

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021120501

何丹, 刘元元, 肖文燕, 等. 硫化亚铁微粒的水热法合成及其对水溶液中 Cr(VI) 的去除性能[J]. 环境化学, 2023, 42(5): 1690-1696.

HE Dan, LIU Yuanyuan, XIAO Wenyan, et al. Hydrothermal synthesis of ferrous sulfide particles and their performance for the removal of Cr(VI) from aqueous solution[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (5): 1690-1696.

硫化亚铁微粒的水热法合成及其对水溶液中 Cr(VI) 的去除性能*

何丹^{1,2} 刘元元^{1,2**} 肖文燕^{1,2,3} 王涛^{1,2} 张桐^{1,2}

(1. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆, 400044; 2. 重庆大学环境与生态学院, 重庆, 400044; 3. 重庆水利电力职业技术学院, 重庆, 402160)

摘要 借助扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 等手段, 对水热合成的硫化亚铁 (FeS) 微粒进行特性表征, 探究了水/乙二胺体积比、反应时间、反应温度、S/Fe 物质的量比等因素对 FeS 微粒微观形貌的影响; 通过批实验观测了具有不同形貌的 FeS 微粒对水溶液中 Cr(VI) 的去除性能. 结果表明, 在 S/Fe 物质的量比=1—4 时, 随着 S/Fe 物质的量比的增大, FeS 形貌由片状逐渐转变为棒状; 水/乙二胺体积比、反应温度和反应时间对 FeS 的形貌的影响不显著, 均呈片状. FeS 微粒可有效去除水溶液中的 Cr(VI), 当溶液 pH=5.5 时, 0.5 g·L⁻¹ 的片状和棒状 FeS 对初始浓度为 170 mg·L⁻¹ 的水溶液中 Cr(VI) 的去除率分别为 79.4% 和 99.9%.

关键词 水热合成, FeS 微粒, Cr(VI), 影响因素.

Hydrothermal synthesis of ferrous sulfide particles and their performance for the removal of Cr(VI) from aqueous solution

HE Dan^{1,2} LIU Yuanyuan^{1,2**} XIAO Wenyan^{1,2,3} WANG Tao^{1,2} ZHANG Tong^{1,2}

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment of Ministry of Education, Chongqing, 400044, China; 2. College of Environment and Ecology, Chongqing, 400044, China; 3. Chongqing Water Resources and Electric Engineering College, Chongqing, 402160, China)

Abstract Ferrous sulfide (FeS) particles were prepared via a hydrothermal synthesis method, and then characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The effects of water-to-ethylenediamine volume ratio, reaction time, reaction temperature and S: Fe molar ratio on the micromorphology of FeS particles were investigated. The removal of aqueous Cr(VI) using FeS particles with various morphologies was determined through batch tests. The results showed that the morphology of FeS particles gradually changed from flake-shaped to rod-shaped, as the S: Fe molar ratio increased from 1 to 4. The water-to-ethylenediamine volume ratio, reaction temperature, and reaction time had insignificant effects on the morphology of FeS particles, which remained flake-shaped. The removal efficiencies of aqueous Cr(VI) using 0.5 g·L⁻¹ flake-shaped and rod-shaped FeS at a pH of 5.5 and initial Cr(VI) concentration of 170 mg·L⁻¹ were 79.4% and 99.9%, respectively.

Keywords hydrothermal synthesis, FeS particles, hexavalent chromium, influencing factors.

2021 年 12 月 5 日收稿 (Received: December 5, 2021).

* 国家自然科学基金 (51778084) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51778084).

** 通信联系人 Corresponding author, Tel: 02365122676, E-mail: Liuyuanyuan@cqu.edu.cn

硫化亚铁(FeS)常被用于六价铬(Cr(VI))污染水体的治理修复,主要通过吸附、还原、和共沉淀作用等去除水体中的 Cr(VI)。FeS 材料的颗粒尺寸、比表面积、形状、存在形态、稳定性等因素对其 Cr(VI) 的去除性能有显著影响^[1-4]。与天然 FeS 矿物相比,人工合成的 FeS 颗粒具有更大的比表面积和更高的反应活性;采用羧甲基纤维素、海藻酸钠等稳定剂对其进行表面修饰后,可以有效防止颗粒的聚集,使得 FeS 活性更稳定,对 Cr(VI) 的去除性能可得到显著提升^[5-7]。

