.
- [14] Jaiswal A, Das R, Vivekanand K, et al. Effect of reduced particle size on themagnetic properties of chemically synthesized BiFeO₃ nanocrystals[J]. J Phys Chem C, 2010, 114(5): 2108–2115.

- [15] Zhou W, Li Y, Huang H X, et al. Preparation and photoelectric properties of holmium-doped bismuth sulfide film[J]. Mat Sci Semicon Proc, 2022, 143: 106467.
- [16] Lee W P C, Kong X Y, Tan L L, et al. Molybdenum disulfide quantum dots decorated bismuth sulfide as a superior noble-metal-free photocatalyst for hydrogen evolution through harnessing a broad solar spectrum[J]. Appl Catal B-Environ, 2018, 232: 117–123.
- [17] Ma Jin-huan (马金环), Wei Zhi-qiang (魏智强), Ding Mei-jie (丁梅杰), et al. Preparation of g-C₃N₄/FeOCl nanocomposites and their photoFenton degradation properties of RhB (g-C₃N₄/FeOCl 纳米复合材料的制备 及其光芬顿降解RhB性能)[J]. Acta Mater Compos Sin (复合材料学报), 2023, 40(10): 5820-5829.
- [18] Onwudiwe D C, Olatunde O C, Nkwe V M, *et al.* Dual S-scheme heterojunction g-C₃N₄/Bi₂S₃/CuS composite with enhanced photocatalytic activity for methyl orange degradation[J]. *Inorg Chem Commun*, 2023, 155: 111075.
- [19] Liang C, Wang Z S, Mohanty N. Influences of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20 °C [J]. *Sci Total Environ*, 2006, 370(2/3): 271–277.
- [20] Yang Yi(杨一). Effect mechanism of inorganic anions on degradation of typical organic pollutants in water by
 •OH and SO₄⁻(无机阴离子对•OH 和 SO₄⁻ 降解水中
 典型有机污染物的影响机制) [D]. Harbin(哈尔滨):
 Harbin Institute of Technology (哈尔滨工业大学), 2015.

Iron-doped Bismuth Sulfide PhotoFenton Degrades Organic Pollutants

CHEN Shun-tong, WANG Huan^{*}, CUI Wen-quan

(College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: Fe-doped Bi_2S_3 composite photocatalyst (Fe- Bi_2S_3) was prepared by microwave method for the degradation of pollutants by PhotoFenton method. The structure, morphology, elemental composition and photoelectrochemical properties of Fe- Bi_2S_3 have been characterized. The results show that Fe- Bi_2S_3 has an amorphous structure and good photoresponse performance. The photogenerated carrier separation ability of Fe- Bi_2S_3 is obviously improved. The PhotoFenton degradation efficiency of methylene blue by 30%Fe- Bi_2S_3 photocatalyst is up to 99% within 30 min. The as-prepared photocatalyst has good stability. Finally, the possible degradation mechanism of Fe- Bi_2S_3 was proposed.

Key words: bismuth sulfide; iron-doped; PhotoFenton synergy; degradation; pollutant