

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第2期

Vol.36 No.2

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

|                                                              |                                         |
|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| 霾与非霾期间汞在不同粒径颗粒物上的分布特征 .....                                  | 朱琮宇,程金平,魏雨晴,薄丹丹,陈筱佳,江璇,王文华(373)         |
| 大气传输路径对上甸子本底站气溶胶光学特性的影响 .....                                | 蒲维维,石雪峰,马志强,赵秀娟,张小玲,徐晓峰(379)            |
| 近3年太原市夏季降水的化学特征研究 .....                                      | 郭晓方,崔阳,王开扬,何秋生,王新明(388)                 |
| 太原市PM <sub>2.5</sub> 中有机碳和元素碳的污染特征 .....                     | 刘珊,彭林,温彦平,白慧玲,刘凤娴,史美鲜,李丽娟(396)          |
| 青海省西宁市和天峻县大气颗粒物中有机氯农药和类二噁英多氯联苯的水平与分布 .....                   | 李秋旭,何畅,马召辉,马丽花,扎西卓玛,王英,金军(402)          |
| 北京10个常绿树种颗粒物吸附能力研究 .....                                     | 王兵,张维康,牛香,王晓燕(408)                      |
| 人工湿地空气微生物群落碳源代谢特征 .....                                      | 宋志文,王琳,徐爱玲,吴等等,夏岩(415)                  |
| 春季融雪补给后巩乃斯河水物理化学性质空间分布特征研究 .....                             | 刘翔,郭玲鹏,张飞云,马杰,牟书勇,赵鑫,李兰海(421)           |
| 青藏高原湖泊小流域水体离子组成特征及来源分析 .....                                 | 李鹤,李军,刘小龙,杨曦,张伟,王洁,牛颖权(430)             |
| 亚热带深水水库——龙滩水库季节性分层与富营养化特征分析 .....                            | 张垒,李秋华,黄国佳,欧腾,李钊,吴迪,周黔兰,高廷进(438)        |
| 长江河口水库沉积物磷形态、吸附和释放特性 .....                                   | 金晓丹,吴昊,陈志明,宋红军,何义亮(448)                 |
| 黄河口溶解无机碳时空分布特征及影响因素研究 .....                                  | 郭兴森,吕迎春,孙志高,王传远,赵全升(457)                |
| 苕溪干流悬浮物和沉积物的磷形态分布及成因分析 .....                                 | 陈海龙,袁旭音,王欢,李正阳,许海燕(464)                 |
| 滇池表层沉积物氮污染特征及其潜在矿化能力 .....                                   | 孟亚媛,王圣瑞,焦立新,刘文斌,肖焱波,祖维美,徐天敏,丁帅,周童(471)  |
| 城郊排水沟渠溶质传输的暂态存储影响及参数灵敏性 .....                                | 李如忠,钱靖,董玉红,唐文坤,杨继伟(481)                 |
| 艾比湖表层沉积物重金属的来源、污染和潜在生态风险研究 .....                             | 张兆永,吉力力·阿不都外力,姜逢清(490)                  |
| 工矿业绿洲城郊排污渠沉积物重金属的形态分布规律及风险评价 .....                           | 臧飞,王胜利,南忠仁,王兆炜,任业萌,王德鹏,廖琴,周婷(497)       |
| 山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评价 .....                         | 戴彬,吕建树,战金成,张祖陆,刘洋,周汝佳(507)              |
| UV协同ClO <sub>2</sub> 去除三氯生及其降解产物的研究 .....                    | 李玉瑛,何文龙,李青松,金伟伟,陈国元,李国新(516)            |
| 氯化铁絮凝-直接过滤工艺对地下水中As(V)的去除机制研究 .....                          | 康英,段晋明,景传勇(523)                         |
| 负载纳米零价铁铜藻基活性炭的制备及其去除水中Cr(VI)的研究 .....                        | 曾淦宁,武晓,郑林,伍希,屠美玲,王铁杆,艾宁(530)            |
| 磁性石墨烯吸附水中Cr(VI)研究 .....                                      | 刘伟,杨琦,李博,陈海,聂兰玉(537)                    |
| TiO <sub>2</sub> @酵母复合微球固定床吸附荧光增白剂-VBL的研究 .....              | 吴菲,张凯强,白波,王洪伦,索有瑞(545)                  |
| MnO <sub>2</sub> /CFP复合电极的制备及电吸附Pb <sup>2+</sup> 特性的研究 ..... | 刘方园,胡承志,李永峰,梁乾伟(552)                    |
| 吸附相反应技术制备微弱光响应的多组分掺杂TiO <sub>2</sub> 催化剂 .....               | 王挺,祝轶琛,孙志轩,吴礼光(559)                     |
| 掺铁TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列模拟太阳光光电催化降解双酚A的研究 .....              | 项国梁,喻泽斌,陈颖,徐天佐,彭振波,刘钰鑫(568)             |
| 天然矿物负载Fe/Co催化H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 氧化降解阳离子红3R .....  | 马楠,刘华波,谢鑫源(576)                         |
| 臭氧微气泡处理酸性大红3R废水特性研究 .....                                    | 张静,杜亚威,刘晓静,周玉文,刘春,杨景亮,张磊(584)           |
| 碳源类型、温度及电子受体对生物除磷的影响 .....                                   | 韩芸,许松,董涛,王斌帆,王显耀,彭党聪(590)               |
| 低温低溶解氧EBPR系统的启动、稳定运行及工艺失效问题研究 .....                          | 马娟,李璐,俞小军,魏雪芬,刘娟丽(597)                  |
| O池溶解氧水平对石化废水A/O工艺污染物去除效果和污泥微生物群落的影响 .....                    | 丁鹏元,初里冰,张楠,王星,王建龙(604)                  |
| 改善污泥脱水性能的丝状真菌的分离及其促进污泥脱水的机制初探 .....                          | 周雨璐,付豪逸,范先锋,王振宇,郑冠宇(612)                |
| 热碱处理对污水处理厂污泥特性的影响研究 .....                                    | 杨世东,陈霞,刘操,肖本益(619)                      |
| 不同退化程度羊草草原碳收支对模拟氮沉降变化的响应 .....                               | 齐玉春,彭琴,董云社,肖胜生,贾军强,郭树芳,贺云龙,闫钟清,王丽芹(625) |
| 地表臭氧浓度升高对旱作农田N <sub>2</sub> O排放的影响 .....                     | 吴杨周,胡正华,李岑子,陈书涛,谢燕,肖启涛(636)             |
| 亚热带次生林不同土壤呼吸组分的多年观测研究 .....                                  | 刘义凡,陈书涛,胡正华,沈小帅,张旭(644)                 |
| 川中丘陵县域土壤氮素空间分布特征及其影响因素 .....                                 | 罗由林,李启权,王昌全,李冰,张新,冯文颖,翁倩,吴冕(652)        |
| 黄土丘陵区土地利用变化对深层土壤活性碳组分的影响 .....                               | 张帅,许明祥,张亚锋,王超华,陈盖(661)                  |
| 汶川地震灾区不同气候区土壤微生物群落碳源代谢多样性 .....                              | 张广帅,林勇明,马瑞丰,邓浩俊,杜锟,吴承祯,洪伟(669)          |
| 土壤电动修复的电极空间构型优化研究 .....                                      | 刘芳,付融冰,徐珍(678)                          |
| 有机氯农药污染场地挖掘过程中污染物的分布及健康风险 .....                              | 张石磊,薛南冬,杨兵,李发生,陈宣宇,刘博,孟磊(686)           |
| 水稻不同生育期根际及非根际土壤砷形态迁移转化规律 .....                               | 杨文骏,王英杰,周航,易开心,曾敏,彭佩钦,廖柏寒(694)          |
| 植物根系体外溶液提取方法研究:以多环芳烃为例 .....                                 | 朱满党,都江雪,乐乐,李金凤,杨青青,陆守昆,占新华(700)         |
| 垂序商陆叶细胞壁结合锰机制研究 .....                                        | 徐向华,刘翠英,李平,郎漫,赵小艳,杨建军,官敏(706)           |
| 1株筛自柴油污染土壤的铜绿假单胞菌对萘的降解特性研究 .....                             | 刘文超,吴彬彬,李晓森,卢滇楠,刘永民(712)                |
| CdSe/ZnS量子点对斑马鱼胚胎发育的毒性效应 .....                               | 陈慕飞,黄承志,蒲德永,郑朝依,袁开米,金星星,张耀光,金丽(719)     |
| 锯齿新米虾对Cu <sup>2+</sup> 和毒死蜱毒性的生理响应 .....                     | 李典宝,张玮,王丽卿,张瑞雷,季高华(727)                 |
| 同步衍生超声乳化微萃取气相色谱法测定环境水样中的苯胺类化合物 .....                         | 田立勋,戴之希,王国栋,翁焕新(736)                    |
| 热水环境中Na <sup>+</sup> 活化斜发沸石吸附钙离子除硬过程研究 .....                 | 张硕,王栋,陈远超,张兴文,陈贵军(744)                  |
| 区域经济-污染-环境三维评价模型的构建与应用 .....                                 | 樊新刚,米文宝,马振宁(751)                        |
| 《环境科学》征订启事(401)                                              |                                         |
| 《环境科学》征稿简则(437)                                              |                                         |
| 信息(489,522,726,735)                                          |                                         |