FeS 的形貌对 Cr(VI) 的去除性能可能产生较大影响。Li 等^[8]使用合成的梭形 FeS 颗粒修复铬污染土壤,当 FeS/Cr(VI) 物质的量比=1.5:1 时,在 3 d 内可以去除 98% 的 Cr(VI),Cr(VI) 浓度由 1407 mg·kg⁻¹ 降低至 16 mg·kg⁻¹。Liu 等^[7]采用椭球形纳米 FeS 处理水溶液 Cr(VI),在 pH=5.6 时去除性能为 683 mg Cr(VI)/g FeS,去除率高达 92.48%;Wang 等^[9]使用棒状 FeS 去除水溶液中 Cr(VI),当 FeS/Cr(VI) 物质的量比=4 时,可在 30 min 内完全去除水溶液中 Cr(VI)。

利用溶剂热法、均相沉淀法、NaBH₄ 还原法、生物法等方法^[8,10-12]制备的 FeS 颗粒形貌差异较大。Sines 等^[13]采用溶剂热法在 Fe²⁺/S²⁻ 物质的量比为 5:3.12、200 °C 下反应 4 h 后,合成了 FeS 纳米片,平均厚度约为 30 nm。Li 等^[8]在氮气保护下将等量的 S²⁻ 溶液逐滴加入至 Fe²⁺-CMC 溶液中制备了梭形的 FeS,平均长度为 400 nm,中间直径约为 100 nm。Kim 等^[10]采用改性的 NaBH₄ 还原法将 S₂O₄²⁻ 溶液以 3:1 的体积比加入至 Fe³⁺ 溶液中合成了球形 FeS。Xiong 等^[14]制备了微球状 FeS 纳米颗粒,并通过批处理试验表明 FeS 纳米颗粒可以有效地固定沉积物中的 Hg,当 FeS/Hg 物质的量比为 26.5 时,Hg 浸出浓度降低 97%,毒性浸出率降低 99%。程千文^[12]利用希瓦氏菌在代谢过程中将 Fe³⁺ 和 S₂O₃²⁻ 还原为 Fe²⁺ 和 S²⁻ 后,合成了球状 FeS,粒径范围在 20—100 nm。

目前,水热法已被应用于合成形貌多样的硫化物材料,反应时间、反应温度、溶剂、反应物的物质的量比等合成条件会对产物形貌产生显著影响^[15]。Gorai 等^[16]研究表明在乙二醇和水比例在 100:0—0:100 范围内,随着乙二醇和水的比例减小,趋于球形的铜离子与硫脲的配合物逐渐形成,使 Cu_{1-x}S_x 形貌从树枝状转变为棒状最后成为球状。用水热法合成 Bi₂S₃ 微/纳米材料时,当反应时间从 10 min 延长到 6 h 时,合成的 Bi₂S₃ 形貌从纳米带束转变为完整的、均匀的花状结构^[17]。Kar 和 Chaudhuri^[17]证实了在反应温度为 150—230 °C 范围内,升高温度可使 FeS₂ 由纳米线转变为纳米片;Wu 等^[18]发现,当 S/Zn 物质的量比分别为 1:1、2:1 时,ZnS 形貌从片状转变为球形。但是,当前对影响水热法合成 FeS 颗粒形貌的主要影响因素仍不清楚^[19]。

本研究旨在观测识别水热法控制 FeS 形貌的影响因素,并以水溶液中六价铬 Cr(VI) 作为目标污染物,探究不同形貌的 FeS 对 Cr(VI) 的去除性能。具体包括:(1)分析溶剂比、反应温度、反应时间和铁硫物质的量比等因素对人工合成 FeS 颗粒形貌的影响;(2)探究具有棒状和片状等形貌的人工合成 FeS 颗粒对 Cr(VI) 的去除性能。

1 材料与方 法(Materials and methods)

1.1 试剂与仪器

主要试剂:氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、L-半胱氨酸(C₃H₇NO₂S)、乙二醇(EN)、无水乙醇(C₂H₅OH)、重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)、吗啉乙磺酸(MES)、氢氧化钠(NaOH)、丙酮(C₃H₆O),以上试剂均为分析纯。

主要仪器:马弗炉(SX2-2.5-10NP,上海一恒科学仪器有限公司)、回旋振荡器(THZ-98C,上海一恒科学仪器有限公司)、冷冻干燥机(SCIENTZ-18N,宁波新芝生物科技有限公司)、台式低速离心机(TD5A,金坛市科析仪器有限公司)、真空干燥箱(DZF-6010,重庆东悦仪器有限公司)、高压反应釜(100 mL,西安常仪仪器设备有限公司)、紫外可见分光光度计(T6,北京普析通用仪器有限公司)、超纯水机(UPT-II-10T,成都超纯科技有限公司)。

