

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第6期

Vol.37 No.6

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

双级虚拟撞击采样器应用于固定污染源 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 排放测量	蒋靖坤, 邓建国, 李振, 马子轲, 周伟, 张强, 段雷, 郝吉明 (2003)
黄山夏季气溶胶吸湿性及与化学组分闭合	陈卉, 杨素英, 李艳伟, 银燕, 张泽锋, 于兴娜, 康娜, 严殊祺, 夏航 (2008)
沈阳大气气溶胶中水溶性无机离子的观测研究	苗红妍, 温天雪, 王璐, 徐慧 (2017)
南京夏秋季节大气干沉降水溶性离子特征及来源分析	秦阳, 朱彬, 邹嘉南, 庞博 (2025)
太原市大气颗粒物粒径和水溶性离子分布特征	曹润芳, 闫雨龙, 郭利利, 郭文帝, 何秋生, 王新明 (2034)
2014 年北京市城区臭氧超标日浓度特征及与气象条件的关系	程念亮, 李云婷, 张大伟, 陈添, 王欣, 邹宁, 陈晨, 孟凡 (2041)
机动车尾气烟尘中烷烃和有机酸的组成	袁佳雯, 刘刚, 李久海, 徐慧 (2052)
DOC/CCRT 老化对柴油公交车气态物排放特性的影响	楼狄明, 贺南, 谭丕强, 胡志远 (2059)
紫外辐照改性生物炭对 VOCs 的动态吸附	李桥, 雍毅, 丁文川, 侯江, 高屿涛, 曾晓岚 (2065)
三峡库区内陆腹地典型水库型湖泊中 DOM 吸收光谱特征	江韬, 卢松, 王齐磊, 白薇扬, 张成, 王定勇, 梁俭 (2073)
三峡库区典型农业小流域水体中溶解性有机质的光谱特征	王齐磊, 江韬, 赵铮, 梁俭, 木志坚, 魏世强, 陈雪霜 (2082)
高分辨率降水氧氮同位素变化及洞穴水响应: 以河南鸡冠洞为例	孙喆, 杨琰, 张萍, 刘肖, 梁沙, 张娜, 聂旭东, 梁胜利, 李建仓, 凌新有, 张志钦 (2093)
不同雨强条件下河流水质对流域土地利用类型与格局空间响应	季香, 刘红玉, 李玉凤, 皋鹏飞, 孙一鸣, 李玉玲 (2101)
丹江口水库沉积物重金属背景值的确定及潜在生态风险评估	赵丽, 王雯雯, 姜霞, 王书航, 李佳璐, 陈俊伊 (2113)
滴水湖及其环湖水系沉积物、土壤中多氯联苯的空间分布特征及风险评价	王薛平, 黄星, 毕春娟, 贾晋璞, 郭雪, 陈振楼 (2121)
粤桂水源地有机氯农药的污染特征及生态风险	阳宇翔, 刘昕宇, 詹志薇, 解启来, 汤嘉骏, 欧阳培毓, 陈镇新, 徐晨 (2131)
鄱阳湖浮游植物叶绿素 a 及营养盐浓度对水位波动的响应	刘霞, 刘宝贵, 陈宇炜, 高俊峰 (2141)
周期性的温度扰动对藻类群落结构演替的影响	贡丹丹, 刘德富, 张佳磊, 杨正健, 朱晓明, 谭纤茹 (2149)
溴酸盐对普通小球藻的生长以及生理特性的影响	王执伟, 刘冬梅, 张文娟, 崔福义 (2158)
微囊藻水华对水体中氮转化及微生物的影响	李洁, 张思凡, 肖琳 (2164)
城市污染河道沉积物碳氮赋存对有机质分解的影响	唐千, 刘波, 王文林, 邢鹏, 袁婧雯, 嵇玮, 沈晓宇, 季家乐 (2171)
两亲性共聚物共混 PVDF 超滤膜的界面性质与抗蛋白质污染的研究	孟晓荣, 鲁冰雪, 付东会, 辛晓强, 唐卫婷 (2179)
巯基改性海泡石吸附水中的 Hg(II)	谢婧如, 陈本寿, 张进忠, 刘江 (2187)
改性芦苇生物炭对水中低浓度磷的吸附特征	唐登勇, 黄越, 胥瑞晨, 胡洁丽, 张聪 (2195)
UiO-66 对废水中二氯苯氧乙酸的吸附特性	任天昊, 杨智临, 郭琳, 陈海, 杨琦 (2202)
对硝基苯酚在高炉水淬渣上的吸附机制及表面形研究	王哲, 黄国和, 安春江, 陈莉荣, 张思思 (2211)
高岭石、针铁矿及其二元体对胡敏酸的吸附特性	牛鹏举, 魏世勇, 方敦, 但悠梦 (2220)
硫铁比对再生水深度脱氮除磷的影响	周彦卿, 郝瑞霞, 王珍, 朱晓霞, 万京京 (2229)
单质硫颗粒尺寸及反应器类型对硫自养反硝化反应器启动的影响	马航, 朱强, 朱亮, 李祥, 黄勇, 魏凡凯, 杨朋兵 (2235)
钛盐混凝剂调对活性污泥絮体理化性质的影响作用机制	王彩霞, 张伟军, 王东升, 王庆飞, 喻德忠 (2243)
城市污水管网中产甲烷菌的分布特性规律	孙光溪, 金鹏康, 宋吉娜, 王先宝, 杨柯瑶 (2252)
低 DO 下 AGS-SBR 处理低 COD/N 生活污水长期运行特征及种群分析	信欣, 管蕾, 姚艺朵, 羊依金, 郭俊元, 程庆峰 (2259)
微丝菌 (<i>Microthrix parvicella</i>) 原位荧光杂交 (FISH) 定量过程的条件优化	王润芳, 张红, 王琴, 王娟, 顾剑, 齐嵘, 杨敏 (2266)
基于高通量测序解析碳化温度对麻杆电极微生物群落影响	吴义诚, 贺光华, 郑越, 陈水亮, 王泽杰, 赵峰 (2271)
1 株高效去除氨氮的红假单胞菌的分离鉴定及特性	黄雪娇, 杨冲, 倪九派, 李振刚 (2276)
长期保护性耕作制度下紫色土剖面无机磷变化特征	韩晓飞, 高明, 谢德体, 王子芳 (2284)
有机物料对两种紫色土氮素矿化的影响	张名豪, 卢吉文, 赵秀兰 (2291)
生物质炭和秸秆配合施用对土壤有机碳转化的影响	张婷, 王旭东, 逢萌雯, 刘思新, 白如霞, 黎妮, 王钰莹 (2298)
多元统计与铅同位素示踪解析旱地垂直剖面土壤中重金属来源	孙境蔚, 胡恭任, 于瑞莲, 苏光明, 王晓明 (2304)
苏南某镇土壤重金属污染的景观格局特征	陈昕, 潘剑君, 王文勇, 李炳亚 (2313)
河南洛阳市不同功能区土壤重金属污染特征及评价	刘亚纳, 朱书法, 魏学锋, 苗娟, 周鸣, 关凤杰 (2322)
杭州蔬菜基地重金属污染及风险评价	龚梦丹, 朱维琴, 顾燕青, 李淑英, 加那提·吐尼克 (2329)
土壤溶解性有机质荧光特征及其与铜的络合能力	田雨, 王学东, 陈潇霖, 华珞 (2338)
添加稳定剂对尾矿土中砷形态及转换机制的影响	陈志良, 赵述华, 钟松雄, 桑燕鸿, 蒋晓璐, 戴玉, 王欣 (2345)
应用 SHIME 模型研究肠道微生物对土壤中镉、铬、镍生物可给性的影响	尹乃毅, 都慧丽, 张震南, 蔡晓琳, 李泽蛟, 孙国新, 崔岩山 (2353)
不同基因型杨树的光合特征与臭氧剂量的响应关系	辛月, 高峰, 冯兆忠 (2359)
苾芻对 5 种羊茅属植物根系分泌的几类低分子量有机物的影响	潘声旺, 袁馨, 刘灿, 李亚阗, 杨婷, 唐海云, 黄方玉 (2368)
维管束植物樟树和马尾松叶组织氮、硫含量指示贵阳地区大气氮、硫沉降的空间变化	徐宇, 肖化云, 郑能建, 张忠义, 瞿玲露, 赵晶晶 (2376)
苏北潮滩温室气体排放的时空变化及影响因素	许鑫王豪, 邹欣庆, 刘晶茹 (2383)
g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ S ₃ 复合物的制备及可见光催化降解 MO	张志贝, 李小明, 陈飞, 杨麒, 钟宇, 徐秋翔, 杨伟强, 李志军, 陈寻峰, 谢伟强 (2393)
海南省淘汰落后产能政策的污染物协同减排效应评价	耿静, 任丙南, 吕永龙, 王铁宇 (2401)
《环境科学》征订启事 (2130) 《环境科学》征稿简则 (2251) 信息 (2178, 2344)	