# MnO<sub>2</sub>/CFP 复合电极的制备及电吸附 Pb<sup>2+</sup>特性的研究

刘方园<sup>1,2</sup>, 胡承志<sup>2\*</sup>, 李永峰<sup>1\*</sup>, 梁乾伟<sup>1,2</sup>

(1. 东北林业大学林学院, 哈尔滨 150040; 2. 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085)

**摘要:** 电极材料的形貌结构与电化学性能等将直接影响着电吸附效果. 本研究将二氧化锰(MnO<sub>2</sub>)通过电沉积的方法负载于碳纤维纸(CFP)材料上, 制备获得了 MnO<sub>2</sub>/CFP 复合电极. 所制得的 MnO<sub>2</sub>/CFP 复合电极电化学性质稳定、电容量高, 复合电极的单位质量比电容量可高达 360 F·g<sup>-1</sup>. 用此电极对初始浓度为 6 mg·L<sup>-1</sup> 左右的 Pb<sup>2+</sup> 溶液进行电吸附, 考察了电沉积时间、电压、pH 值等因素对复合电极电吸附效果的影响. 结果表明, 沉积时间为 500 s、电压值为 1.0 V、pH 值为 5.0 的条件下可获得最佳的电吸附效果, 电吸附 3 h 后原溶液中残留 Pb<sup>2+</sup> 达到 0.01 mg·L<sup>-1</sup> 以下, 去除效率高达 99% 以上. 本研究为水中重金属离子的去除提供了新的技术选择.

**关键词:** 二氧化锰; 碳纸; 电沉积; 电容量; 电吸附

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)02-0552-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.02.024

## Preparation and Pb<sup>2+</sup> Electrosorption Characteristics of MnO<sub>2</sub>/CFP Composite Electrode

LIU Fang-yuan<sup>1,2</sup>, HU Cheng-zhi<sup>2\*</sup>, LI Yong-feng<sup>1\*</sup>, LIANG Qian-wei<sup>1,2</sup>

(1. School of Forestry, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China; 2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

**Abstract:** The morphological structure and electrochemical properties of the electrode materials have direct impact on the electrosorption results. In this paper, Manganese dioxide (MnO<sub>2</sub>) was composed on flexible carbon fiber paper (CFP) via anodic electrodeposition technique to prepare the MnO<sub>2</sub>/CFP hybrid electrodes. The electrodes materials prepared showed stable electrochemical property, remarkable electrochemical capacitance, and the specific capacitance reached up to 360 F·g<sup>-1</sup>. Electrosorption was conducted with this MnO<sub>2</sub>/CFP hybrid electrode to treat the waste water with an initial Pb<sup>2+</sup> concentration of 6 mg·L<sup>-1</sup>, and the effects of deposition time, initial pH, and voltage value on the electrosorption were investigated. It was shown that when the electrodeposition time was 500 s and the application of voltage value was 1.0 V, pH = 5.0, the best electroabsorption result was achieved. After 3 h electrosorption, the residual Pb<sup>2+</sup> in the solution was lower than 0.01 mg·L<sup>-1</sup>, and the removal efficiency could reach 99%. This study provides a new technology option for the removal of heavy metal ions in low concentrations in the waste water.

**Key words:** manganese dioxide; carbon fiber paper; electrodeposition; electrochemical capacitance; electrosorption

工业废水中常含有大量的重金属离子, 重金属离子毒害作用强且化学性质稳定, 直接排放到自然水体中, 会在水生生物体内富集, 并通过食物链对人类的身体健康构成严重威胁<sup>[1,2]</sup>. 因此, 含有重金属离子的废水必须经过严格的处理后方可排入环境, 对重金属废水的处理技术也不断被研究与发展<sup>[3,4]</sup>. 相比传统废水处理方法, 如离子交换法、化学沉降法、反渗透法和活性炭吸附法等, 新兴的电吸附法<sup>[5]</sup>具有吸附效率高、电极吸附材料可再生、无二次污染、操作简单易行等众多优点, 更适合水中低浓度重金属污染物的快速去除<sup>[6]</sup>. 电吸附法是通过施加电压, 利用电场力的作用强制溶液中的带电离子向具有相反电荷的电极移动, 在电极表面形成电层, 使带电离子富集在电极表面, 进而脱除水中的污染物质, 其工作原理及使用的电极材料与超级

电容器的原理<sup>[7,8]</sup>、材料极为相似. 电极材料是电吸附技术中的核心, 其结构形貌和电化学性能决定着电极的电吸附容量. 电极材料需具有高电容量、大的比表面积、电化学性能稳定等特性. 碳材料是最常用的电吸附电极材料, 常见的碳材料如石墨、颗粒活性炭、活性炭纤维和碳气凝胶等<sup>[9,10]</sup>.

近年来过渡金属氧化物二氧化锰(MnO<sub>2</sub>)因其价廉易得、电化学性能稳定、环境友好及高达 1 380 F·g<sup>-1</sup> 的理论电容量而成为了超级电容器电极材料研究和应用的新热点<sup>[11,12]</sup>. 但 MnO<sub>2</sub> 导电性差, 不

收稿日期: 2014-07-07; 修订日期: 2014-09-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(41171377); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07414-001)

作者简介: 刘方园(1991~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为电吸附水处理, E-mail: lfyl9910909@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: czhu@cees.ac.cn

能直接作为电极使用,其应用过程中往往需要与碳材料等其他导电性能良好、性质稳定的基底材料复合使用<sup>[13~15]</sup>, $\text{MnO}_2/\text{碳}$ 等一系列复合电极材料被不断广泛探究. 研究表明,将锰氧化物负载于导电性能好的基底材料上,能够有效提高复合电极材料的电吸附效能<sup>[16~18]</sup>. 此外, $\text{MnO}_2$  在自然环境中对重金属离子具有较强的吸附作用,也被作为吸附剂吸附去除水中重金属离子<sup>[19~21]</sup>. 因此, $\text{MnO}_2/\text{碳}$ 复合材料可能对水中重金属离子具有高的电吸附去除能力,具有良好的应用前景.