1.2 FeS 颗粒的水热合成

采用 Min 等^[19]报道的 FeS 微粒的水热合成方法,称取 L-半胱氨酸(C₃H₇NO₂S)溶于 35 mL 乙二醇溶液中,称取氯化铁(FeCl₃·6H₂O)溶于 35 mL 乙二醇溶液中,用磁力搅拌混合 30 min 后移入 100 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,置入马弗炉中加热至 180、190、200 °C,反应 4、8、24 h,而后将高压反

应釜从马弗炉中移出,等待其冷却至室温,将高压反应釜中的混合溶液转移至聚丙烯离心管中,在 5000 r·min⁻¹ 条件下离心 10 min 后,弃去上清液并向离心管中加入无氧水,振荡离心管使固体重新悬浮后继续离心,洗涤 3 次后用无水乙醇重复上述步骤 3 次.将洗净的 FeS 固体置入真空干燥箱,于 50 °C 干燥 8 h 后研磨过 200 目标标准筛,充氮气后于 4 °C 密封保存.

1.3 水溶液中 Cr(VI) 的去除

在 250 mL 锥形瓶中加入 K₂Cr₂O₇ 溶液,用 MES 和 NaOH 溶液将 pH 调节至 5.5;溶液体积 100 mL, Cr(VI) 初始浓度为 170 mg·L⁻¹, 溶液中投加 0.5 g·L⁻¹ 的 FeS; 采用氮气吹脱保持无氧条件,密封后置于温度为 25 °C、振荡速率为 200 r·min⁻¹ 的恒温振荡器内持续振荡,每组实验设有两个平行样,待反应一定时间间隔后移取上清液,采用 0.45 μm 滤膜过滤,测定滤液中的 Cr(VI) 浓度.

1.4 测试与表征

采用《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB7464—87) 测定水溶液中 Cr(VI) 浓度. 采用 D/max 2500PC X-射线粉末衍射仪(XRD)(日本理学)对样品进行测试,分析衍射图谱. 测试为 Cu 靶,扫描为连续扫描,扫描范围为 10°—90°,扫描速度为 4(°)·min⁻¹,步长为 0.02°,管压和管流分别为 40.0 kV 和 150.0 mA; 采用 JEOL 公司的 JSM-7800F 场发射扫描电镜对样品进行形貌分析.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 FeS 晶体生成机制

Fe(III) 被乙二胺还原后生成 [Fe(EN)₂]²⁺ 配合物,该配合物可取代 L-半胱氨酸分子中—COOH 上的质子,并形成 HSCH₂(NH₂)COO-Fe-(OH)₂, 其性质不稳定,极易分解形成 FeS 晶核,晶核逐渐生长为 FeS 微粒^[19-20]. HSCH₂CH(NH₂)COO-Fe-(OH)₂ 是 FeS 合成的真实前驱体. 反应方程式见式(1—3):



图 1 展示了合成样品的 SEM-EDS 和 XRD 谱图. 图 1a、b 可以看出,在合成的样品中检测到了 Fe、S 元素,且二者质量比分别为 58.5% 和 41.5%,说明合成样品由 Fe、S 元素组成. 图 1c 中, S/Fe 物质的量比为 1 和 3 合成的样品在 2θ=17.64° 均出现了尖锐的衍射峰,可以对应 FeS(JCPDS 15-0037) 在 001 晶面处的特征衍射峰,由此可进一步确定所合成的物质为 FeS 晶体,与 Sines^[13] 和 Thomas^[11] 等用水热法合成的 FeS 的表征结果一致.