$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合物的制备及可见光催化降解 MO

张志贝^{1,2}, 李小明^{1,2}, 陈飞^{1,2}, 杨麒^{1,2}, 钟宇^{1,2}, 徐秋翔^{1,2}, 杨伟强^{1,2}, 李志军^{1,2}, 陈寻峰^{1,2}, 谢伟强^{1,2}

(1. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082; 2. 环境生物与控制教育部重点实验室(湖南大学), 长沙 410082)

摘要: 采用简单溶剂热方法成功合成可见光催化剂 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$. 合理地利用 X 射线衍射 (XRD)、傅立叶红外光谱分析仪 (FTIR)、场发射扫描电子显微镜 (FESEM)、透射电子显微镜 (TEM、HRTEM)、紫外可见漫反射光谱 (UV-vis DRS) 等表征手段对合成的样品进行了表征. 与纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Bi_2S_3 相比, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合物对甲基橙 (MO) 的可见光催化降解具有更高的降解效率. 根据能带分析结果, 电子-空穴对的有效分离增强了光催化效率. 此外, 提出了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 对 MO 的光催化降解过程以阐明降解机制. 提供了一种经济简单并易于规模化扩大开发可见光响应催化剂的方法, 并在废水处理中具有潜在的应用价值.

关键词: $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$; 可见光; 光催化; 甲基橙; 光降解

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)06-2393-08 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2016.06.050

Preparation of Visible-light-induced $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ Photocatalysts for the Efficient Degradation of Methyl Orange

ZHANG Zhi-bei^{1,2}, LI Xiao-ming^{1,2}, CHEN Fei^{1,2}, YANG Qi^{1,2}, ZHONG Yu^{1,2}, XU Qiu-xiang^{1,2}, YANG Wei-qiang^{1,2}, LI Zhi-jun^{1,2}, CHEN Xun-feng^{1,2}, XIE Wei-qiang^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control (Hunan University), Ministry of Education, Changsha 410082, China)

Abstract: Visible light responsive heterojunctions of graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) and Bi_2S_3 were successfully designed and constructed by a simple solvothermal process. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS). Under visible light irradiation, the as-prepared $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ photocatalysts exhibited highly enhanced photochemical efficiency in the degradation of methyl orange (MO) compared with pure $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and Bi_2S_3 . On the basis of the calculated energy bands, the excellent enhancement was attributed to the efficient separation of photoinduced electron-hole pairs. In addition, a detailed degradation pathway of MO degradation by $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ composites was proposed to further elucidate the inner photodegradation mechanism. This research may provide a cost-effective and easy-scaling up approach to develop visible-light-driven photocatalysts, which could be applied in wastewater treatment.

Key words: $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ composites; visible light; photocatalysis; methyl orange (MO); photodegradation

近年来染料废水已成为主要的工业有害废水之一,其主要来源于染料及其相关生产行业. 由于染料工业的快速发展,其中产生的染料废水已经成为主要的污染源之一. 然而,由于染料废水的成分复杂,很难降解,且具有生物积累性,从而导致传统的水处理工艺对染料废水的处理效果并不好.

半导体纳米催化材料由于其具有较高的反应活性和光化学稳定性,来源广泛,价格低廉且操作简单,在环境保护和可再生能源利用等各方面得到了广泛的研究^[1~5]. 和传统的生物法或物理-化学方法相比,半导体纳米催化剂的巨大优势表现在其能够将污染物完全彻底地降解成 CO_2 、 H_2O 和其他小分子无机化合物,且无其他废物残留^[6]. 在先前的研究中,学者们都致力于可见光响应的光催化反应

的研究,但是目前在可见光催化剂的光催化稳定性以及规模化的实际应用等方面仍然面临着巨大的挑战.

