

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.10.010

还原电镀废水中 Cr(VI) 的光催化剂研究进展

蔡佳萍¹, 阮慧渊², 张燕辉^{1*}

(1. 闽南师范大学 化学化工与环境学院, 福建 漳州 363000; 2. 福建桥南实业有限公司, 福建 漳州 363000)

摘要: Cr(VI) 作为电镀废水中常见的重金属污染物, 因毒性高、易迁移, 因此严重危害环境和人体健康。光催化技术具有节能、高效、易操作、无二次污染等优点, 被认为是一种极具应用前景的 Cr(VI) 还原技术。为了更好地理解和设计光催化剂催化还原 Cr(VI) 到 Cr(III), 从而降低环境中存在的铬离子毒性, 在此综述了光催化还原 Cr(VI) 到 Cr(III) 的反应机理和光催化 Cr(VI) 催化剂的研究进展, 并对今后还原去除电镀废水中 Cr(VI) 的发展提出了展望, 以期开发出高效率光催化还原 Cr(VI) 的催化剂研究提供参考。

关键词: 电镀废水 Cr(VI) 还原; 光催化机理; 氧化物催化剂; 硫化物催化剂

中图分类号: TQ110.9 **文献标识码:** A

Research progress of photocatalysts for the reduction of Cr(VI) in electroplating wastewater

Cai Jiaping¹, Ruan Huiyuan², Zhang Yanhui^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering and Environment, Minnan Normal University, Zhangzhou 363000, China; 2. Fujian Qiaonan Industrial Co., Ltd., Zhangzhou 363000, China)

Abstract: Cr(VI) is a common heavy metal contaminant in electroplating wastewater. Due to its high toxicity and easy migration, Cr(VI) seriously harms the environment and human health. Photocatalysis is considered as a promising Cr(VI) reduction technology due to its advantages of energy saving, high efficiency, easy operation and no secondary pollution. In order to better understand and design photocatalysts for catalytic reduction of Cr(VI) to Cr(III), so as to reduce the toxicity of chromium ions in the environment, the reaction mechanism of photocatalytic reduction of Cr(VI) to Cr(III) and the research progress of photocatalytic Cr(VI) catalysts are reviewed. The future development of Cr(VI) removal from electroplating wastewater is prospected, which is expected to provide reference for developing high efficiency photocatalytic catalyst for Cr(VI) reduction.

Keywords: reduction of Cr(VI) from electroplating wastewater; photocatalytic mechanism; oxide catalyst; sulfide catalyst

水是生命之源, 是人类文明的起源、进步与发展的物质基础。然而, 随着 21 世纪工业生产的不断发

展, 越来越多的有害物质和重金属离子被排放到水中, 造成严峻的水污染问题^[1-2]。在过去的几十年

收稿日期: 2023-02-02

修回日期: 2023-03-18

作者简介: 蔡佳萍(2000—), 女, 硕士研究生, 研究方向: 环境功能材料, email: 1015887714@qq.com

*通信作者: 张燕辉(1986—), 男, 副教授, email: zhangyh@mnnu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21703094); 福建省自然科学基金资助项目(2019J01743)

里,重金属污染被公认是世界上最棘手的环境问题之一。因此,关于高效去除水中重金属离子的研究显得尤为重要。铬是地球上第七丰富的元素,广泛应用于铬铁矿开采、铬酸盐颜料、皮革制革、纺织和电镀、钢铁和印刷油墨等^[3]工业方面,这些人类的社会活动是地下水和地表水中产生铬污染的主要来源。电镀工业废水的成分复杂,包括酸碱废水和含氰废水(CN⁻)外,还有大量的高浓度重金属离子,比如铬、汞、铜、锌、镉、铁、镍、铅等自然界难以降解的重金属离子,必须经处理后方可排放。铬(Cr)以3种形式存在,分别为Cr(II)、Cr(III)和Cr(VI),其中Cr(III)和Cr(VI)是最稳定和主要的形式。三价铬毒性较小,是对人体有益的元素,但其摄入量不能超标。而Cr(VI)通常表现为铬酸盐或重铬酸盐,对人类健康和生态环境威胁很大,具有不可生物降解性和致癌性。电镀工业废水中的铬主要以Cr⁶⁺离子形态存在,去除铬污染和充分利用铬资源的有效举措之一是采取合适的方法将Cr(VI)还原为Cr(III)^[4]。

对此,人们迫切需要开发、研究去除电镀废水中Cr(VI)的各种治理方法和工艺,例如光催化还原^[5-6]、微生物还原^[7]和化学还原沉淀法^[8]、电解法、吸附法、离子交换法等方法。通过加入化学试剂还原Cr(VI)的化学还原沉淀法是目前国内外使用最广泛、简便的方法。对处理后的含铬废水化验分析,探究还原剂、还原反应时间、pH及工业成本等对含铬废水处理的影响,提出了更多改进设想^[9-10]。化学沉淀法具有原理简单、适应性强、技术成熟、费用低、自动化程度高、能承受大水量和高浓度废水冲击等诸多优点。但存在废水回用困难,产生大量的污泥难以处理,大量的化学试剂消耗和易发生二次污染等问题。