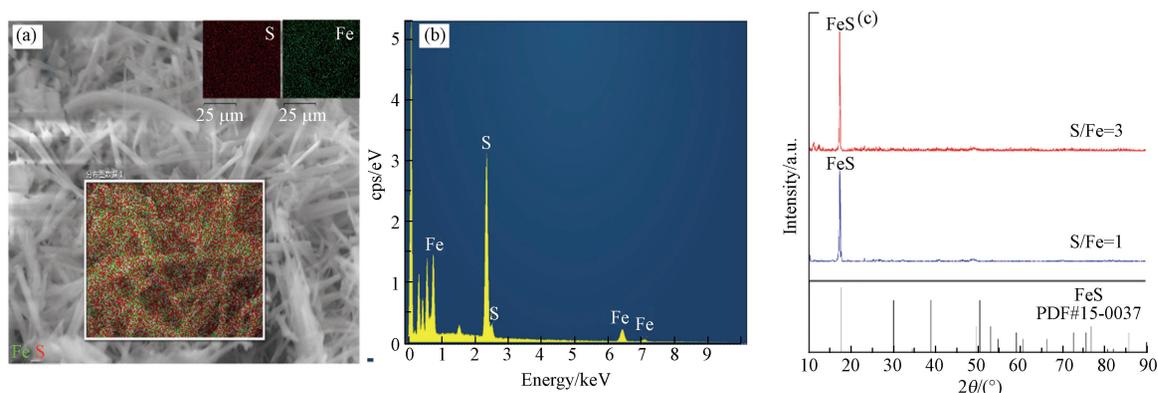


图 1 FeS 微粒的 (a) SEM 图像、(b) EDS 图和 (c) XRD 谱

(纯 EN Pure EN, 反应温度 Reaction temperature 200 °C, 反应时间 Reaction time 4 h)

Fig.1 XRD patterns and SEM-EDS images of FeS by (a) SEM analysis, (b) EDS analysis, (c) XRD analysis

2.2 人工合成 FeS 颗粒形貌的影响因素

2.2.1 水/乙二胺(EN)体积比

图 2 展示了用不同水/乙二胺(EN)溶剂体积比时合成 FeS 的 SEM 图像. 随着乙二胺(EN)比例的

增大,合成的 FeS 颗粒形主要呈现片状,部分镶嵌组合在一起.当水/EN=1:1 和 1:2 时,单个片状紧密聚集并形成分层结构,厚度约为 1—3 μm ;水/EN=1:3 时,FeS 转变为片状镶嵌的形貌,厚度减小,均小于 1 μm ;当溶剂为纯 EN 时合成的 FeS 呈现分散的薄片,大小不均匀,而且分散度更大.片状 FeS 是 L-半胱氨酸分解后释放 H_2S 气体促使球状 FeS 分裂而成^[21-22].在 FeS 晶核生长过程中由于乙二胺吸附在晶体表面,晶体的团聚会被阻止^[20].随着乙二胺浓度的增大,乙二胺对 Fe 元素的络合能力逐渐加强,通过双齿双核络合成键作用使 FeS 晶体片相互聚集.但是,过量乙二胺的存在会使络合成键方式由双齿双核转变为双齿单核,FeS 晶体片又恢复到了分散的状态^[16,23].

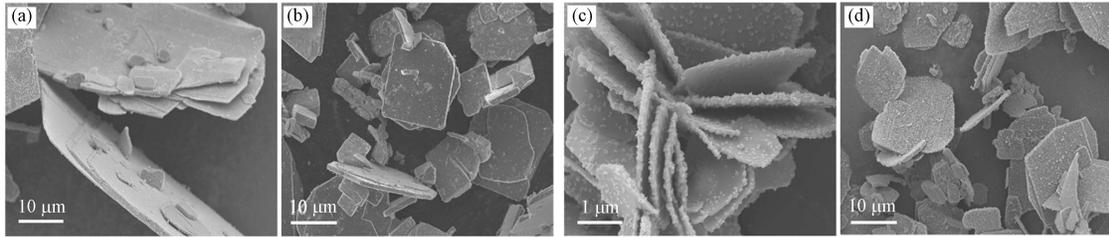


图 2 不同溶剂体积比条件下合成 FeS 微粒的 SEM 图

(a) 水/EN=1:1, (b) 水/EN=1:2, (c) 水/EN=1:3, (d) 纯 EN

(S/Fe=1, 反应温度 Reaction Temperature 200 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 Reaction time 24 h)

Fig.2 SEM images of the FeS synthesized by (a) water/EN =1:1, (b) water/EN =1:2, (c) water/EN =1:3, (d) pure EN

2.2.2 反应温度

L-半胱氨酸的分解温度小于 400 $^{\circ}\text{C}$ ^[24],由图 3 可知,当温度为 180 $^{\circ}\text{C}$ 时,FeS 呈现一些不定形的碎片;当温度为 190 $^{\circ}\text{C}$ 和 200 $^{\circ}\text{C}$ 时,FeS 微粒的均一性更好,主要呈现为片状;当反应温度为 180 $^{\circ}\text{C}$ 时,L-半胱氨酸未能完全分解,在乙二胺中的溶解度不高,参与反应的 S 离子数量不足,无法完全还原 Fe(III),因此 FeS 的纯度不高;当温度升高到 200 $^{\circ}\text{C}$ 时,出现了多边形薄片,边界也更加明显,薄片厚度约 < 1 μm ,说明升高温度有利于晶体生长,同时边界的明显化也有助于活性位点的充分暴露^[25].但温度过高也不利于 FeS 微粒的形貌的均一性^[20],温度高于 200 $^{\circ}\text{C}$ 后,溶于乙二胺的 L-半胱氨酸由于相转变发生过度分解,此时溶液从均质状态转变为非均质状态,L-半胱氨酸存在浓度梯度,导致 FeS 晶体以不同速率生长,从而使 FeS 微粒呈现不规则的形貌.因此,200 $^{\circ}\text{C}$ 条件更有利于水热合成 FeS 微粒的形貌保持均一性.