最近,铋类化合物被发现在可见光下光催化降解有机污染物具有优异的效果^[7,8]. 在目前已发现的铋类化合物中, Bi_2S_3 因其具有狭窄的能带 (1.3 eV) 一直都被应用于电化学储氢,氢传感器,光响应材料等^[9~12]. 此外,由于 Bi_2S_3 具有高效的可见光吸收能力,它也常被用来作为敏化剂. TiO_2 ^[13]、 CdS ^[14] 等大量的半导体材料都被 Bi_2S_3 成功地敏

收稿日期: 2015-09-20; 修订日期: 2016-01-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51278175, 51378188, 51478170); 国际科技合作项目 (2012DFB30030-03)

作者简介: 张志贝 (1989 ~), 男, 硕士, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: zbzhang@hnu.edu.cn

化,比如,Cai等^[15]成功地制备出了 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ 复合物。由于 Bi_2S_3 能够显著提高光催化性能,它被作为 TiO_2 的最理想的光敏剂。目前的研究表明具有不同粒径尺寸的 Bi_2S_3 纳米材料对罗丹明B(RhB)具有高效的光催化降解效果^[16]。然而,当前的诸多研究报告表明^[12],纯 Bi_2S_3 对甲基橙(MO)的光催化降解效率却很低,MO是一种相对比较稳定的染料。因此,寻找更加先进有效的修饰改性方法,提高催化剂对复杂有机污染物的可见光催化效果就显得极为迫切。

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 作为一种无金属半导体聚合物,其能带隙为2.7 eV,有很多优异的特性:如较高的可见光吸收能力,简便的规模化制备等^[17]。因此, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 被作为可见光催化降解有机污染物以及光分解水产氢的理想材料^[18~20]。然而,纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积较低,光吸收能力较弱,以及光生电子和空穴的复合率较高,这些限制了它的光催化性能^[21]。这些年来研究者们做了大量的努力去提高纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性,包括控制和调节晶体形貌^[22],掺杂金属或非金属离子元素^[23,24],以及与其它半导体材料形成半导体复合物,如 TiO_2 ^[25]、 SmVO_4 ^[18]、 AgX ^[26]、 Ag_3PO_4 ^[27]、 BiOBr ^[28]等。然而,目前关于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Bi_2S_3 复合催化剂的研究鲜见报道。所以利用 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Bi_2S_3 的特殊性能构建复合光催化剂,并阐明合成的有机-无机复合催化剂在提高光化学反应方面的一些相关机制仍然困难重重。

本研究采用一种简单的两步法来制备可见光催化剂 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 。由于光生电子和空穴的重组概率降低了,从而导致 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合催化剂对MO染料溶液表现出非常出色的降解效果。此外通过系统地研究,合理地分析了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 对MO的内在降解机制。

1 材料与方法

1.1 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的合成

实验中所使用的化学药品均为优级纯试剂,且没有进一步的提纯处理。采用高温煅烧方法合成 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末,具体步骤如下:取5.0 g三聚氰胺置于氧化铝坩埚内,以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 $520\text{ }^\circ\text{C}$,在此温度下保持2 h。为了得到更好的脱氨基效果以及获得纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,需要继续在 $520\text{ }^\circ\text{C}$ 保持2 h。等到氧化铝坩埚自然冷却到室温收集产物,并于玛瑙研钵中研磨成细粉后以备用。

1.2 合成 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 纳米复合物

$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 光催化剂的合成制备过程如下:将0.5 g的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 溶解分散于20 mL的乙二醇中超声处理30 min,形成的溶液记为A。同时将0.323 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解于20 mL的乙二醇中,并将一定量的硫脲加入到上述溶液中,Bi/S的量比为2:3,获得的溶液记为B。在室温连续搅拌的条件下,将溶液B缓慢的加入到溶液A中。持续搅拌1 h后将均匀混合液转移入60 mL的聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, $140\text{ }^\circ\text{C}$ 下保持8 h。反应完全后将反应釜自然冷却到室温,取出反应釜中混合溶液,过滤后获得 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 成品,并用去离子水 and 无水乙醇清洗数次,最后于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥12 h。采用相同的制备方法,通过改变 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和硫脲的量制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Bi_2S_3 的其他量比组分:15:3、15:6、15:9。

合成纯 Bi_2S_3 ,除了不添加 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 外,其他实验条件均保持相同。为了方便,将合成的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合物分别记为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,CN/BS(15:1、15:3、15:6、15:9)和 Bi_2S_3 。此外,还制备了传统的商用光催化剂 TiO_2 ,以便进一步证明 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合物的高效光催化性能。

1.3 样品表征

所有制备的样品复合物采用如下方法表征:X射线衍射(XRD),傅立叶红外光谱分析仪(FTIR),场发射扫描电子显微镜(FESEM),透射电子显微镜(TEM、HRTEM),紫外可见漫反射光谱(UV-vis DRS)。

1.4 光催化活性评价

通过可见光催化降解MO来评价所制备催化剂的光催化性能。可见光光源为300 W的氙灯,附带420 nm的滤光片以确保光区间为可见光。光源距离反应溶液的液面大约为20 cm。具体操作如下,将0.100 g的催化剂加入到甲基橙(MO)溶液(100 mL, $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)中。在光催化反应之前,将溶液置于遮光的黑暗处,在磁力搅拌下暗反应30 min,以确保催化剂和染料分子之间建立了吸附-解吸反应平衡。每隔一定的光照射时间,取4 mL的溶液,离心($8000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 4 min)以去除固体催化剂颗粒。用紫外可见分光光度计于甲基橙的最大吸收波长465 nm处的吸收强度来分析其浓度。以暗反应后的浓度作为催化剂的起始浓度,通过计算相应时刻的吸收度比例值来确定光催化降解效率。为了更好地对照,纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 Bi_2S_3 、N- TiO_2 以及空白对照组(无任