本研究以  $\text{MnO}_2/\text{碳}$  复合电极作为新型电吸附电极去除水中铅离子( $\text{Pb}^{2+}$ ),以碳纤维纸(CFP)为基底材料,通过电沉积法制备了  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极,表征复合电极的形貌构成和电化学性能,并分析其对低浓度  $\text{Pb}^{2+}$  电吸附去除行为,考察了  $\text{MnO}_2$  负载量、电吸附时间、电压及 pH 值等因素对电吸附过程的影响.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与主要试剂

本研究所使用的药品主要为一水合硫酸锰( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , AR), 硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , GR), 硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , AR), 硝酸铅( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , AR) 等,均购于国药集团化学试剂有限公司. 主要的实验仪器为电化学工作站(CHI660C,上海辰华), pH 计(410,美国热电奥立龙), 直流电源(AMERLLDS302A,北京大华), 及对重金属  $\text{Pb}^{2+}$  测定使用的电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, P700, 美国安捷伦).

### 1.2 $\text{MnO}_2/\text{CFP}$ 复合电极的制备

实验所用电极材料分别为日本东丽碳纸(型号 A090), 石墨电极(3 cm × 10 cm) 及饱和甘汞电极. 将工作电极 CFP(东丽 A090)置于  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硫酸溶液中,于  $75^\circ\text{C}$  下水浴 30 min,随后用去离子水洗涤至中性. 对电极选取石墨电极(2 cm × 3 cm),用砂纸打磨光滑. 以饱和甘汞电极作为参比电极构成三电极体系,在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnSO}_4$  和  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  混合电解液中进行恒电流沉积. 设定恒定的电流密度为  $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,沉积时间分别为 300、500、800、1 000、3 000、5 000 和 7 200 s,制备获得不同  $\text{MnO}_2$  沉积量的  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极,经去离子水冲洗浸泡后,放入  $105^\circ\text{C}$  的烘箱中烘干 5 h.

### 1.3 $\text{MnO}_2/\text{CFP}$ 复合电极的表征

$\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极的形貌用场发射扫描电子显微镜(JSM 6301 Scanning Electron Microscope,

SEM) 来表征. X 射线衍射仪(Scintag-XDS-2000, XRD) 用于分析复合电极上  $\text{MnO}_2$  的晶体结构. XRD 扫描角度设定为  $10^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速率  $0.3(^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$ . 电化学表征是通过电化学工作站(CHI660C,上海辰华)的循环伏安法测试  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极的电容量变化,测试电解液为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液,设定电压范围为  $0 \sim 1.0 \text{ V}$ ,设定扫描的速度分别为  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  和  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### 1.4 $\text{MnO}_2/\text{CFP}$ 复合电极电吸附 $\text{Pb}^{2+}$

在初始浓度为  $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Pb}^{2+}$  溶液中,以制备的  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极作为阴极,施加  $0.2 \sim 1.0 \text{ V}$  的恒定电压. 观察沉积时间对吸附效率的影响,并根据金属的吸附效率随  $\text{MnO}_2$  电沉积时间的变化,采用假一级动力学模型对其数据进行拟合处理. 以此确立  $\text{MnO}_2$  最佳沉积时间. 进一步改变电压和 pH 值,探究  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极的电吸附效率,明确  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极对溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  的最佳电吸附条件.

## 2 结果与讨论

### 2.1 电极表面形貌与组成分析

利用扫描电子显微镜(SEM)对不同沉积时间下  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极的表面形貌进行了表征,如图 1 所示.

图 1 显示了不同沉积时间下  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极上  $\text{MnO}_2$  的负载情况. 图 1(a) 为未经沉积的空白 CFP 电极,电极表面光滑无附着物. 经电沉积后[图 1(b) ~ 1(e)],光滑的 CFP 表面因被  $\text{MnO}_2$  覆盖而变粗糙. 沉积 500 s 时[图 1(b)],碳纸的表面被  $\text{MnO}_2$  均匀包裹,负载量较少. 随着沉积时间的延迟, $\text{MnO}_2$  的负载厚度不断增加,达 5 000 s 时[图 1(d)],碳纸表面  $\text{MnO}_2$  含量堆积,出现明显的凸起,由于过量的负载而出现裂痕. 图 1(e) 更为直观地表述了电沉积后  $\text{MnO}_2$  的纳米形态. 图 1(f) EDX 分析的结果显示出经电沉积后,电极的表面同时含有 C、O 和 Mn 的元素,这进一步证实了纳米簇锰氧化物的存在. 如图 1(e) 所示,每个纳米簇由不规则的片材组成,形成了二氧化锰的花瓣状纳米结构. 这些纳米二氧化锰簇所展现出的微孔形态结构能有效地增大  $\text{MnO}_2$  自身比表面积,从而高效增加复合电极的电容含量.

图 2 为  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极在  $10^\circ \sim 80^\circ$  范围内的 XRD 分析结果. 由于  $\text{MnO}_2$  负载含量相对较低, $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极的主要衍射峰依然为基底碳的

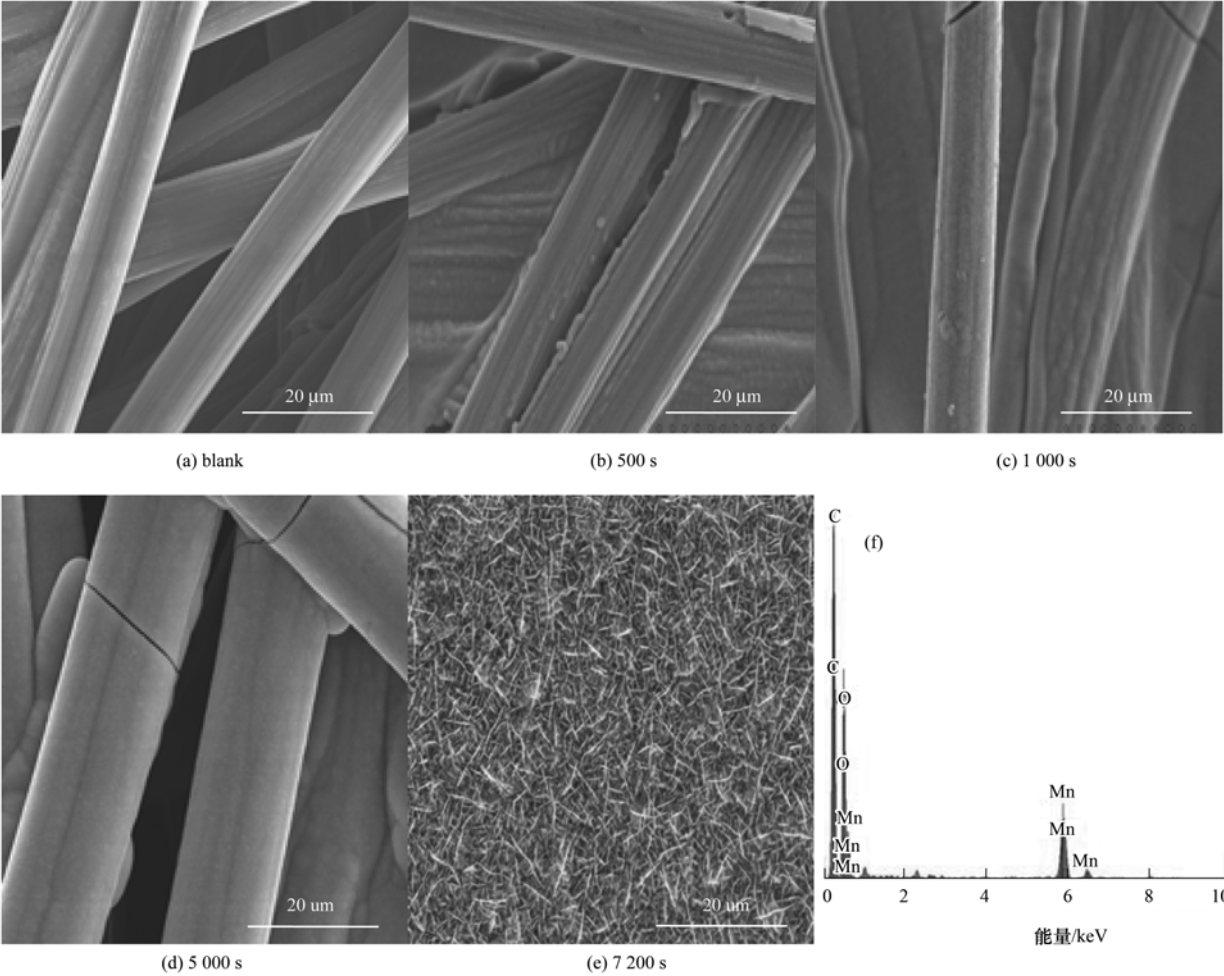


图1  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极的电镜扫描

Fig. 1 SEM images and EDS patterns of the hybrid  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  composite electrode