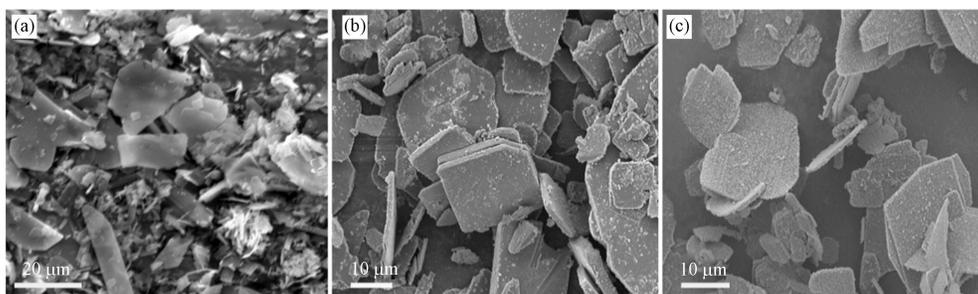


图 3 不同反应温度条件下合成 FeS 微粒的 SEM 图

(a) 180 $^{\circ}\text{C}$, (b) 190 $^{\circ}\text{C}$, (c) 200 $^{\circ}\text{C}$ (纯 EN Pure EN, S/Fe=1, 反应时间 Reaction time 24 h)

Fig.3 SEM images of FeS under (a) 180 $^{\circ}\text{C}$, (b) 190 $^{\circ}\text{C}$, (c) 200 $^{\circ}\text{C}$

2.2.3 反应时间

由图 4 可知,反应 4 h 后 FeS 微粒生长为花形的片状镶嵌结构;随着反应时间的延长,薄片继续生长,反应 8 h 时 FeS 晶体生长为薄片更大、更加松散的花状镶嵌结构.图 3(c)表明,反应 24 h 后 FeS 晶体薄片结构更大,原本镶嵌的薄片结构散开,呈现出独立的片状结构.这一过程可由晶体生长理论来解释^[22]:反应初期,FeS 晶核会聚集为球形以降低表面能,而 L-半胱氨酸在高温下分解释放 H_2S 气体促使球状 FeS 分裂成片状 FeS,随着反应时间的延长,片状 FeS 不断长大、拉伸,自发形成更大的薄片.Wu^[19] 通过水热法用乙酸锌和 L-半胱氨酸合成 ZnS 的研究发现当反应时间为 4 h 时,产物由 40 nm 的

纳米 ZnS 和平均粒径为 400 nm 的球形 ZnS 组成;随着反应时间延长至 10 h,产物转变为平均粒径为 420 nm 的球形 ZnS;进一步延长时间至 24 h, ZnS 形貌没有发生变化,粒径不断增大,约为 570 nm. 因此,随着反应时间的延长,合成产物会自发生长、尺寸持续增大.

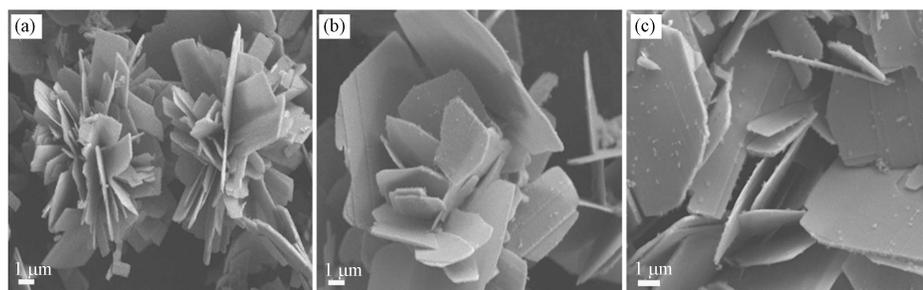


图 4 不同反应时间条件下合成 FeS 微粒的 SEM 图

(a) 4 h, (b) 8 h, (c) 24 h (纯 EN Pure EN, S/Fe=1, 反应温度 Reaction Temperature 200 °C)