何催化剂)的光催化降解 MO 的实验均和上述实验保持在相同条件下进行。

2 结果与讨论

2.1 表征

2.1.1 XRD 分析

实验采用 X 射线衍射 (XRD) 来分析所合成的催化剂的晶体结构. 图 1 为纯 g-C₃N₄、纯 Bi₂S₃ 和 g-C₃N₄/Bi₂S₃ 复合物的 XRD 衍射图谱. 纯 g-C₃N₄ 有两个不同的衍射峰. 最强的衍射峰在 27.5° 由共轭芳香族堆垛形成, 其对应为 g-C₃N₄ 的 (002) 衍射峰. 另一个衍射峰位于 13.1° 对应于 JCPDS 87-1526 中的 (100) 晶面. 纯 Bi₂S₃ 的所有衍射峰均能对应 Bi₂S₃, 而且这些衍射峰与斜方晶系 Bi₂S₃ 的标准图谱 (JCPDS 65-2431) 很好地相吻合. g-C₃N₄/Bi₂S₃ 复合物的 XRD 衍射图谱与 Bi₂S₃ 的图谱非常相似, 而且位于 27.5° 和 13.1° 的两个衍射峰证明了 g-C₃N₄ 的存在. g-C₃N₄/Bi₂S₃ 复合物的 XRD 衍射图谱中没有发现其他明显的杂峰, 表明实验制备得到的 g-C₃N₄ 和 Bi₂S₃ 样品均具有较高的纯度。

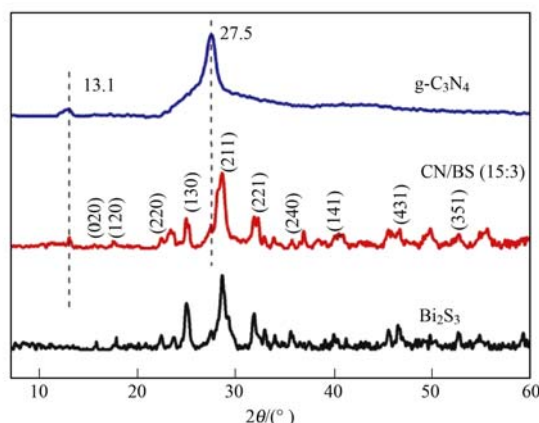


图 1 纯 g-C₃N₄、纯 Bi₂S₃ 和 GN/BS (15:3) 的 XRD 衍射图

Fig. 1 XRD patterns of pure g-C₃N₄, pure Bi₂S₃ and GN/BS (15:3)

2.1.2 FTIR 分析

图 2 为纯 g-C₃N₄、纯 Bi₂S₃ 和 g-C₃N₄/Bi₂S₃ 复合物的 FTIR 光谱图. 纯 Bi₂S₃ 图谱中的 1 103 cm⁻¹ 衍射峰对应于 Bi—S 键振动^[12]. 纯 g-C₃N₄ 图谱中的 1 241、1 332、1 406、1 571 和 1 665 cm⁻¹ 处的衍射峰对应于 C=N 键和 C—N 杂环的伸缩振动. 此外, 在 807 cm⁻¹ 处的峰对应于三嗪的呼吸模特征峰^[26,27]. 从三者的光图谱可以看出纯 g-C₃N₄ 和纯 Bi₂S₃ 中的主要峰同时出现在 g-C₃N₄/Bi₂S₃ 复合物的光谱中. FTIR 的光谱结果和 XRD 的分析

保持一致, 证明了 g-C₃N₄ 和 Bi₂S₃ 在复合光催化剂的共存.

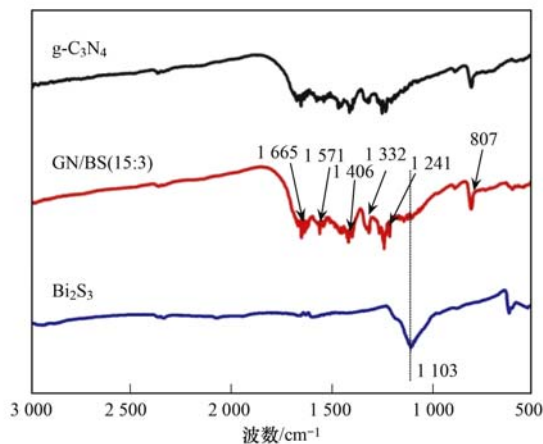


图 2 纯 g-C₃N₄、纯 Bi₂S₃ 和 GN/BS (15:3) 的 FTIR 光谱图

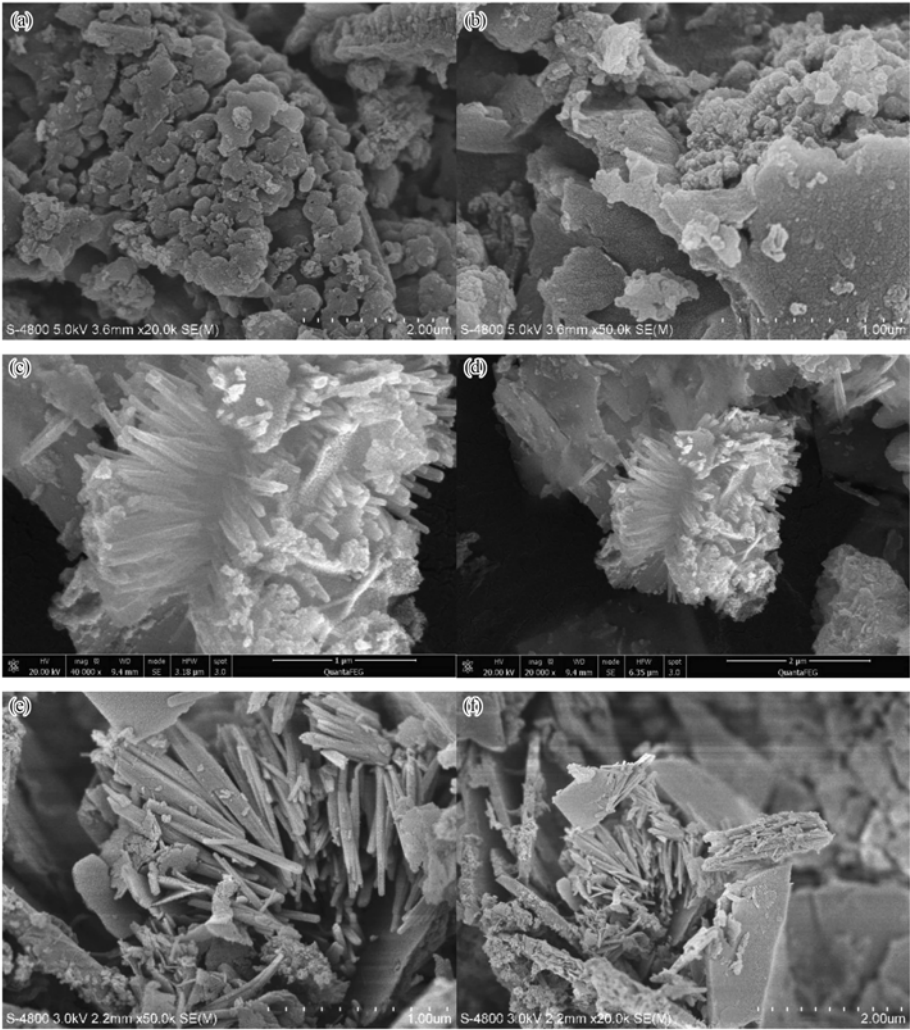
Fig. 2 FTIR spectra of pure g-C₃N₄, pure Bi₂S₃ and GN/BS (15:3)