而光催化还原技术直接利用太阳能,其具有绿色清洁无污染、反应条件简单、没有能源转换所造成的浪费、经济低成本以及强还原的优势受到了众多科研爱好者的青睐,在光催化还原电镀废水中的Cr(VI)上有很好的发展前景^[11-14]。当然,处理富含Cr(VI)的电镀废水是一个巨大的挑战,目前仍在寻求用于光催化还原Cr(VI)的高效且低成本的光催化剂。通过光催化技术深度探究多种类型光催化剂的Cr(VI)实际还原效率,并对光催化剂展开一系列的改进,使之更加适应于实际。因此,探究各种类型催化剂利用光催化技术还原电镀废水中Cr(VI)问题

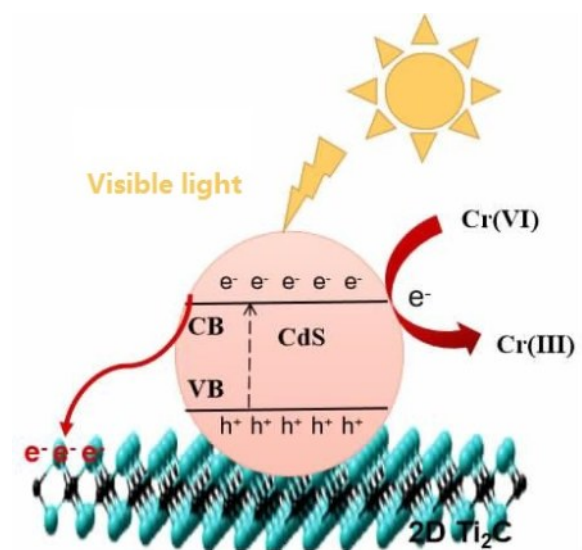
具有重要的实际研究意义。

首先,从光催化还原Cr(VI)的机理展开讨论;其次,介绍和分析了氧化物催化剂和硫化物催化剂等常见催化剂光催化还原Cr(VI)的研究成果;最后,讨论了光催化还原Cr(VI)的主要影响因素,概述了光催化还原Cr(VI)研究领域中所面临的挑战和未来的发展前景,以此希望能够为开发出高催化活性和选择性的光催化剂转向工业化提供参考。

1 光催化还原Cr(VI)机理

光催化还原是在光的照射下催化剂将光能转化为化学能,与此同时生成了大量氧化性和还原性物质的过程。常见的光催化剂多为半导体材料,一般用半导体能带理论为基础来解释光催化机理^[15-18]。半导体材料具有能带结构,其价带(VB)和导带(CB)之间具有一个禁带宽度(E_g)。当CdS、TiO₂等催化剂从太阳光或任何人造光源(荧光灯、LED灯等)中吸收能量时,光子的能量大于或等于半导体材料的禁带宽度,VB上的电子(e⁻)受到激发就会跃迁到CB上,形成自由移动的导带e⁻,并在VB上形成空穴(h⁺),从而产生了电子-空穴对。受到激发的载流子会迁移到半导体的界面上进行氧化和还原反应。h⁺会复合并产生光、热和能量。该结果会降低催化剂的量子效率,并对催化剂的反应性能直接造成影响。当反应物分子Cr(VI)与半导体接触后,位于活性位点的载流子就开始发挥作用,还原Cr(VI)生成Cr(III),从而体现出光催化活性。然而,必须要满足热力学的可行性,氧化还原反应才能进行。一般情况下,可以通过比较半导体的导带、价带的位置与目标分子的氧化还原电位,以确定反应是否可以进行。在光催化反应中,除受到激发而产生的e⁻和h⁺以外,吸附的H₂O和O₂也可以参与反应,然后间接产生活性物质超氧离子·O₂⁻和羟基自由基·OH。

以CdS-Ti₂C复合光催化剂为例,光催化还原Cr(VI)的一般反应机理^[19-20]是: CdS在可见光的照射下被激发后,产生电子-空穴对,其产生的光生电子会传给Ti₂C并且使Cr(VI)得电子还原生成Cr(III),如图1所示。CdS-Ti₂C复合光催化剂延长了光生载流子寿命,从而提高了光催化还原Cr(VI)的反应活性。

图1 CdS-Ti₂C的光催化反应机理^[19]Fig.1 Mechanism diagram of photocatalytic reaction of CdS-Ti₂C^[19]

2 光催化还原Cr(VI)的催化剂

近些年来,关于不同种类的半导体催化剂在光催化还原Cr(VI)的研究已有大量报道,各种单一半导体光催化剂和新型半导体复合光催化剂已被开发出来,其中新型半导体复合光催化剂包括金属或非金属掺杂光催化剂、不同带隙的半导体复合光催化剂、金属或非金属掺杂复合半导体光催化剂、碳材料-半导体型光催化剂^[21]。半导体复合光催化剂由于不同带隙半导体之间的能级差异,使光生电子-空穴对有效分离,提高光子效率,扩大单一半导体催化剂的光谱响应范围,从而展现出更好的还原Cr(VI)的催化活性。在光催化还原Cr(VI)催化剂的研究中,常见的单一半导体催化剂有氧化物催化剂、硫化物催化剂、碳基材料光催化剂、铋基光催化剂、金属有机框架光催化剂(MOFs)等。这些催化剂在光催化方面至关重要,以下是对一些主要的光催化剂材料类型做一些简单的说明。

2.1 氧化物催化剂

常见的金属氧化物催化剂包括WO_{3-x}、Mn₃O₄、ZrO₂、Fe₂O₃、Fe₃O₄、Cu₂O、Bi₂O₃、TiO₂、ZnO等^[22-25]。在目前的研究中,具有较窄带隙、氧化能力强和有效吸收可见光等优势的金属氧化物,被认为是当前倍具发展能力的催化剂^[26-27]。科研人员探究了多种金属氧化物的特性,它们基本存在损耗且大部分对人