Fig.4 SEM images of FeS under different react time (a) 4 h, (b) 8 h, (c) 24 h

2.2.4 S/Fe 物质的量比

图 5 展示了 S/Fe 物质的量比对 FeS 微粒外观形貌的影响.随着 S 投加量的增大,FeS 微粒形貌由片状逐步变为棒状.当 S/Fe=1 时,FeS 微粒的形貌呈现花状和片状;当 S/Fe=2 时,出现了多种形貌的 FeS 微粒,主要由少量的棒状和球状颗粒构成;当 S/Fe=3 和 S/Fe=4 时,FeS 微粒形貌均为棒状;但是 S/Fe=4 时棒条更平整,粗细也更加均匀,直径大致在 300—500 nm 之间.可以表明,采用水热法合成 FeS 微粒时 S/Fe 物质的量比对产物的形貌影响较大,增大 S 源的浓度有利于 FeS 由片状向棒状转变.这与 Zhang 等^[26]用水热法合成 Bi₂S₃ 的研究发现保持一致,其在以水为溶剂、温度 150 °C 时将 L-半胱氨酸含量从 0.15 g 增大到 0.35 g,固体颗粒形貌从纳米薄片转变为纳米棒.同时,乙二胺是一种具有较强极性和螯合能力的表面活性剂,可以控制 FeS 不同晶面的生长速率^[11,20],由图 1 可知,本研究合成的 FeS 晶体微粒具有沿着 [001] 方向优先生长的取向,使 FeS 定向生长为棒状^[23].从而,通过控制 S/Fe 物质的量比,采用水热法可合成具有不同形貌的 FeS 微粒,同时在水热合成过程中提高反应物的投加量,可抑制产物的继续生长,有效的控制晶体形貌^[19].

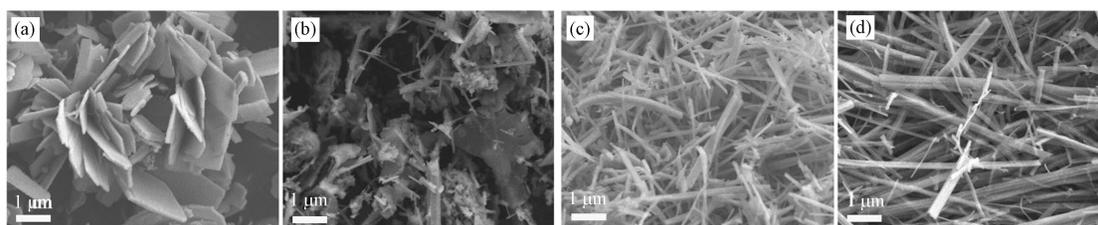


图 5 不同 S/Fe 比合成 FeS 微粒的 SEM 图

(a) S/Fe=1, (b) S/Fe=2, (c) S/Fe=3, (d) S/Fe=4

Fig.5 SEM images of FeS by (a) S/Fe=1, (b) S/Fe=2, (c) S/Fe=3, (d) S/Fe=4

2.3 人工合成 FeS 微粒对水溶液中 Cr(VI) 的去除性能

为了研究 FeS 形貌对 Cr(VI) 的去除性能的影响,分别选取 S/Fe=1、S/Fe=3 代表片状和棒状两种典型形貌的 FeS 微粒进行水溶液中 Cr(VI) 去除试验.图 6 展示了水溶液中 Cr(VI) 的去除动力学,反应 180 h 后, S/Fe=3 条件下合成的 FeS 微粒对 Cr(VI) 去除率可达到 99.9%, Cr(VI) 的浓度接近 0 mg L⁻¹; S/Fe=1 条件下合成的 FeS 微粒对 Cr(VI) 去除率为 79.4%, Cr(VI) 的浓度为 35 mg·L⁻¹.因此, S/Fe=1 和 S/Fe=3 时合成的 FeS 微粒对 Cr(VI) 的去除率存在显著性差异.

由表 1 可知, S/Fe=1 和 S/Fe=3 条件下合成的 FeS 对 Cr(VI) 的去除过程较好地符合拟二级反应动力学,反应速率常数分别是 0.0002 L·(mg·h)⁻¹、0.0012 L·(mg·h)⁻¹.因此,当溶液 pH=5.5 时, S/Fe=3 条件下 Cr(VI) 的去除率和去除速率常数均大于 S/Fe=1 条件.