2.1.3 SEM, TEM 和 HRTEM 分析

采用 SEM、TEM 和 HRTEM 表征 g-C₃N₄/Bi₂S₃ 复合物的表面形态和结构. 图 3 为纯 g-C₃N₄、纯 Bi₂S₃ 和 CN/BS (15:3) 复合物的 SEM 图. 从图 3 (a) 和 3 (b) 中可以发现大量片状结构聚集体以及一些不规则颗粒. 加入 Bi₂S₃ 后, g-C₃N₄ 的表面附着一些规则的纳米棒, 纳米棒状物属于纯 Bi₂S₃. 图 4 为 g-C₃N₄/Bi₂S₃ (15:3) 的 TEM 图, 发现在大的聚集体上存在着少量的纳米棒状物. 图 5 为 HRTEM 图, 进一步显示了内部结构. 通过精确地测量晶格参数, 并与 JCPDS 里的数据进行比较后发现, HRTEM 图中的晶格间距与 0.22 nm 间距相吻合, 其属于 Bi₂S₃ (JCPDS 65-2431) 的 (114) 晶面. 另一个条纹 $d = 0.336$ nm 对应 g-C₃N₄ (JCPDS 87-1526) 的 (002) 晶面. 这一结果表明, g-C₃N₄ 和 Bi₂S₃ 相互结合在一起, 成功构建了复合光催化剂.

2.1.4 UV 分析

采用紫外可见漫反射 (UV-vis DRS) 来检测 g-C₃N₄/Bi₂S₃ 复合物的光吸收能力. 如图 6 所示, 在 400 ~ 800 nm 范围处, 纯 Bi₂S₃ 展现出了很强的光吸收能力, 纯 g-C₃N₄ 的光吸收边为 465 nm. 从中可以明显看出 g-C₃N₄/Bi₂S₃ (15:3) 的光吸收强度介于纯 g-C₃N₄ 和纯 Bi₂S₃ 两者之间. 与纯 g-C₃N₄ 相比, g-C₃N₄/Bi₂S₃ (15:3) 的光吸收强度明显增强了. 该增强的光吸收效果表明实验所制备的 g-C₃N₄/Bi₂S₃ 复合光催化剂可以作为非常优越的可见光催化剂.



(a) 和 (b): 纯 $g-C_3N_4$ 、(c) 和 (d): 纯 Bi_2S_3 、(e) 和 (f): GN/BS(15: 3)

图 3 纯 $g-C_3N_4$ 、纯 Bi_2S_3 、GN/BS (15:3) 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of pure $g-C_3N_4$ pure Bi_2S_3 and CN/BS (15:3)

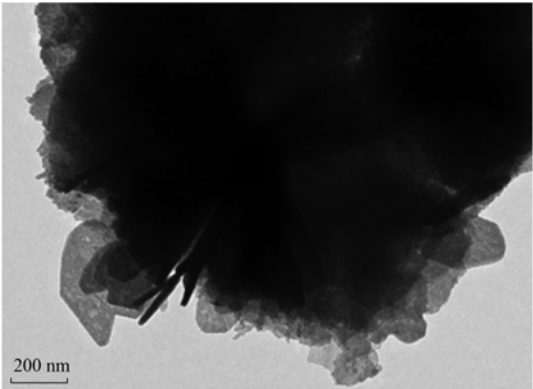


图 4 CN/BS (15:3) 的 TEM 图

Fig. 4 TEM image of CN/BS (15:3)

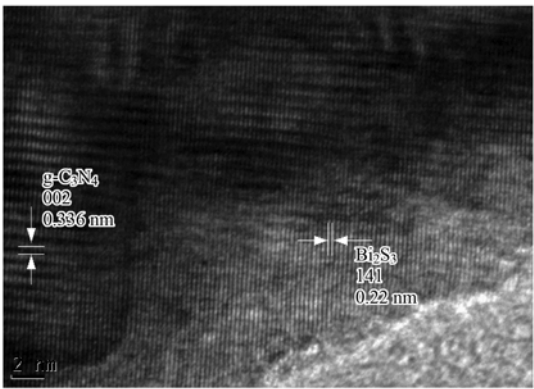


图 5 CN/BS (15:3) HRTEM 图

Fig. 5 HRTEM image of CN/BS (15:3)

2.2 光催化活性

通过利用纯 $g-C_3N_4$ 、纯 Bi_2S_3 和 $g-C_3N_4/Bi_2S_3$ 复合物降解甲基橙 (MO) 溶液来测定光催化性能。

如图 7 所示,在可见光照射下,空白实验组 (MO 溶液中不含任何催化剂) 几乎无光降解效果,这说明空白组的光催化效果可以忽略不计。在可见光照射

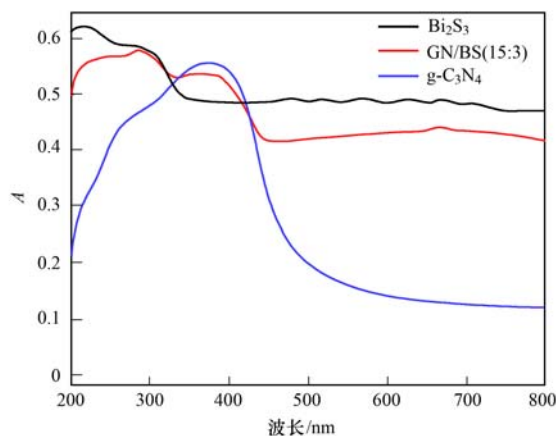


图6 纯 g-C₃N₄、纯 Bi₂S₃ 和 GN/BS (15:3) 的紫外可见漫反射光谱图

Fig. 6 UV-vis diffuse reflectance spectra of pure g-C₃N₄, pure Bi₂S₃ and GN/BS (15:3)