体有一定的毒性。在1972年,Fujishima A等^[28]在n型半导体TiO₂单晶电极上通过光电催化分解水并产生氢气和氧气,这一重要发现引起了众多科研工作者的关注。TiO₂能够氧化、分解有毒有机污染物,且耐腐蚀、成本低以及经久耐用,是被广泛应用的光催化剂之一。但TiO₂的应用受到电子空穴复合率高和可见光吸收弱的限制。不同的TiO₂投加量、初始pH、Cr(VI)初始浓度、光生空穴牺牲剂、外加离子等条件对催化剂还原Cr(VI)的光催化效率会产生明显的影响^[29-30]。Ibrahim I等^[31]在紫外光和太阳光照射下,采用溶胶-凝胶法分别制备TiO₂和CoFe₂O₄,再经水热法制备TiO₂/CoFe₂O₄复合催化剂,之后将银纳米粒子负载在TiO₂/CoFe₂O₄表面,最终得到Ag/TiO₂/CoFe₂O₄复合材料。Ag/TiO₂/CoFe₂O₄复合材料光催化还原六价Cr的去除率达95.1%,且经过5个连续的光催化循环后,速率常数保持不变,从而验证了Ag/TiO₂/CoFe₂O₄光催化剂在UV辐照下的耐用性。新型复合材料还具有磁性,易于从反应溶液中分离出来,可重复使用。

此外,三元金属氧化物在光催化中也获得了一定的发展和研究,诸如CuFeO₂^[32]、Fe₂TiO₅、SrTiO₃和BaTiO₃等。Zhang X等^[33]采用气态H₂S对磁性钛磁铁矿(Fe₂TiO₅)进行硫化处理,对Cr(VI)的去除率从3%~14%提高到27%~82%。Kiviyro A O等^[34]通过在不同温度下对BiOI微球进行简单煅烧来实现碘化铋的相变,所得的不同相包括BiOI(350℃)、Bi₄O₅I₂(450℃)和Bi₅O₇I(490℃)。通过对不同相进行表征分析得出,随着Bi含量的增加,碘化铋催化剂的光吸收向低波长方向移动,带隙能量增加,价带电位变正,电荷载流子分离增加,使更多的电子可用于Cr(VI)的还原。Bi₄O₅I₂的光催化还原效率最高为88.9%,具有较高的活性,这与较高的电荷载流子的分离和转移有关。Xu F等^[35]采用简便的一锅水热法合成了不同厚度的Bi₂WO₆多孔纳米片(PNS)。通过调节前驱体浓度,Bi₂WO₆纳米片的厚度可以很好地控制在16~27 nm。根据形貌、结构、光学和电子特性的表征,Bi₂WO₆纳米片的厚度随着前驱体浓度的降低而减小。此外,PNS表现出多孔结构、高表面积,这增加了催化位点的数量并促进了片状结构内的电荷迁移。光催化还原Cr(VI)实验表明,在可见光照射100 min后,厚度约为18 nm Bi₂WO₆的Cr(VI)还原率达到99.5%。与原始Bi₂WO₆相比,厚度

约为 18 nm 的 Bi_2WO_6 载流子的转移和分离效率更高,从而增强了光还原活性。这是由于适当的厚度、多孔结构和氧导致载流子转移效率提高,复合效率降低,载流子寿命延长和导带上移。一般来说,氧化物催化剂被广泛应用在光催化领域,尤其是在光催化的方面有了大量深入的实验研究,表明了氧化物催化剂在光催化还原废水中 Cr(VI) 上具有无限潜力。 Zn 、 Ti 等的氧化物,由于具有高稳定性、高比表面积、还原性高、合适的形貌和带隙等优点,常被应用于光催化还原 Cr(VI) 。如 CuFeO_2 、 TiO_2 、 BiVO_4 、 ZrO_2 等氧化物催化剂光催化 Cr(VI) 的还原效率较高,但这些氧化物催化剂只能在紫外光存在下使用,因此要通过掺杂金属和非金属元素、与其他半导体制造异质结以及用无机酸进行表面改性等一些方式来调整这些氧化物催化剂,以适应于太阳光下的光催化。表 1 为不同氧化物催化剂催化还原 Cr(VI) 的还原效率^[32-44]。

表 1 氧化物催化剂催化还原 Cr(VI) 的还原效率Tab.1 Reduction efficiency of Cr(VI) by oxide catalysts

催化剂	光照波长/nm	Cr(VI) 还原效率/%	参考文献
CuFeO_2	400 ~ 780	96	[32]
BiWO_3	420 ~ 780	99	[35]
BiVO_4	370 ~ 650	97	[36]
TiO_2	400 ~ 780	100	[37]
ZnO/TiO_2	200 ~ 280	100	[38]
ZrO_2	420 ~ 780	99	[39]
Cu_2O	450 ~ 465	42	[40]
WO_3	280 ~ 980	51	[41]
ZnO	280 ~ 980	55	[42]
Bi_3NbO_7	400 ~ 780	73	[43]
Fe_2O_3	420 ~ 780	99	[44]