随着 S/Fe 物质的量比从 1 增大至 3,合成的 FeS 与 Cr(VI) 的反应速率增大,主要是由于 L-半胱氨酸

酸提供 S 源的同时也提高了反应物的浓度, 从而提高了 FeS 微粒对 Cr(VI) 的去除速率^[16]。同时, 由于棒状 FeS 微粒具有更大的比表面积, 可提供更大的接触面积和更多的活性位点^[9], 从而可使反应快速进行。

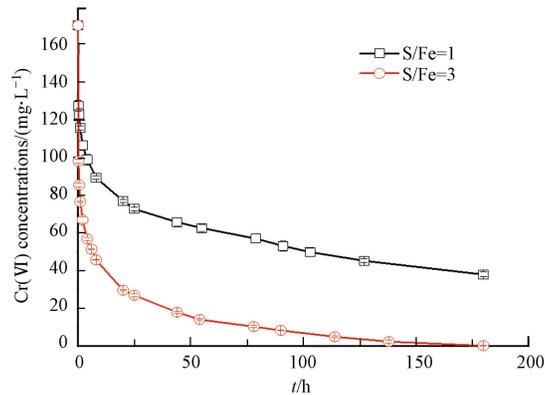


图 6 水热合成 FeS 微粒去除水溶液中 Cr(VI) 的性能

Fig.6 The removal performance of Cr(VI) in aqueous solution by hydrothermal synthesized FeS particles

表 1 人工合成 FeS 对水溶液中 Cr(VI) 的去除性能

Table 1 The removal performances of Cr(VI) in aqueous solution by hydrothermal synthesized FeS particles (pH = 5.5, Cr(VI)₀ = 170 mg·L⁻¹, FeS 投加量 = 0.5 g·L⁻¹, 200 r·min⁻¹)

实验条件 Experimental conditions	拟合级数 Fitting series	动力学方程 Kinetic equation	速率常数 k Rate constant k	R^2	Cr(VI) 去除率/% Cr(VI) removal efficiency
S/Fe=1	零级	$C - C_0 = -kt$	$3.022 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$	0.5253	79.4
	一级	$\ln(C/C_0) = -kt$	0.0286 h^{-1}	0.6589	
	二级	$1/C - 1/C_0 = kt$	$0.0002 \text{ L}(\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$	0.7508	
S/Fe=3	零级	$C - C_0 = -kt$	$13.436 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$	0.8007	99.9
	一级	$\ln(C/C_0) = -kt$	0.1765 h^{-1}	0.9358	
	二级	$1/C - 1/C_0 = kt$	$0.0012 \text{ L}(\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$	0.9459	

3 结论(Conclusion)

(1) 利用水热法合成 FeS 微粒分别具有棒状和片状等两种典型形貌。

(2) 水/乙二胺体积比、反应温度、反应时间对水热合成 FeS 微粒形貌的影响不显著, 均为片状; S/Fe 物质的量比对 FeS 矿物形貌具有显著影响, 随着 S/Fe 物质的量比的增大, FeS 的颗粒从片状转变为棒状。当 S/Fe=3 和 S/Fe=4 时, FeS 颗粒均呈棒状, 粒径可达 200—300 nm。

(3) 具有棒状的水热合成 FeS 微粒对水溶液中 Cr(VI) 去除率更高。棒状 FeS 微粒在 180 h 内可去除水溶液中 99.9% 的 Cr(VI), 而片状 FeS 微粒对 Cr(VI) 的去除率仅为 79.4%。

参考文献 (References)

- [1] YANG Y, ZHANG Y H, WANG G Y, et al. Adsorption and reduction of Cr(VI) by a novel nanoscale FeS/chitosan/biochar composite from aqueous solution [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105407.
- [2] WU J, WANG X B, ZENG R J. Reactivity enhancement of iron sulfide nanoparticles stabilized by sodium alginate: Taking Cr(VI) removal as an example [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 333: 275-284.
- [3] GONG Y Y, GAI L S, TANG J C, et al. Reduction of Cr(VI) in simulated groundwater by FeS-coated iron magnetic nanoparticles [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 595: 743-751.
- [4] LYU H H, TANG J C, HUANG Y, et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by a novel biochar supported nanoscale iron sulfide composite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 322: 516-524.
- [5] ZHANG H, PENG L, CHEN A W, et al. Chitosan-stabilized FeS magnetic composites for chromium removal: Characterization,