下,纯 Bi₂S₃ 的光催化性能较低,而当引入 g-C₃N₄ 后,光催化性能明显增强. 这更加证明了 g-C₃N₄/Bi₂S₃ 复合物对 MO 溶液的优异的降解能力. 从中可以明显看出,随着 g-C₃N₄ 和 Bi₂S₃ 的量比由 15:0 变化到 15:9,催化剂的光催化效果先上升后下降. 在所有的复合物催化剂中,CN/BS (15:3) 复合物的光催化活性最高,其对 MO 溶液的降解去除率为 98.7%. 然而,纯 g-C₃N₄、纯 Bi₂S₃ 和商用催化剂 TiO₂ (P25) 的光降解率仅分别为 3.6%、67.2% 和 16.3%,光降解率均大大低于 g-C₃N₄/Bi₂S₃ 复合物催化剂. 上述结果表明,合适的量比可以显著地提高 g-C₃N₄/Bi₂S₃ 复合物在光降解过程中的电子分离效率,且可以通过调整 g-C₃N₄/Bi₂S₃ 中的组分比例

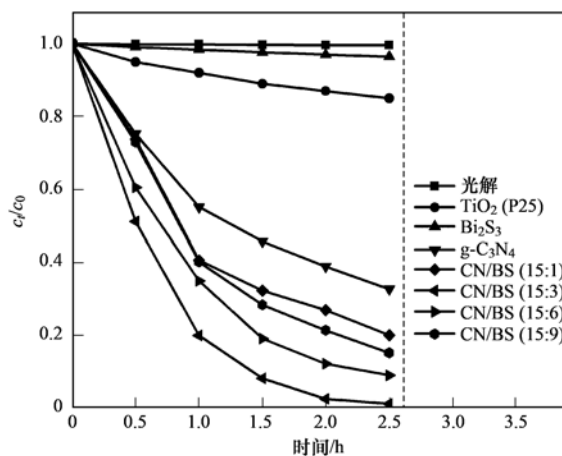


图7 纯 g-C₃N₄、纯 Bi₂S₃ 和不同量比的 g-C₃N₄/Bi₂S₃ 复合物对 MO 的可见光降解

Fig. 7 Degradation of MO under visible light irradiation using pure g-C₃N₄, pure Bi₂S₃, as well as g-C₃N₄/Bi₂S₃ composites with different molar ratios

来优化光催化活性.

本实验研究了 g-C₃N₄/Bi₂S₃ 不同组分比例下 MO 降解反应动力学,图 8 为降解速率常数 k 的分析. 实验所获得的数据可以拟合成准一阶动力学模型,其中 k 表现为准一阶速率常数. 图 9 清晰地呈现出良好的线性趋势,表明 MO 的降解过程可以由上述的准一阶模型表示. 根据图 9 所示,CN/BS (15:3) 复合物表现出最佳的降解效果,远高于纯 g-C₃N₄ 和纯 Bi₂S₃.

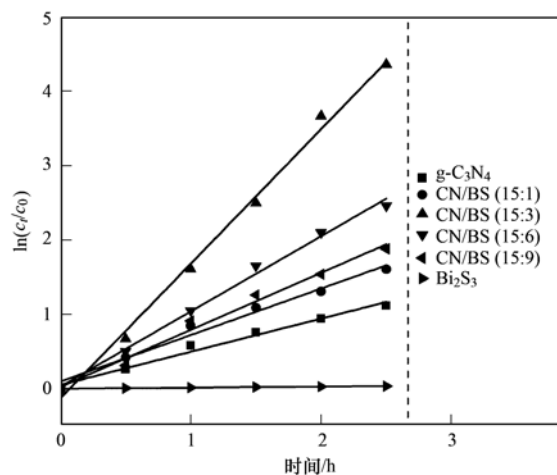


图8 g-C₃N₄/Bi₂S₃ 复合物可见光催化降解 MO 的准一级动力学模拟

Fig. 8 First-order kinetics plots for the photo-degradation of MO under visible light irradiation by g-C₃N₄/Bi₂S₃ composites

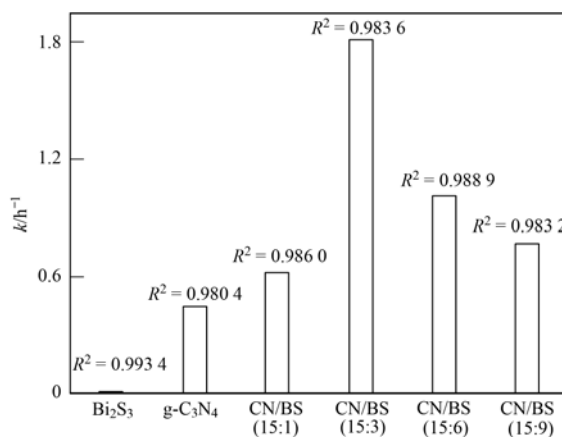


图9 各催化剂对 MO 降解速率常数 k 示意

Fig. 9 Corresponding rate constant k of MO degradation for the as-prepared photocatalysts

3 g-C₃N₄/Bi₂S₃ 复合物的光催化活性增强机制

实验的光催化效果显示,g-C₃N₄/Bi₂S₃ 复合材料对甲基橙 (MO) 的可见光催化效果有着显著提

高. 为了方便今后更好地提高光催化效率以及长期的实际应用, 本研究简单地探讨了可能的光催化机制. 光生电子和空穴的分离能力以及比表面积等都有可能提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合材料的可见光催化活性. 提出该机制, 以便为今后进一步提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合物的光催化性能做简单指导.