2.2 硫化物催化剂

与传统的金属氧化物相比较,金属硫化物的较窄的光学带隙有利于对可见光的吸收。硫化物催化剂如 CdS 、 MoS_2 、 FeS_2 、 PbS 、 Bi_2S_3 、 WS_2 、 Sb_2S_3 、 NiS_2 等都有广泛的应用,且大多数金属硫化物可以在太阳光下进行催化反应^[45-46]。在调控硫化物催化剂形貌的研究中,硫化物的中空结构受到高度重视,因为在光催化还原 Cr(VI) 的过程中,其具有多孔性和低密度、短传输长度、优异的表面渗透性和比表面积等优势。硫化物催化剂的中空结构被认为是核壳结构中

包裹着空隙,可以通过调整其内部空隙和形态来促进硫化物催化剂在还原 Cr(VI) 反应的进行^[47-48]。此外,在水分解、能量储存和转化以及燃料电池等的催化反应中,中空纳米结构也展示出突出的电化学性能^[49-50]。硫化物催化剂的中空纳米结构在光催化过程中明显优势在于:(1)与电荷的分离和转移有直接关系的电荷载流子的传输距离变短;(2)产生有利于光吸收的多重散射;(3)将内部与外层空间分隔开的壳层,使硫化物催化剂表面上分离出不同氧化还原反应的空间。

MoS_2 和 CdS 是应用于光催化领域的两种代表性的硫化物材料,具有二维层状结构和能带可调的优点。当它们从多层变为单层时,其带隙宽度、光学和电学性质也会发生变化。在以往的研究中,已经成功利用金属硫化物的不同形态、价态、组成和晶体结构从而促进硫化物催化剂的催化性能。常见单层的 MoS_2 有三角棱柱体 (2H)、六面体 (3R) 以及八面体 (1T) 这三种晶体结构类型,其中 2H- MoS_2 是 MoS_2 催化剂中最常见的晶体结构且稳定性更好。 MoS_2 的特征是随原子层数的减少,带隙增大,由此控制层数来改变光电性能。此外,间接带隙会因原子层数减小到单层而成直接带隙。 MoS_2 具有的优异物理化学性质,使得其在光催化研究中取得显著成果。Shawky A 等^[51]将二维 MoS_2 修饰介孔 TiO_2 组成的可见光活性纳米复合材料,作为一种有效的材料,可以将 Cr(VI) 完全光还原为毒性较小的 Cr(III) 。当 MoS_2 掺杂量为 3.0 % 时, TiO_2 的可见光响应和能带能均达到了最低的 2.6 eV。该光催化剂可以在 $156.89 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下实现 Cr(VI) 的光还原,通过调整催化剂的剂量为 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,在 45 min 内可使 Cr(VI) 的光还原量提高到 $223.1 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$,且可重复使用 5 次。这种增强的光催化性能可以用 MoS_2 的光致发光和光电流响应来证明。因此, MoS_2 负载 TiO_2 光催化剂有望为可见光下光还原去除剧毒重金属的研究提供新方案。表 2 为不同硫化物催化剂催化还原 Cr(VI) 的还原效率^[5, 52-60]。Ullah H 等^[58]以乙二醇为溶剂和形貌控制器,采用溶剂热法合成了 CdS NRs。在酸性条件 (pH=4) 下照射 60 min, Cr(VI) 光还原为 Cr(III) 的最大还原量为 99 %。 CdS NRs 优异的光还原能力可归因于其棒状结构、小粒径和大表面积。一般探究硫化物催化剂光催化还原 Cr(VI) 的过程中,用贵金属负载或离子

掺杂的方式来调整带隙宽度,也可以改变金属的比例来调节多金属硫化物的带结构,以此加大光催化还原Cr(VI)的反应活性。迄今为止,硫化物催化剂在催化和光学领域已经有了巨大发展。除了Bi₂S₃、In₂S₃、SnS 以外,ZnIn₂S₄、AgInS₂和CdS等硫化物催化剂的还原效率较高,具有很好的催化还原活性。可以看出,部分单组分硫化物催化剂易出现光腐蚀,从而影响其光催化Cr(VI)反应活性。而多组分硫化物催化剂如ZnIn₂S₄就弥补了这一欠缺,由于本身较强的可见光吸收能力和带隙较窄,使得ZnIn₂S₄成为如今研究较多的新型光催化剂之一,具有广阔的发展潜能。

表 2 硫化物催化剂催化还原 Cr(VI)的还原效率
Tab.2 Reduction efficiency of Cr(VI) by sulfide catalysts

催化剂	光照波长/nm	Cr(VI)还原效率/%	参考文献
Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	420 ~ 780	99	[5]
Bi ₂ S ₃	420 ~ 780	85	[52]
ZnIn ₂ S ₄ /WS ₂	450 ~ 465	93	[53]
ZnIn ₂ S ₄	400 ~ 780	85	[54]
AgInS ₂	280 ~ 980	95	[55]
In ₂ S ₃	320 ~ 2500	60	[56]
SnS	440 ~ 780	38	[57]
CdS	400 ~ 780	99	[58]
SnIn ₄ S ₈	420 ~ 800	69	[59]
Ni ₃ S ₂	400 ~ 780	38	[60]

表 3 其他类型催化剂催化还原 Cr(VI)的还原效率
Tab.3 Reduction efficiency of Cr(VI) by other types of catalysts

催化剂	光照波长/nm	Cr(VI)还原效率/%	参考文献
g-C ₃ N ₄	420 ~ 780	100	[61]
BiOCl	400 ~ 780	50	[62]
UiO-66-(OH) ₂	420 ~ 780	100	[64]
BiOBr	400 ~ 780	100	[65]
Ti ₃ C ₂	280 ~ 980	45	[66]
Bi ₅ O ₇ I	400 ~ 780	43	[67]
BiSI	420 ~ 780	95	[68]
UiO-66	450 ~ 465	52	[69]
红磷	420 ~ 780	99	[70]
AgCl	420 ~ 780	94	[71]