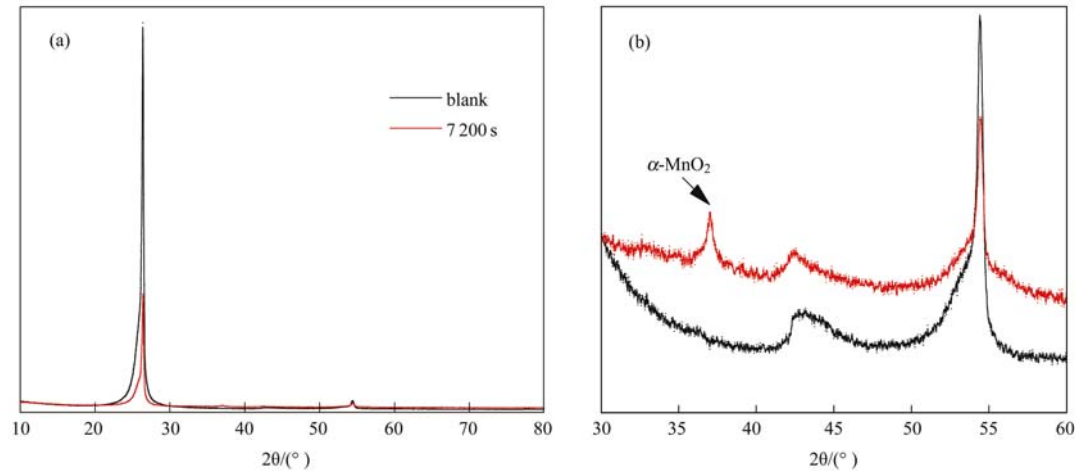


图2  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极的 XRD 图

Fig. 2 XRD spectra of the hybrid  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  composite electrode

特征峰[如图 2(a)],且经负载后电极上碳的特征峰有所减弱. 对  $30^\circ \sim 60^\circ$  范围放大观察[图 2(b)],在  $2\theta$  角度为  $37.5^\circ$  处有特征峰出现,经分析此为  $\alpha\text{-}$

$\text{MnO}_2$  的响应峰值<sup>[22]</sup>.  
2.2 电化学特性表征  
采用循环伏安曲线法测试  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极

电化学性能. 图 3 为不同扫速,不同沉积时间下的  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极的循环伏安测试图. 随着沉积时间的增长,  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极的循环伏安曲线闭合范围显著增大,每一条密闭曲线都趋于近似的矩形,相似度高,曲线自身也具有对称特性. 这说明负载后,  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极的电容量上升,电化学性质稳定.  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极电容量先随电沉积时间的增加而迅速提高,随后变缓,这可能是由于  $\text{MnO}_2$  不具导电性,其增加量对  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电

极电容量的影响逐渐减弱<sup>[23]</sup>. 通过对  $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  扫速下复合电极的循环伏安曲线面积积分计算,得到沉积  $1\,000\text{ s}$  下复合电极比电容量可达  $360\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ . 电极的电容量直接影响着电极电吸附效能及电吸附容量. 因此,对比了相关  $\text{MnO}_2$ /碳材料单位比电容量,如表 1 所示,本研究中制备的  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极的单位比电容具有一定的竞争力. 值得指出是,本研究中采用的基底材料 CFP 是已经商业化的且价格相对低廉的碳材料.

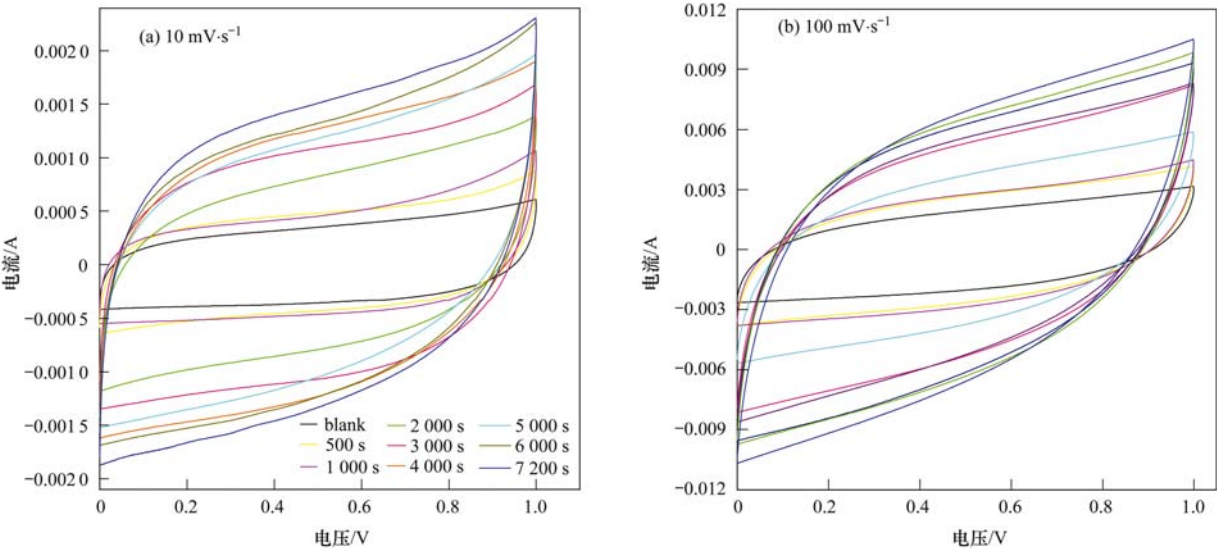


图 3  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammetry of the hybrid  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  composite electrode

表 1 不同基底材料与二氧化锰复合电极的单位比电容量

Table 1 Unit specific capacitance of  $\text{MnO}_2$  hybrid electrode composed with different carbon-based materials

| 基底材料  | 沉积方法                                                                                                                                                                     | 单位比电容量/ $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ | 文献   |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|------|
| 石墨    | 电沉积( $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Mn}(\text{COOH})_2$ 恒电压, $0.5\text{ V}$ )                                                                                   | 188                                  | [24] |
| 石墨烯   | 电沉积( $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Mn}(\text{COOH})_2$ , 循环伏安, $250\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )                                                             | 245                                  | [13] |
| 介孔碳   | 化学沉积( $\text{KMnO}_4$ 和 $\text{MnSO}_4$ 氧化还原反应)                                                                                                                          | 270.7                                | [18] |
| 炭气凝胶  | 电沉积( $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ MnNO}_3$ 恒电压, $-1.3\text{ V}$ )                                                                                             | 327                                  | [25] |
| 碳纸    | 电沉积( $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ MnSO}_4$ 和 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ , 恒电流, $0.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )            | 360                                  | 本研究  |
| 活性炭纤维 | 电沉积( $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ MnSO}_4$ 和 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ , 恒电流, $0.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )           | 425                                  | [16] |
| 碳纳米管  | 电沉积( $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Mn}(\text{COOH})_2$ 和 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ , 恒电流, $0.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) | 740                                  | [14] |

2.3 复合电极沉积时间对  $\text{Pb}^{2+}$  电吸附效果的影响

选取不同沉积时间下的  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极电吸附去除  $\text{Pb}^{2+}$ , 结果如图 4 所示. 随着电沉积时间的增加,  $\text{Pb}^{2+}$  的残留浓度不断降低. 沉积时间为  $3\,000\text{ s}$  以上时,  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极在实验开始的前  $60\text{ min}$  内对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附速率呈线性急剧增加, 吸附量达到平衡量的  $90\%$  以上,  $60\text{ min}$  后增长速率变缓. 沉积时间低于  $1\,000\text{ s}$  的  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极, 吸附速率变化平缓, 在  $180\text{ min}$  左右达到吸附平衡.