为了进一步解释光催化过程, 设计了捕获实验来检测 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合物所产生的活性成分. 实验采用异丙醇^[7]、对苯醌^[28]、草酸钠^[29] 分别作为 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}^{2-}$ 、 h^+ 的捕获剂. 如图 10 所示, 在相同的实验条件下, 异丙醇对 MO 的降解效果并无明显影响, 说明了在光降解过程中, $\cdot\text{OH}$ 并非起到主导作用. 然而, 当草酸钠和苯醌加入到初始反应液中, 甲基橙的降解效率从 98.7% 分别下降到 6.5% 和 37.5%. 以上的结果证明了 h^+ 和 $\cdot\text{O}^{2-}$ 是主要的活性成分, 而 $\cdot\text{OH}$ 的影响几乎可以忽略不计.

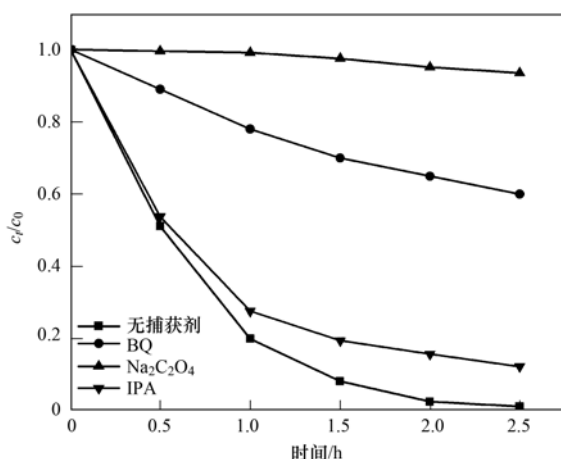


图 10 CN/BS (15:3) 光降解 MO 过程中活性物质的捕获实验

Fig. 10 Trapping experiment of the active species in the photo-degradation of MO over CN/BS (15:3) photocatalyst

众所周知, 复合材料可以提高光催化性能是因为光生电子和空穴在复合接触面能够有效地转移. 由于两种半导体具有不同导带(CB)和价带(VB), 本研究以此来分析光生载流子的分离和界面电荷转移效率是如何提高的. 用 Mulliken 电负性来计算 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 Bi_2S_3 的导带(CB)和价带(VB):

$$E_{\text{CB}} = X - E^{\circ} - \frac{1}{2}E_{\text{g}} \quad (1)$$

式中, X 是原子半导体的绝对电负性; E° 是自由电子的能量 (4.5 eV); E_{g} 为半导体的带隙. 如 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 其光学带隙为 2.7 eV, 其中 CB 底部和 VB 顶部分别位于 -1.13 eV 和 1.57 eV.^[21,30] 然而纯 Bi_2S_3 , 其最合理的估值为 1.38 eV, 其中 CB 和 VB

的电势分别为 1.05 eV 和 -0.33 eV.^[14,31]

根据上述分析结果, 图 11 为 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合材料能带和电子分离示意. Bi_2S_3 是 p 型半导体, 其费米能级靠近价带, 而 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 是 n 型半导体, 其费米能级更加接近导带. 从中可知, 在纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和纯 Bi_2S_3 复合之前, 两者的能带间隙均比较大, 由于光生电子和空穴易于重组, 从而导致了电子空穴对不能达到有效地分离, 不利于光生载流子的分离. 根据 p-n 结形成特点^[32,33], 当两个半导体相互结合形成 p-n 结, Bi_2S_3 的整个能带将会上升, 而 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的能带则会下降, 所以两者将会达到一个相对均衡的费米能级. 结果导致, 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 异质结中, Bi_2S_3 的导带(CB)底部变得比 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的更高. 在可见光照射下, Bi_2S_3 可以生成光生电子-空穴对. 由于在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 VB 和 Bi_2S_3 的 VB 顶部形成了电场和空穴, p 型半导体 Bi_2S_3 产生的电子可以快速有效地从 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 异质结界面传递到 n 型半导体 $g\text{-C}_3\text{N}_4$. 在这一过程中产生的多种高活性物质将有利于提高光催化效率. 总之, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 Bi_2S_3 界面间形成的异质结极大地促进了光生电子-空穴的有效分离, 由此在降解过程中显著增强了可见光催化活性.

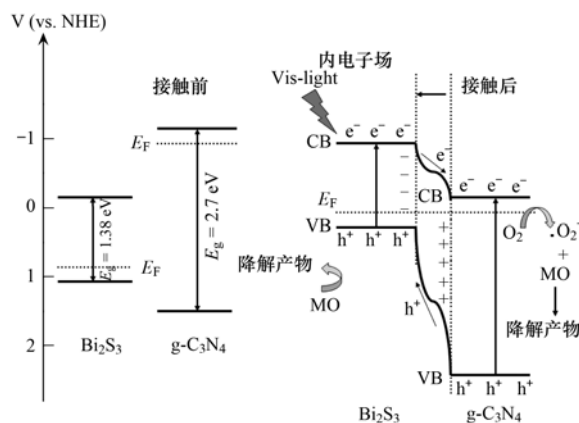


图 11 CN/BS (15:3) 的可见光催化示意

Fig. 11 Schematic illustration of CN/BS (15:3) under visible light irradiation

4 结论

通过简单的两步溶剂热法合成制备了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 这种新型的可见光催化剂材料. 且利用所制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合材料于可见光下光催化降解甲基橙(MO), 其催化效率显著提高. 其中, CN/BS (15:3) 表现出了最佳的催化活性, 远高于纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 Bi_2S_3 . 结合实验数据和理论分析, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合物可以显著提高光催化降解效率是因为在降解

过程中,其光生载流子在复合界面可以快速传递且光生电子-空穴对可以更加有效地分离. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 Bi_2S_3 相互耦合,形成具有协同效应的复合物,解决了光生电子-空穴高重组率的问题,有利于提高光催化性能. 本研究的内容为今后进一步开发更加高效的可见光催化剂,以及解决环境和能源问题提供了一个很好的参考.