卤氧化铋光催化剂因为其优异的光学性能,越来越受到科学家们的关注。BiOX独特的层状结构为原子的极化提供了足够的空间,在催化剂内形

2.3 其他类型催化剂

除了上述所说的氧化物催化剂和硫化物催化剂,还有碳基材料催化剂、卤氧化铋催化剂、金属有机框架催化剂(MOFs)等。表3为其他类型催化剂催化还原Cr(VI)的还原效率^[61-71]。

碳基材料光催化剂在光催化领域的应用,主要是非金属碳离子掺杂、碳单质修饰和碳化合物修饰。碳单质主要有石墨烯、活性碳、碳量子点和碳纳米管。为了开发生物相容且经济实惠的无金属光催化剂以实现高效率光催化还原Cr(VI),石墨相氮化碳(g-C₃N₄)近年来受到了研究者的青睐。g-C₃N₄的带隙窄(2.7 eV)、稳定性好、结构和性能易于调控,使其较其他光催化剂具有明显优势。Zhang Q等^[61]通过三聚氰胺热缩合合成的g-C₃N₄催化剂,即在0.2 mol/L NaOH水溶液中,将原始g-C₃N₄催化剂在80 °C下加热6 h得到处理后的g-C₃N₄。该方法能够显著提高g-C₃N₄在可见光照射下还原Cr(VI)的光催化活性。当光照120 min时,原始g-C₃N₄和处理过的g-C₃N₄光催化Cr(VI)的去除率分别为29.4 %和100 %,处理后的g-C₃N₄在可见光下还原Cr(VI)水溶液时表现出比原始g-C₃N₄高得多的光催化活性。经处理的g-C₃N₄增强的光催化活性可能是由于其更大的比表面积、更小的纳米片尺寸以及改进的光生电子和空穴的分离和转移。这是一种简单、有效且环境友好的方法,大大增加了g-C₃N₄光催化性能。

成的电场对电荷的有效分离和转移产生有利的影响。Lu Y等^[62]通过简单的离子交换法制备了空心球形BiOCl/Bi₂S₃复合材料,与纯BiOCl相比,BiOCl/

Bi_2S_3 复合材料对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原具有优良的光催化活性。并且中空球形 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合材料具有可见光吸收强、电子-空穴对分离和传输效率高和比表面积大的优点,从而具有良好的光催化性能。在光催化还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的应用中,掺杂活性炭使 BiVO_4 的结晶度、比表面积、禁带宽度等发生变化^[63],使 BiVO_4 的吸附能力增强,光生电子的传输速度提高,从而使 BiVO_4 材料光催化还原对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 性能得到改善,进一步提高其光催化性能。卤氧化铋催化剂的光催化活性随卤素原子序数的增加而逐步增强且稳定性好。

金属有机框架光催化剂(MOFs)作为一种新兴的三维微孔材料,具有可调节孔径、相当大的吸附能力和众多的催化活性位点等优势,引起了各个领域的广泛关注。近年来,通过合理选择具有光敏性的金属有机配合物,MOFs 可作为一种有前景的光催化剂被广泛研究用于去除重金属。此外,MOFs 在水溶液中的稳定性较低且光吸收能力有限,极大地限制了 MOFs 在光催化中的应用。Xie H 等^[64]提出了一种新的 Zr 基 MOFs 光催化还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的设计,Zr-O 纳米团簇保持了良好的催化还原能力,避免了纳米团簇的团聚。实验表明,设计的 $\text{UiO}-66-(\text{OH})_2$ 在 $\text{Cr}(\text{VI})$ 初始浓度为 8 mg/L 的情况下,可见光照射 10 min 后, $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除率达到 100% 。进一步的研究表明,两个 $-\text{OH}$ 基团在光催化还原过程中发挥了重要作用,其作用是红移吸收峰、缩小能隙、降低电子-空穴对的复合。因此,新的研究思路并不仅仅依赖于 MOF 结构,也可以推广到其光催化剂的设计中,并促进纳米颗粒在实际中的应用。

随着光催化还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 研究的深入,光催化剂的可选范围越来越广。在这之中, $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{UiO}-66-(\text{OH})_2$ 、 BiOBr 等光催化剂的还原效率较高,具有很好的催化还原活性。这些新型光催化剂因本身独特的结构和特性所展现出优异的光催化活性而受到重视。为解决催化剂在光催化过程中出现的光生载流子复合效率高、可见光响应范围窄、难回收等问题,可以通过对催化剂改性、表面修饰或复合其他材料等有效的途径进行实验探究,以此提高催化还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 反应性能,并拓宽光催化剂的应用。

如上所述,近年来不断出现用于去除铬污染的新型光催化剂。与此同时,还有吸附、光电催化还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 等技术用于光催化还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 。新技术、新

设备的发明在 $\text{Cr}(\text{VI})$ 污水处理实践中显得尤为重要。

3 结束语

通过光催化的方法高效地利用太阳能去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 重金属离子,开发新型、高效、廉价、易得的光催化剂是其重要途径之一。本文综述了催化剂光催化还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的最新研究进展,说明了催化剂催化还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的反应机理,重点介绍了研究人员如何提高 $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原效率。