采用假一级动力学方程拟合电吸附  $\text{Pb}^{2+}$  的整个过程<sup>[26]</sup> (图 5), Lagergren 假一级动力学方程表达如下:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

式中,  $q_e$  和  $q_t$  分别为  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极上单位质量的  $\text{MnO}_2$  在吸附平衡后和吸附任意时刻  $t$  对重金属  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附量, 单位为  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $k_1$  为假一级吸附动力学的速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ ). 拟合后  $R^2$  均在  $0.99$  左右 (表 2), 符合一级动力学方程. 这说明吸附过

程主要为物理吸附,吸附剂表面未发生复杂的化学变化. 图 5 进一步表明了  $\text{MnO}_2$  负载质量与电吸附效率的相对关系. 与图 4 不同,电吸附效率随着  $\text{MnO}_2$  的沉积量的变化先增加后减小. 当沉积时间为 500 s 时,  $\text{MnO}_2$ /CFP 复合电极的电吸附效率最高,二氧化锰的利用率最高; 随后,电吸附效率随  $\text{MnO}_2$  负载量增大而下降. 根据表 2 中不同沉积时间电极电吸附  $\text{Pb}^{2+}$  的速率常数,同样得到电吸附速率先增加后减小变化趋势的结果,沉积时间为 500 s 时的电吸附速率最高,达到  $2.978\,49\,\text{h}^{-1}$ . 在沉积时间超过 500 s 后,随着电极沉积时间的增加,二氧化锰沉积量的增多,电极吸附  $\text{Pb}^{2+}$  的效率和速率降低. 以上研究表面,沉积时间为 500 s 的  $\text{MnO}_2$ /CFP 复合电极,最适合作为去除  $\text{Pb}^{2+}$  的电吸附电极.

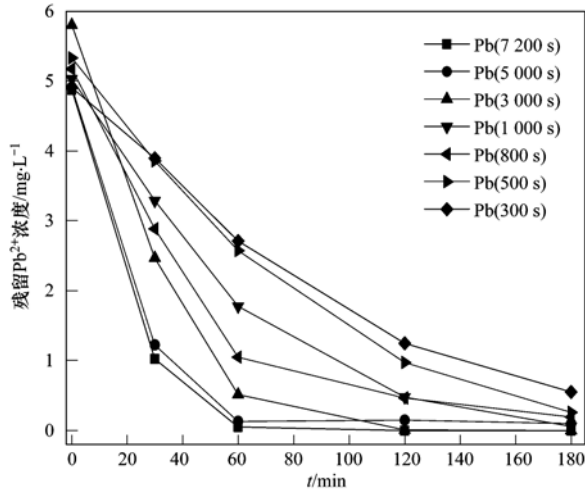


图 4 不同沉积时间  $\text{MnO}_2$ /CFP 电极对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附效果的影响  
Fig. 4 Electrosorption of  $\text{Pb}^{2+}$  on the hybrid  $\text{MnO}_2$ /CFP composite electrode after different deposition time

表 2 不同沉积时间下  $\text{Pb}^{2+}$  的一级动力学方程的参数

Table 2 First order kinetics of electrosorption of  $\text{Pb}^{2+}$  after different deposition time

| 不同沉积时间/s | $k_1/\text{h}^{-1}$ | $q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | 相关系数( $R^2$ ) |
|----------|---------------------|-----------------------------------|---------------|
| 300      | 2.590 53            | 324.129 43                        | 0.997 88      |
| 500      | 2.978 49            | 329.853 04                        | 0.983 83      |
| 800      | 1.834 14            | 161.675 54                        | 0.991 61      |
| 1 000    | 0.863 41            | 155.619 32                        | 0.996 13      |
| 3 000    | 1.389 66            | 91.424 19                         | 0.987 34      |
| 5 000    | 0.525 37            | 54.998 5                          | 0.997 28      |
| 7 200    | 0.462 04            | 50.247 31                         | 0.994 73      |

2.4 吸附电压对电吸附效果的影响

图 6 是沉积时间为 500 s 的  $\text{MnO}_2$ /CFP 复合电极在 pH 为 5.0 条件下,改变外加电压时  $\text{MnO}_2$ /CFP 复合电极对  $\text{Pb}^{2+}$  电吸附效果的变化情况. 从中可

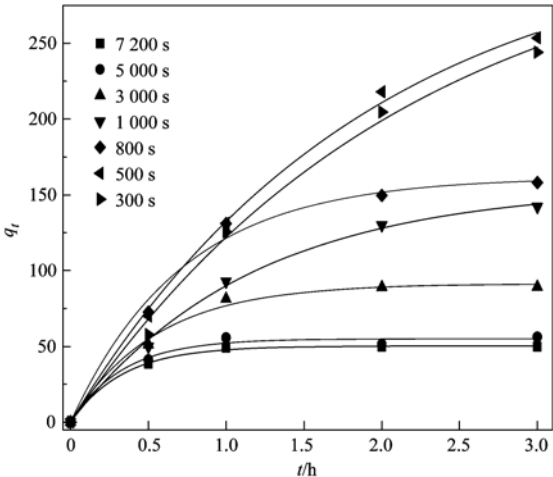


图 5  $\text{MnO}_2$ /CFP 电极对  $\text{Pb}^{2+}$  的电吸附动力学曲线  
Fig. 5 Electrosorption kinetics of the hybrid  $\text{MnO}_2$ /CFP composite electrode

知,在本实验所施加的电压范围内,  $\text{Pb}^{2+}$  的浓度随电压的升高显著降低,较高的电压强化了  $\text{MnO}_2$ /CFP 复合电极对  $\text{Pb}^{2+}$  的电吸附作用. 当电压由 0.0 V 升至 1.2 V 时,残留  $\text{Pb}^{2+}$  浓度由  $3.60\,\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  下降为  $0.03\,\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附效率显著提高. 外加 1.0 V 电压下,残留  $\text{Pb}^{2+}$  浓度在 120 min 后就可由  $6.0\,\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  降至  $0.2\,\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以下,去除速率较高. 但在电压大于 1.0 V 后,观察到水中有少量气泡产生,这可能是由于过高的电压使水发生了微弱的电解反应.