- performance, mechanism, and stability [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 214: 276-285.
- [6] WANG T, LIU Y Y, WANG J J, et al. In-situ remediation of hexavalent chromium contaminated groundwater and saturated soil using stabilized iron sulfide nanoparticles [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 231: 679-686.
- [7] LIU Y Y, XIAO W Y, WANG J J, et al. Optimized synthesis of FeS nanoparticles with a high Cr(VI) removal capability [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2016, 2016: 7817296.
- [8] LI Y J, WANG W Y, ZHOU L Q, et al. Remediation of hexavalent chromium spiked soil by using synthesized iron sulfide particles [J]. *Chemosphere*, 2017, 169: 131-138.
- [9] WANG X B, LIU J, ZHAO D L, et al. Preparation of CMC-stabilized FeS nanoparticles and their enhanced performance for Cr(VI) removal[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 287/288/289/290: 96-99.
- [10] KIM E J, KIM J H, AZAD A M, et al. Facile synthesis and characterization of Fe/FeS nanoparticles for environmental applications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(5): 1457-1462.
- [11] THOMAS M P, ULLAH A, PHAM R H, et al. Morphology control in the hydrothermal synthesis of FeS nanoplatelets [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(9): 5728-5735.
- [12] 程千文. 高效还原六价铬的生物纳米杂合体系的构建及其还原机制研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2019.
CHENG Q W. Development of bio-nano hybrid system for efficient reduction of hexavalent chromium[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2019(in Chinese).
- [13] SINES I T, VAUGHN II D, MISRA R, et al. Synthesis of tetragonal mackinawite-type FeS nanosheets by solvothermal crystallization [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, 196: 17-20.
- [14] XIONG Z, HE F, ZHAO D Y, et al. Immobilization of mercury in sediment using stabilized iron sulfide nanoparticles [J]. *Water Research*, 2009, 43(20): 5171-5179.
- [15] ZHU Y J, LIU T, MA W, et al. Biomolecule-assisted hydrothermal synthesis and electrochemical properties of copper sulfide hollow spheres [J]. *Chemistry Letters*, 2015, 44(10): 1321-1323.
- [16] GORAI S, GANGULI D, CHAUDHURI S. Shape selective solvothermal synthesis of copper sulphides: Role of ethylenediamine-water solvent system [J]. *Materials Science and Engineering:B*, 2005, 116(2): 221-225.
- [17] 李艳平, 方鑫, 王逸伦, 等. 水热法制备不同形貌的Bi₂S₃微纳米材料 [J]. *实验技术与管理*, 2017, 34(9): 47-51,55.
LI Y P, FANG X, WANG Y L, et al. Preparation of Bi₂S₃ micro/nano materials with various morphologies by hydrothermal method [J]. *Experimental Technology and Management*, 2017, 34(9): 47-51,55(in Chinese).
- [18] WU X, LI K W, WANG H. Facile synthesis of ZnS nanostructured spheres and their photocatalytic properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 487(1/2): 537-544.
- [19] MIN Y L, CHEN Y C, ZHAO Y G. A small biomolecule-assisted synthesis of iron sulfide nanostructures and magnetic properties [J]. *Solid State Sciences*, 2009, 11(2): 451-455.
- [20] XIONG S L, XI B J, XU D C, et al. L-cysteine-assisted tunable synthesis of PbS of various morphologies [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(45): 16761-16767.
- [21] NATH M, CHOUDHURY A, KUNDU A, et al. Synthesis and characterization of magnetic iron sulfide nanowires [J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(24): 2098-2101.
- [22] 荣华, 王春刚, 周明. 用作锂离子电池负极的FeS₂微球的制备及性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2020, 41(3): 447-455.
RONG H, WANG C G, ZHOU M. Synthesis and electrochemical performance of FeS₂ microspheres as an anode for Li-ion batteries [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2020, 41(3): 447-455(in Chinese).
- [23] KAR S, CHAUDHURI S. Solvothermal synthesis of nanocrystalline FeS₂ with different morphologies [J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 398(1/2/3): 22-26.
- [24] DEMAZEAU G. Solvothermal reactions: An original route for the synthesis of novel materials [J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43(7): 2104-2114.
- [25] 蔡炜, 韩倩雯, 宫业辉, 等. 水热温度对纳米Cr₂O₃/CeO₂复合氧化物低温催化氧化NO性能的影响 [J]. *环境化学*, 2021, 40(10): 3226-3235.
CAI W, HAN Q W, GONG Y H, et al. Effect of different hydrothermal temperatures on catalytic performance for NO oxidation at low temperature over nanostructured Cr₂O₃/CeO₂ [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(10): 3226-3235(in Chinese).
- [26] ZHANG B, YE X C, HOU W Y, et al. Biomolecule-assisted synthesis and electrochemical hydrogen storage of Bi₂S₃ flowerlike patterns with well-aligned nanorods [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(18): 8978-8985.