光催化还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 到 $\text{Cr}(\text{III})$ 的研究已有多年的积累,在近些年也取得了较大进展。与传统还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 方法对比,光催化还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 应用于治理电镀废水有绿色清洁的优势,使该研究有了更多的意义,然而当前太阳能光催化还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的效率还有待提高。为了促进该领域的发展,可以从不同的方面展开进一步的研究,以设计出具有活性好、光响应范围广、选择性高、可回收性且经济环保的高性能催化还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的新型光催化剂,具有重要的现实意义。因此基于目前对光催化还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的了解,对未来 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的催化还原领域的发展方向进行展望:

(1)设计电子、空穴迁移率高和可见光吸收能力强的材料用于光催化,以开发出更高效、可持续利用的光催化剂,促进光催化还原电镀废水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的发展,形成高效和生态友好的废水处理系统。

(2)有效构建 $\text{Cr}(\text{VI})$ 与其他污染物同时除去的混合光催化氧化-还原体系,有效结合光催化还原法与其他方法,以此提高电镀废水混合污染物的去除率,使光催化还原能够转向实际处理电镀废水中的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 。

(3)要从根源上消除电镀废水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 造成的污染,可以更深入地展开对代铬镀层的研究,开发更多外观好、低成本、绿色环保、硬度大、耐磨耐腐蚀、性能好的代铬镀层,从而避免电镀废水产生 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的污染对人类健康和环境造成威胁。

(4)电镀废水中重金属离子资源化利用是未来治理废水的方向,对重金属和水资源的再利用或回收重金属和水进行完全资源化利用。未来光催化剂要实现实际应用仍需研究人员付出相当大的努力,确保光催化剂在处理含铬电镀废水方面更具功效性和实用性,从而实现降低实际电镀废水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的目的。

参考文献

- [1] Zheng Q, Durkin D P, Elenewski J E, et al. Visible-light-responsive graphitic carbon nitride: rational design and photocatalytic applications for water treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(23): 12938-12948.
- [2] Deng F, Lu X, Luo Y, et al. Novel visible-light-driven direct Z-scheme CdS/CuInS₂ nanoplates for excellent photocatalytic degradation performance and highly-efficient Cr(VI) reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 1451-1461.
- [3] 徐丽繁, 廖伟名. 金属-有机框架材料去除水中重金属 Cr(VI) 的研究进展[J]. *化工环保*, 2021, 41(1): 19-26.
- [4] Zhang H K, Lu H, Wang J, et al. Cr(VI) reduction and Cr(III) immobilization by *Acinetobacter* sp. HK-1 with the assistance of a novel quinone/graphene oxide composite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(21): 12876-12885.
- [5] Qiu J, Zhang X F, Zhang X, et al. Constructing Cd_{0.5}Zn_{0.5}S@ ZIF-8 nanocomposites through self-assembly strategy to enhance Cr(VI) photocatalytic reduction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 349: 234-241.
- [6] Zhang L, Niu C G, Liang C, et al. One-step in situ synthesis of CdS/SnO₂ heterostructure with excellent photocatalytic performance for Cr(VI) reduction and tetracycline degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352: 863-875.
- [7] Chaudhari A U, Tapase S R, Markad V L, et al. Simultaneous decolorization of reactive orange M2R dye and reduction of chromate by *Lysinibacillus* sp. KMK-A[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 580-588.
- [8] Barrera-Díaz C E, Lugo-Lugo V, Bilyeu B. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 223: 1-12.
- [9] 赵鑫. 含铬废水处理实例[J]. *电镀与精饰*, 2016, 38(6): 43-46.
- [10] 孙玉凤, 赵春英, 赵平. 还原法处理含铬电镀废水的工艺研究[J]. *电镀与精饰*, 2012, 34(5): 43-46.
- [11] Yang J, Niu X, An S, et al. Facile synthesis of Bi₂MoO₆-MIL-100(Fe) metal-organic framework composites with enhanced photocatalytic performance[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(5): 2943-2952.
- [12] Umapathi S, Masud J, Swesi A T, et al. FeNi₂Se₄-reduced graphene oxide nanocomposite: Enhancing bifunctional electrocatalytic activity for oxygen evolution and reduction through synergistic effects[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2017, 1(10): 1700086.
- [13] Chen Y, Wang X. Template-free synthesis of hollow g-C₃N₄ polymer with vesicle structure for enhanced photocatalytic water splitting[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(7): 3786-3793.
- [14] Yuan G, Li F, Li K, et al. Research progress on photocatalytic reduction of Cr(VI) in polluted water[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2021, 94(4): 1142-1155.
- [15] Jang J S, Kim H G, Joshi U A, et al. Fabrication of CdS nanowires decorated with TiO₂ nanoparticles for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(21): 5975-5980.
- [16] Jang J S, Ji S M, Bae S W, et al. Optimization of CdS/TiO₂ nano-bulk composite photocatalysts for hydrogen production from Na₂S/Na₂SO₃ aqueous electrolyte solution under visible light ($\lambda \geq 420$ nm)[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, 188(1): 112-119.
- [17] 鲁秀国, 翟永青, 丁士文, 等. 二氧化钛光催化还原 Cr(VI) 的研究[J]. *河北大学学报(自然科学版)*, 2000, 20(1): 33-37.
- [18] 何代平. 光催化法处理含 Cr(VI) 废水的研究[J]. *应用化工*, 2007, 36(1): 19-21.
- [19] 王雪晶, 卓康基, 张燕辉. CdS-Ti₂C 复合材料的制备及其光催化还原 Cr(VI) 研究[J]. *湖北民族大学学报(自然科学版)*, 2021, 39(1): 24-27.
- [20] Zhang Y, Chen Z, Liu S, et al. Size effect induced activity enhancement and anti-photocorrosion of reduced graphene oxide/ZnO composites for degradation of organic dyes and reduction of Cr(VI) in water[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 140-141: 598-607.
- [21] 姜海洋, 刘慧玲. 半导体复合材料光催化还原 CO₂ 的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(7): 2024-2055.
- [22] Testa J J, Grela M A, Litter M I. Heterogeneous photocatalytic reduction of chromium (VI) over TiO₂ particles in the presence of oxalate: Involvement of Cr(V) species[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(5): 1589-1594.
- [23] Yu H, Chen S, Quan X, et al. Fabrication of a TiO₂-BDD heterojunction and its application as a photocatalyst for the simultaneous oxidation of an azo dye and reduction of Cr(VI) [J]. *Environmental Science & Technology*,