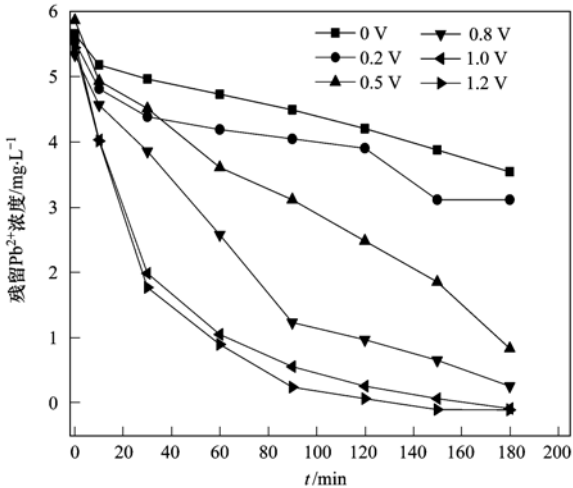


图 6 不同电压值对  $\text{MnO}_2$ /CFP 电极电吸附  $\text{Pb}^{2+}$  效果的影响  
Fig. 6 Electrosorption of  $\text{Pb}^{2+}$  on the hybrid  $\text{MnO}_2$ /CFP composite electrode at different potentials

2.5 溶液 pH 对电吸附效果的影响

图 7 是在电压值为 1.0 V 的条件下,观察在不同 pH 值下(3.0、4.0、5.0 和 6.0)  $\text{MnO}_2$ /CFP 复合电极对  $\text{Pb}^{2+}$  的电吸附效果. 图 7 表明随着 pH 值的

增加,  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极对  $\text{Pb}^{2+}$  的电吸附效率也逐渐增加. 当 pH 值为 3.0 时电吸附效率小于 50%, 达到平衡后残留  $\text{Pb}^{2+}$  浓度仍为  $3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 当 pH 值提高为 5.0 或 6.0, 残留  $\text{Pb}^{2+}$  浓度低于  $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极对  $\text{Pb}^{2+}$  的电吸附效率达 99% 以上. 这说明  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极对  $\text{Pb}^{2+}$  的电吸附效果受到溶液 pH 值的显著影响, 当 pH 值较低时,  $\text{MnO}_2$  的电负性增强, 而溶液中的  $\text{H}^+$  浓度却明显升高,  $\text{H}^+$  被吸附到复合电极上. 这不但使  $\text{MnO}_2$  的电负性下降, 而且  $\text{H}^+$  的吸附占据了原本用于吸附  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附位点, 从而降低了  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极的电吸附效果.

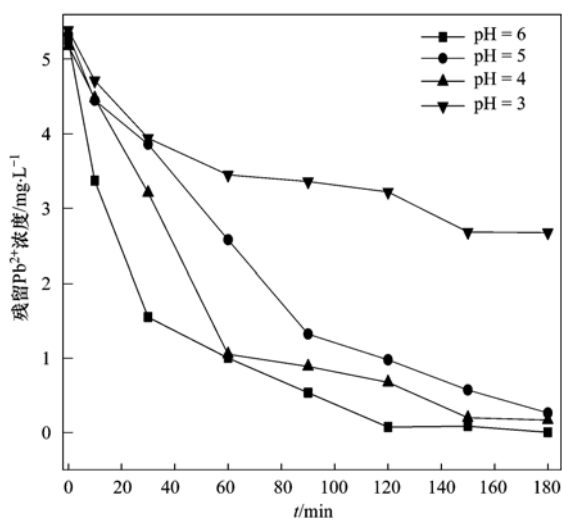


图 7 不同 pH 值对  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  电极电吸附  $\text{Pb}^{2+}$  效果的影响

Fig. 7 Electroadsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  on the hybrid  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  composite electrode at different pH value

### 3 结论

电沉积方法可成功制备出新型  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合型电吸附电极.  $\text{MnO}_2$  被均匀沉积到 CFP 上, 复合电极电化学性质稳定, 电容量明显增高, 单位比电容可达到  $360 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ . 铅离子的电吸附去除率随  $\text{MnO}_2$  负载量的增加而增加, 但二氧化锰的利用率先升高后下降. 电吸附动力学结果显示, 电沉积 500 s 时复合电极的电吸附效果最佳,  $\text{MnO}_2$  利用率最高. 电压为 1.0 V、pH 值为 5.0 是  $\text{MnO}_2/\text{CFP}$  复合电极的最佳吸附条件. 较大的外加电压可促进电吸附, 但在电压值大于 1.0 V 后, 高电压值会导致发生水电解反应. 在  $\text{H}^+$  浓度较高的酸性条件下, 复合电极的吸附效率低, 这主要是受到  $\text{H}^+$  和  $\text{Pb}^{2+}$  竞争吸附的影响.

#### 参考文献:

[1] Liu W, Wang T, Borthwick A G L, *et al.* Adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$ ,

$\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  onto titanate nanotubes: Competition and effect of inorganic ions[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **456-457**: 171-180.

[2] 于晓莉, 刘强. 水体重金属污染及其对人体健康影响的研究[J]. *绿色科技*, 2011, (10): 123-126.

[3] 王桂芳, 包明峰, 韩泽志. 活性炭对水中重金属离子去除效果的研究[J]. *环境保护科学*, 2004, **30**(2): 26-29.

[4] 何皎洁.  $\text{MnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合吸附剂的制备及吸附水中铅/铜的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011. 1-77.

[5] Arnold B B, Murphy G W. Studies on the electrochemistry of carbon and chemically modified carbon surfaces[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1961, **65**(1): 135-138.

[6] 刘玲, 庞自钊, 孟庆函. 炭气凝胶电极电吸附脱盐性能的研究[J]. *功能材料*, 2012, **43**(3): 320-323.

[7] 陈英放, 李媛媛, 邓梅根. 超级电容器的原理及应用[J]. *电子元件与材料*, 2008, **27**(4): 6-9.

[8] 朱磊, 吴伯荣, 陈晖, 等. 超级电容器研究及其应用[J]. *稀有金属*, 2003, **27**(3): 385-390.

[9] 张建, 黄淑荣, 张勇, 等. 二氧化锰/活性炭电容器的制备及其性能[J]. *无机盐工业*, 2011, **42**(10): 26-28.

[10] 徐斌, 张浩, 曹高萍, 等. 超级电容器炭电极材料的研究[J]. *化学进展*, 2011, **23**(2-3): 605-611.

[11] Zhao X, Zhang L L, Murali S, *et al.* Incorporation of manganese dioxide within ultraporous activated graphene for High-Performance electrochemical capacitors[J]. *ACS Nano*, 2012, **6**(6): 5404-5412.

[12] Wei W F, Cui X W, Chen W X, *et al.* Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**(3): 1697-1721.

[13] Cheng Q, Tang J, Ma J, *et al.* Graphene and nanostructured  $\text{MnO}_2$  composite electrodes for supercapacitors [J]. *Carbon*, 2011, **49**(9): 2917-2925.

[14] Lü P, Zhang P, Feng Y Y, *et al.* High-performance electrochemical capacitors using electrodeposited  $\text{MnO}_2$  on carbon nanotube array grown on carbon fabric[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, **78**: 515-523.

[15] Tsai H Y, Chang J K, Tsai W T. A feasibility study of preparing carbon nanotubes by using a metal dusting process[J]. *Diamond and Related Materials*, 2009, **18**(2-3): 324-327.

[16] Chen Y C, Hsub Y K, Lin Y G, *et al.* Highly flexible supercapacitors with manganese oxide nanosheet carbon cloth electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, **56**(20): 7124-7130.

[17] Walha K, Amar R B, Firdaous L, *et al.* Brackish groundwater treatment by nanofiltration, reverse osmosis and electrodialysis in Tunisia performance and cost comparison [J]. *Desalination*, 2007, **207**(1-3): 95-106.

[18] 曹水良, 周天祥, 莫珊珊, 等. 介孔炭负载二氧化锰复合材料电化学的性能[J]. *暨南大学学报*, 2011, **32**(1): 56-60.

[19] 梁美娜, 朱义年, 牛凤奇. 二氧化锰对水中  $\text{As(V)}$  的吸附作用研究[J]. *环保科技*, 2008, **14**(2): 27-31.

[20] 赵颖, 王仁国, 曾武, 等. 纳米二氧化锰的制备及其对  $\text{Cd}^{2+}$

- 的吸附研究[J]. 环境科学与技术, 2012, **35**(3): 112-116.
- [21] 张建梅. 重金属废水处理技术研究进展[J]. 西安联合大学学报, 2003, **6**(2): 55-59.
- [22] Pan Y M, Mei Z H, Yang Z H, *et al.* Facile synthesis of mesoporous  $\text{MnO}_2/\text{C}$  spheres for supercapacitor electrodes[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **242**: 397-403.
- [23] Zhang L L, Wei T X, Wang W J, *et al.* Manganese oxide-carbon composite electrodes as supercapacitor electrode materials[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, **123**(1-3): 260-267.
- [24] Chang J K, Lin C T, Tsai W T. Manganese oxide/carbon composite electrodes for electrochemical capacitors [J]. Electrochemistry Communications, 2004, **6**(7): 666-671.
- [25] Ou Y N, Li G R, Liang J H, *et al.*  $\text{Ce}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$  Nanorods grown by electrochemical deposition and their magnetic properties [J]. The Journal of Physical Chemistry, 2010, **114**(32): 13509-13514.
- [26] Chakravarty S, Mohanty A, Sudha N T, *et al.* Removal of  $\text{Pb(II)}$  ions from aqueous solution by adsorption using bael leaves (*Aegle marmelos*) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **173**(1-3): 502-509.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                                                  |                                                                      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Size Distribution Characteristics of Particulate Mercury on Haze and Non-haze Days .....                                                                                                                         | ZHU Qiong-yu, CHENG Jin-ping, WEI Yu-qing, <i>et al.</i> ( 373 )     |
| Impact of Atmospheric Pollutants Transport Pathways on Aerosol Optical Properties at Shangdianzi Background Station .....                                                                                        | PU Wei-wei, SHI Xue-feng, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> ( 379 )        |
| Chemical Characteristics of 3-year Atmospheric Precipitation in Summer, Taiyuan .....                                                                                                                            | GUO Xiao-fang, CUI Yang, WANG Kai-yang, <i>et al.</i> ( 388 )        |
| Pollution Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM <sub>2.5</sub> in Taiyuan .....                                                                                                                  | LIU Shan, PENG Lin, WEN Yan-ping, <i>et al.</i> ( 396 )              |
| Levels and Distribution of Organochlorine Pesticides and Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls in Atmospheric Particulates in Xining and Tianjun, Qinghai Province, China .....                                  | LI Qiu-xu, HE Chang, MA Zhao-hui, <i>et al.</i> ( 402 )              |
| Particulate Matter Adsorption Capacity of 10 Evergreen Species in Beijing .....                                                                                                                                  | WANG Bing, ZHANG Wei-kang, NIU Xiang, <i>et al.</i> ( 408 )          |
| Carbon Sources Metabolic Characteristics of Airborne Microbial Communities in Constructed Wetlands .....                                                                                                         | SONG Zhi-wen, WANG Lin, XU Ai-ling, <i>et al.</i> ( 415 )            |
| Spatial Distribution Characteristics of the Physical and Chemical Properties of Water in the Kunes River After the Supply of Snowmelt During Spring .....                                                        | LIU Xiang, GUO Ling-peng, ZHANG Fei-yun, <i>et al.</i> ( 421 )       |
| Composition Characteristics and Source Analysis of Major Ions in Four Small Lake-watersheds on the Tibetan Plateau, China .....                                                                                  | LI He, LI Jun, LIU Xiao-long, <i>et al.</i> ( 430 )                  |
| Seasonal Stratification and Eutrophication Characteristics of a Deep Reservoir, Longtan Reservoir in Subtropical Area of China .....                                                                             | ZHANG Lei, LI Qiu-hua, HUANG Guo-jia, <i>et al.</i> ( 438 )          |
| Phosphorus Fractions, Sorption Characteristics and Its Release in the Sediments of Yangtze Estuary Reservoir, China .....                                                                                        | JIN Xiao-dan, WU Hao, CHEN Zhi-ming, <i>et al.</i> ( 448 )           |
| Spatial-Temporal Distributions of Dissolved Inorganic Carbon and Its Affecting Factors in the Yellow River Estuary .....                                                                                         | GUO Xing-sen, LÜ Ying-chun, SUN Zhi-gao, <i>et al.</i> ( 457 )       |
| Distributions of Phosphorus Fractions in Suspended Sediments and Surface Sediments of Tiaoxi Mainstreams and Cause Analysis .....                                                                                | CHEN Hai-long, YUAN Xu-yin, WANG Huan, <i>et al.</i> ( 464 )         |
| Characteristics of Nitrogen Pollution and the Potential Mineralization in Surface Sediments of Dianchi Lake .....                                                                                                | MENG Ya-yuan, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> ( 471 )     |
| Influence of Transient Storage on Solute Transport and the Parameter Sensitivity Analysis in a Suburban Drainage Ditch .....                                                                                     | LI Ru-zhong, QIAN Jing, DONG Yu-hong, <i>et al.</i> ( 481 )          |
| Sources, Pollution Statue and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments of Aibi Lake, Northwest China .....                                                                                 | ZHANG Zhao-yong, Jilili Abuduwaili, JIANG Feng-qing ( 490 )          |
| Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments in Suburban Outfall of Industrial Oasis Region .....                                                                                    | ZANG Fei, WANG Sheng-li, NAN Zhong-ren, <i>et al.</i> ( 497 )        |
| Assessment of Sources, Spatial Distribution and Ecological Risk of Heavy Metals in Soils in a Typical Industry-based City of Shandong Province, Eastern China .....                                              | DAI Bin, LÜ Jian-shu, ZHAN Jin-cheng, <i>et al.</i> ( 507 )          |
| Removal of Triclosan with the Method of UV/ClO <sub>2</sub> and Its Degradation Products .....                                                                                                                   | LI Yu-ying, HE Wen-long, LI Qing-song, <i>et al.</i> ( 516 )         |
| Mechanism of Groundwater As(V) Removal with Ferric Flocculation and Direct Filtration .....                                                                                                                      | KANG Ying, DUAN Jin-ming, JING Chuan-yong ( 523 )                    |
| Preparation of Nano Zero-valent Iron/ <i>Sargassum horneri</i> Based Activated Carbon for Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution .....                                                                          | ZENG Gan-ming, WU Xiao, ZHENG Lin, <i>et al.</i> ( 530 )             |
| Adsorption of Cr(VI) on Magnetic Graphene from Aqueous Solution .....                                                                                                                                            | LIU Wei, YANG Qi, LI Bo, <i>et al.</i> ( 537 )                       |
| Adsorption of the TiO <sub>2</sub> @Yeast Composite Microspheres for Adsorbing Fluorescent Whitening Agent-VBL in Fixed Bed .....                                                                                | WU Fei, ZHANG Kai-qiang, BAI Bo, <i>et al.</i> ( 545 )               |
| Preparation and Pb <sup>2+</sup> Electrosorption Characteristics of MnO <sub>2</sub> /CFP Composite Electrode .....                                                                                              | LIU Fang-yuan, HU Cheng-zhi, LI Yong-feng, <i>et al.</i> ( 552 )     |
| Preparation of Weak Light Driven TiO <sub>2</sub> Multi Composite Photocatalysts via Adsorption Phase Synthesis .....                                                                                            | WANG Ting, ZHU Yi-chen, SUN Zhi-xuan, <i>et al.</i> ( 559 )          |
| Photoelectrocatalytic Degradation of Bisphenol A in Water by Fe Doped-TiO <sub>2</sub> Nanotube Arrays Under Simulated Solar Light Irradiation .....                                                             | XIANG Guo-liang, YU Ze-bin, CHEN Ying, <i>et al.</i> ( 568 )         |
| Oxidation of Cationic Red 3R in Water with H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Catalyzed by Mineral Loaded with Fe/Co .....                                                                                            | MA Nan, LIU Hua-bo, XIE Xin-yuan ( 576 )                             |
| Characteristics of Acid Red 3R Wastewater Treatment by Ozone Microbubbles .....                                                                                                                                  | ZHANG Jing, DU Ya-wei, LIU Xiao-jing, <i>et al.</i> ( 584 )          |
| Effects of Carbon Sources, Temperature and Electron Acceptors on Biological Phosphorus Removal .....                                                                                                             | HAN Yun, XU Song, DONG Tao, <i>et al.</i> ( 590 )                    |
| Startup, Stable Operation and Process Failure of EBPR System Under the Low Temperature and Low Dissolved Oxygen Condition .....                                                                                  | MA Juan, LI Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> ( 597 )                   |
| Effects of Dissolved Oxygen in the Oxidative Parts of A/O Reactor on Degradation of Organic Pollutants and Analysis of Microbial Community for Treating Petrochemical Wastewater .....                           | DING Peng-yuan, CHU Li-bing, ZHANG Nan, <i>et al.</i> ( 604 )        |
| Isolation of Filamentous Fungi Capable of Enhancing Sludge Dewaterability and Study of Mechanisms Responsible for the Sludge Dewaterability Enhancement .....                                                    | ZHOU Yu-jun, FU Hao-yi, FAN Xian-feng, <i>et al.</i> ( 612 )         |
| Impacts of Alkaline Thermal Treatment on Characteristics of Sludge from Sewage Treatment Plant .....                                                                                                             | YANG Shi-dong, CHEN Xia, LIU Cao, <i>et al.</i> ( 619 )              |
| Responses of Ecosystem Carbon Budget to Increasing Nitrogen Deposition in Differently Degraded <i>Leymus chinensis</i> Steppes in Inner Mongolia, China .....                                                    | QI Yu-chun, PENG Qin, DONG Yun-she, <i>et al.</i> ( 625 )            |
| Impacts of Elevated Ozone Concentration on N <sub>2</sub> O Emission from Arid Farmland .....                                                                                                                    | WU Yang-zhou, HU Zheng-hua, LI Cen-zi, <i>et al.</i> ( 636 )         |
| Multi-Year Measurement of Soil Respiration Components in a Subtropical Secondary Forest .....                                                                                                                    | LIU Yi-fan, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> ( 644 )        |
| Spatial Variability of Soil Nitrogen and Related Affecting Factors at a County Scale in Hilly Area of Mid-Sichuan Basin .....                                                                                    | LUO You-lin, LI Qi-quan, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> ( 652 )      |
| Effects of Land Use Change on Soil Active Organic Carbon in Deep Soils in Hilly Loess Plateau Region of Northwest China .....                                                                                    | ZHANG Shuai, XU Ming-xiang, ZHANG Ya-feng, <i>et al.</i> ( 661 )     |
| Carbon Source Metabolic Diversity of Soil Microbial Community Under Different Climate Types in the Area Affected by Wenchuan Earthquake .....                                                                    | ZHANG Guang-shuai, LIN Yong-ming, MA Rui-feng, <i>et al.</i> ( 669 ) |
| Optimization of Electrode Configuration in Soil Electrokinetic Remediation .....                                                                                                                                 | LIU Fang, FU Rong-bing, XU Zhen ( 678 )                              |
| Distribution and Health Risk of HCHs and DDTs in a Contaminated Site with Excavation .....                                                                                                                       | ZHANG Shi-lei, XUE Nan-dong, YANG Bing, <i>et al.</i> ( 686 )        |
| Transformation and Mobility of Arsenic in the Rhizosphere and Non-Rhizosphere Soils at Different Growth Stages of Rice .....                                                                                     | YANG Wen-tao, WANG Ying-jie, ZHOU Hang, <i>et al.</i> ( 694 )        |
| Extraction of Plant Root Apoplast Solution; A Case Study with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons .....                                                                                                             | ZHU Man-dang, DU Jiang-xue, YUE Le, <i>et al.</i> ( 700 )            |
| Mechanism of Manganese Binding to Leaf Cell Wall of <i>Phytolacca americana</i> L. ....                                                                                                                          | XU Xiang-hua, LIU Cui-ying, LI Ping, <i>et al.</i> ( 706 )           |
| Degradation Characteristics of Naphthalene with a <i>Pseudomonas aeruginosa</i> Strain Isolated from Soil Contaminated by Diesel .....                                                                           | LIU Wen-chao, WU Bin-bin, LI Xiao-sen, <i>et al.</i> ( 712 )         |
| Toxic Effects of CdSe/ZnS QDs to Zebrafish Embryos .....                                                                                                                                                         | CHEN Mu-fei, HUANG Cheng-zhi, PU De-yong, <i>et al.</i> ( 719 )      |
| Physiological Response of <i>Neocaridina denticulata</i> to the Toxicity of Cu <sup>2+</sup> and Chlorpyrifos .....                                                                                              | LI Dian-bao, ZHANG Wei, WANG Li-qing, <i>et al.</i> ( 727 )          |
| Determination of Anilines in Environmental Water Samples by Simultaneous Derivatization and Ultrasound Assisted Emulsification Microextraction Combined with Gas Chromatography-Flame Ionization Detectors ..... | TIAN Li-xun, DAI Zhi-xi, WANG Guo-dong, <i>et al.</i> ( 736 )        |
| Adsorption of Calcium Ion from Aqueous Solution Using Na <sup>+</sup> -Conditioned Clinoptilolite for Hot-Water Softening .....                                                                                  | ZHANG Shuo, WANG Dong, CHEN Yuan-chao, <i>et al.</i> ( 744 )         |
| Construction and Application of Economy-Pollution-Environment Three-Dimensional Evaluation Model for District .....                                                                                              | FAN Xin-gang, MI Wen-bao, MA Zhen-qing ( 751 )                       |