- 2008, 42(10): 3791-3796.
- [24] 冯光建, 刘素文, 修志亮, 等. 可见光响应型 TiO_2 光催化剂的机理研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(1): 185-188.
- [25] 陈宜菲, 邱罡. TiO_2 /石墨烯光催化还原去除 Cr(VI) 的研究[J]. 工业水处理, 2019, 39(12): 58-63.
- [26] 马瑞霄, 郑楠, 张燕辉. 花瓣状 ZnO 光催化处理双酚 A 和 Cr(VI) 废水[J]. 化工环保, 2021, 41(1): 33-37.
- [27] 马瑞霄, 周浩, 张燕辉. RGO- ZnO 光催化降解抗生素及还原 Cr(VI) 的研究[J]. 工业水处理, 2021, 41(3): 53-56.
- [28] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238: 37-38.
- [29] 张凯欣, 赵宝秀, 张艳青, 等. 可见光下 TiO_2 还原 Cr(VI) 光催化反应研究[J]. 水处理技术, 2021, 47(1): 49-53.
- [30] 班加星, 姚俊, 杨琦, 等. 重金属 Cr(VI) 新型光催化还原方法研究[J]. 水处理技术, 2022, 48(7): 43-47+51.
- [31] Ibrahim I, Kaltzoglou A, Athanasekou C, et al. Magnetically separable $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ nanocomposites for the photocatalytic reduction of hexavalent chromium pollutant under UV and artificial solar light[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122730.
- [32] Xu Q, Li R, Wang C, et al. Visible-light photocatalytic reduction of Cr(VI) using nano-sized delafossite (CuFeO_2) synthesized by hydrothermal method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 723: 441-447.
- [33] Zhang X, Yang Z, Mei J, et al. Outstanding performance of sulfurated titanomagnetite (Fe_2TiO_5) for hexavalent chromium removal: Sulfuration promotion mechanism and its application in chromium resource recovery[J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132360.
- [34] Kiviyiro A O, Darkwah W K, Bofah-Buoh R, et al. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium (Cr^{6+}) over BiOI calcined at different temperature under visible light irradiation[J]. *ChemistrySelect*, 2021, 6(24): 5906-5916.
- [35] Xu F, Chen H, Xu C, et al. Ultra-thin Bi_2WO_6 porous nanosheets with high lattice coherence for enhanced performance for photocatalytic reduction of Cr(VI) [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 525: 97-106.
- [36] 陈紫盈, 孙洁, 罗雪文, 等. BiVO_4 晶面生长调控及其光催化氧化罗丹明 B 和还原 Cr(VI) 的性能[J]. 环境化学, 2020, 39(8): 2129-2136.
- [37] Zhao B, Zhang K, Huang Y, et al. A novel visible light-driven TiO_2 photocatalytic reduction for hexavalent chromium wastewater and mechanism[J]. *Water Science and Technology*, 2021, 83(9): 2135-2145.
- [38] Naimi-Joubani M, Shirzad-Siboni M, Yang J K, et al. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium with illuminated ZnO/TiO_2 composite[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 22: 317-323.
- [39] Zhao Y, Zhang Y, Li J, et al. Solvothermal synthesis of visible-light-active N-modified ZrO_2 nanoparticles[J]. *Materials Letters*, 2014, 130: 139-142.
- [40] Qin B, Zhao Y, Li H, et al. Facet-dependent performance of Cu_2O nanocrystal for photocatalytic reduction of Cr(VI) [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(8): 1321-1325.
- [41] 许荣杰, 吴潘, 何坚, 等. Z 型异质结 $\text{C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ 光催化还原处理含 Cr(VI) 废水的研究[J]. 现代化工, 2022, 42(5): 114-120.
- [42] Fatima N, Tanveer M, Nawaz T, et al. Synthesis of $\text{ZnO/Ag/phosphorene}$ for photocatalytic reduction of hexavalent chromium (Cr(VI)) [J]. *Applied Nanoscience*, 2022, 12(8): 2379-2387.
- [43] Ren Y, Gong T, Tan S, et al. Photocatalytic activities of $\text{g-C}_3\text{N}_4$, Bi_3NbO_7 and $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ in photocatalytic reduction of Cr(VI) [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 902: 163752.
- [44] Ge T, Shen L, Li J, et al. Morphology-controlled hydrothermal synthesis and photocatalytic Cr(VI) reduction properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 635: 128069.
- [45] Wang X, Xu J, Liu S, et al. Synthesis of $\text{TiO}_2/\text{MOF-801}(\text{Zr})$ by a wet impregnation at room temperature for highly efficient photocatalytic reduction of Cr(VI) [J]. *Solid State Sciences*, 2022, 129: 106912.
- [46] Ma R, Xie L, Huang Y, et al. A facile approach to synthesize CdS-attapulgite as a photocatalyst for reduction reactions in water[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(43): 27003-27010.
- [47] Wang X, Feng J I, Bai Y, et al. Synthesis, properties, and applications of hollow micro-/nanostructures[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(18): 10983-11060.
- [48] Yu X Y, Yu L, Lou X W. Metal sulfide hollow nanostructures for electrochemical energy storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(3): 1501333.
- [49] Park J, Kwon T, Kim J, et al. Hollow nanoparticles as emerging electrocatalysts for renewable energy conversion reactions[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(22): 8173-8202.
- [50] Nguyen C C, Vu N N, Do T O. Recent advances in the development of sunlight-driven hollow structure photo-