# 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军  
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明  
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞  
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年2月15日 第36卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 2 Feb. 15, 2015

|         |                                                                                                                                                                     |                  |    |                                                                                                                                                                                                                         |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 主 管     | 中国科学院                                                                                                                                                               | Superintended    | by | Chinese Academy of Sciences                                                                                                                                                                                             |
| 主 办     | 中国科学院生态环境研究中心                                                                                                                                                       | Sponsored        | by | Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences                                                                                                                                             |
| 协 办     | (以参加先后为序)<br>北京市环境保护科学研究院<br>清华大学环境学院                                                                                                                               | Co-Sponsored     | by | Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection<br>School of Environment, Tsinghua University                                                                                                          |
| 主 编     | 欧阳自远                                                                                                                                                                | Editor-in -Chief |    | OUYANG Zi-yuan                                                                                                                                                                                                          |
| 编 辑     | 《环境科学》编辑委员会<br>北京市2871信箱(海淀区双清路<br>18号, 邮政编码:100085)<br>电话:010-62941102, 010-62849343<br>传真:010-62849343<br>E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn | Edited           | by | The Editorial Board of Environmental Science ( HUANJING KEXUE )<br>P. O. Box 2871, Beijing 100085, China<br>Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343<br>E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn |
| 出 版     | 科 学 出 版 社<br>北京东黄城根北街16号<br>邮政编码:100717                                                                                                                             | Published        | by | Science Press<br>16 Donghuangchenggen North Street,<br>Beijing 100717, China                                                                                                                                            |
| 印 刷 装 订 | 北京北林印刷厂                                                                                                                                                             | Printed          | by | Beijing Bei Lin Printing House                                                                                                                                                                                          |
| 发 行     | 科 学 出 版 社<br>电话:010-64017032<br>E-mail: journal@ mail. sciencep. com                                                                                                | Distributed      | by | Science Press<br>Tel:010-64017032<br>E-mail: journal@ mail. sciencep. com                                                                                                                                               |
| 订 购 处   | 全国各地邮电局                                                                                                                                                             | Domestic         |    | All Local Post Offices in China                                                                                                                                                                                         |
| 国外总发行   | 中国国际图书贸易总公司<br>(北京399信箱)                                                                                                                                            | Foreign          |    | China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China                                                                                                                      |

中国标准刊号: ISSN 0250-3301  
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人