- catalysts and their applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(36): 18345-18359.
- [51] Shawky A, Mohamed R M, Alahmadi N, et al. Enhanced photocatalytic reduction of hexavalent chromium ions over S-Scheme based 2D MoS₂-supported TiO₂ heterojunctions under visible light[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 641: 128564.
- [52] Hu E, Gao X, Etogo A, et al. Controllable one-pot synthesis of various one-dimensional Bi₂S₃ nanostructures and their enhanced visible-light-driven photocatalytic reduction of Cr(VI)[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 611: 335-340.
- [53] Pudkon W, Kaowphong S, Pattison S, et al. Microwave synthesis of ZnIn₂S₄/WS₂ composites for photocatalytic hydrogen production and hexavalent chromium reduction[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(20): 5698-5711.
- [54] Zhang G, Chen D, Li N, et al. Preparation of ZnIn₂S₄ nanosheet-coated CdS nanorod heterostructures for efficient photocatalytic reduction of Cr(VI)[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 232: 164-174.
- [55] 邹学军, 董玉瑛, 冉春秋, 等. 花状 AgInS₂ 微球的制备及其光催化还原 Cr(VI)[J]. *武汉大学学报(理学版)*, 2016, 62(1): 92-96.
- [56] Murugalakshmi M, Saravanakumar K, Park C M, et al. Efficient photocatalytic degradation of sulfasalazine and reduction of hexavalent chromium over robust In₂S₃/Nd₂O₃ heterojunction under visible light[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 45: 102492.
- [57] Sun H, Park S J. Phosphorus-doped g-C₃N₄/SnS nanocomposite for efficient photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI) under visible light[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 531: 147325.
- [58] Ullah H, Balkan T, Butler I S, et al. Surfactant-free synthesis of CdS nanorods for efficient reduction of carcinogenic Cr(VI) [J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2021, 74(9-10): 1628-1640.
- [59] Sun M, Li F, Su M, et al. Fabrication of MOF-derived tubular In₂O₃@ SnIn₄S₈ hybrid: Heterojunction formation and promoted photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 596: 278-287.
- [60] Hu P, Liu X, Liu B, et al. Hierarchical layered Ni₃S₂-graphene hybrid composites for efficient photocatalytic reduction of Cr(VI)[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 496: 254-260.
- [61] Zhang Q, Liu S, Zhang Y, et al. Enhancement of the photocatalytic activity of g-C₃N₄ via treatment in dilute NaOH aqueous solution[J]. *Materials Letters*, 2016, 171: 79-82.
- [62] Lu Y, Song J, Li W, et al. Preparation of BiOCl/Bi₂S₃ composites by simple ion exchange method for highly efficient photocatalytic reduction of Cr⁶⁺ [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 506: 145000.
- [63] 陈嘉瑾, 梁娟, 高智睿, 等. 活性炭掺杂 BiVO₄ 的制备及光催化还原 Cr(VI) 的研究[J]. *工业水处理*, 2019, 39(9): 75-79.
- [64] Xie H, Ma D, Liu W, et al. Zr-Based MOFs as new photocatalysts for the rapid reduction of Cr(VI) in water[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(17): 7218-7225.
- [65] Fan Z, Zhao Y, Zhai W, et al. Facet-dependent performance of BiOBr for photocatalytic reduction of Cr(VI) [J]. *RSC advances*, 2016, 6(3): 2028-2031.
- [66] 包欣, 尹志凡, 胡霞, 等. Ti₃C₂ 纳米层状材料对废水中 Cr(VI) 的光催化去除性能[J]. *化工环保*, 2019, 39(6): 689-694.
- [67] Zhang J, Zhang W, Yuan F, et al. Effect of Bi₂O₃/I/calced ZnAlBi-LDHs composites on Cr(VI) removal via adsorption and photocatalytic reduction[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 562: 150129.
- [68] Liu J, Wu J, Wang N, et al. Surface reconstruction of Bi-SI nanorods for superb photocatalytic Cr(VI) reduction under near-infrared light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435: 135152.
- [69] He J, Zhou H, Peng Q, et al. UiO-66 with confined dyes for adsorption and visible-light photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI)[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, 140: 109441.
- [70] Li D, Li J, Jin Q, et al. Photocatalytic reduction of Cr(VI) on nano-sized red phosphorus under visible light irradiation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 537: 256-261.
- [71] Li H, Wu T, Cai B, et al. Efficiently photocatalytic reduction of carcinogenic contaminant Cr(VI) upon robust AgCl: Ag hollow nanocrystals[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 164: 344-351.