参考文献:

- [1] Shannon M A, Bohn P W, Elimelech M, *et al.* Science and technology for water purification in the coming decades [J]. *Nature*, 2008, **452**(7185): 301-310.
- [2] Xie M Z, Jing L Q, Zhou J, *et al.* Synthesis of nanocrystalline anatase TiO_2 by one-pot two-phase separated hydrolysis-solvothermal processes and its high activity for photocatalytic degradation of rhodamine B [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **176**(1-3): 139-145.
- [3] Sathishkumar P, Sweena R, Wu J J, *et al.* Synthesis of CuO-ZnO nanophotocatalyst for visible light assisted degradation of a textile dye in aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **171**(1): 136-140.
- [4] Su M H, He C, Zhu L F, *et al.* Enhanced adsorption and photocatalytic activity of BiOI-MWCNT composites towards organic pollutants in aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **229-230**: 72-82.
- [5] Liu H, Cao W R, Su Y, *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic performance of novel visible-light-induced Ag/BiOI [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **111-112**: 271-279.
- [6] Shenawi-Khalil S, Uvarov V, Fronzon S, *et al.* A novel class of heterojunction photocatalysts with highly enhanced visible light photocatalytic performances: $y\text{BiO}(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})-(1-y)$ bismuth oxide hydrate [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **117-118**: 148-155.
- [7] Zhang X C, Guo T Y, Wang X W, *et al.* Facile composition-controlled preparation and photocatalytic application of $\text{BiOCl/Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ nanosheets [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **150-151**: 486-495.
- [8] Balachandran S, Swaminathan M. Facile fabrication of heterostructured $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ photocatalyst and its enhanced photocatalytic activity [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(50): 26306-26312.
- [9] Bao H F, Li C M, Cui X Q, *et al.* Synthesis of a highly ordered single-crystalline Bi_2S_3 nanowire array and its metal/semiconductor/metal back-to-back Schottky diode [J]. *Small*, 2008, **4**(8): 1125-1129.
- [10] Cademartiri L, Scotognella F, O'Brien P G, *et al.* Cross-linking Bi_2S_3 ultrathin nanowires: a platform for nanostructure formation and biomolecule detection [J]. *Nano Letters*, 2009, **9**(4): 1482-1486.
- [11] Rabin O, Perez J M, Grimm J, *et al.* An X-ray computed tomography imaging agent based on long-circulating bismuth sulphide nanoparticles. [J]. *Nature Materials*, 2006, **5**(2): 118-122.
- [12] Cao J, Xu B Y, Lin H L, *et al.* Novel heterostructured $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOI}$ photocatalyst: facile preparation, characterization and visible light photocatalytic performance [J]. *Dalton Transactions*, 2012, **41**(37): 11482-11490.
- [13] Bessekhouad Y, Robert D, Weber J V. $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ and CdS/TiO_2 heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, **163**(3): 569-580.
- [14] Fang Z, Liu Y F, Fan Y T, *et al.* Epitaxial growth of CdS nanoparticle on Bi_2S_3 nanowire and photocatalytic application of the heterostructure [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(29): 13968-13976.
- [15] Cai F G, Yang F, Jia Y F, *et al.* Bi_2S_3 -modified TiO_2 nanotube arrays: easy fabrication of heterostructure and effective enhancement of photoelectrochemical property [J]. *Journal of Materials Science*, 2013, **48**(17): 6001-6007.
- [16] Wu T, Zhou X G, Zhang H, *et al.* Bi_2S_3 nanostructures: a new photocatalyst [J]. *Nano Research*, 2010, **3**(5): 379-386.
- [17] Kumar S, Surendar T, Kumar B, *et al.* Synthesis of magnetically separable and recyclable $g\text{-C}_3\text{N}_4 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ hybrid nanocomposites with enhanced photocatalytic performance under visible-light irradiation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**(49): 26135-26143.
- [18] Li T T, Zhao L H, He Y M, *et al.* Synthesis of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SmVO}_4$ composite photocatalyst with improved visible light photocatalytic activities in RhB degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **129**: 255-263.
- [19] Wang X C, Maeda K, Thomas A, *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light [J]. *Nature Materials*, 2009, **8**(1): 76-80.
- [20] Hong Z H, Shen B, Chen Y L, *et al.* Enhancement of photocatalytic H_2 evolution over nitrogen-deficient graphitic carbon nitride [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(38): 11754-11761.
- [21] Li H P, Liu J Y, Hou W G, *et al.* Synthesis and characterization of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **160-161**: 89-97.
- [22] Su F Z, Mathew S C, Lipner G, *et al.* mpg- C_3N_4 -Catalyzed selective oxidation of alcohols using O_2 and visible light [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(46): 16299-16301.
- [23] Ge L, Han C C, Liu J, *et al.* Enhanced visible light photocatalytic activity of novel polymeric $g\text{-C}_3\text{N}_4$ loaded with Ag nanoparticles [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, **409-410**: 215-222.
- [24] Liu G, Niu P, Sun C H, *et al.* Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C_3N_4 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(33): 11882-11889.

- 11642-11648.
- [25] Zhou X S, Peng F, Wang H J, *et al.* Carbon nitride polymer sensitized TiO₂ nanotube arrays with enhanced visible light photoelectrochemical and photocatalytic performance [J]. Chemical Communications, 2011, **47**(37): 10323-10325.
- [26] Xu H, Yan J, Xu Y G, *et al.* Novel visible-light-driven AgX/graphite-like C₃N₄ (X = Br, I) hybrid materials with synergistic photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, **129**: 182-193.
- [27] Zhang F J, Xie F Z, Zhu S F, *et al.* A novel photofunctional g-C₃N₄/Ag₃PO₄ bulk heterojunction for decolorization of Rh. B [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **228**: 435-441.
- [28] Ye L Q, Liu J Y, Jiang Z, *et al.* Facets coupling of BiOBr-g-C₃N₄ composite photocatalyst for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, **142-143**: 1-7.
- [29] Ke J, Niu C G, Zhang J, *et al.* Significantly enhanced visible light photocatalytic activity and surface plasmon resonance mechanism of Ag/AgCl/ZnWO₄ composite [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2014, **395**: 276-282.
- [30] Li Z S, Yang S Y, Zhou J M, *et al.* Novel mesoporous g-C₃N₄ and BiPO₄ nanorods hybrid architectures and their enhanced visible-light-driven photocatalytic performances [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **241**: 344-351.
- [31] Gao X H, Wu H B, Zheng L X, *et al.* Formation of mesoporous heterostructured BiVO₄/Bi₂S₃ hollow discoids with enhanced photoactivity [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, **53**(23): 5917-5921.
- [32] Jiang J, Zhang X, Sun P B, *et al.* ZnO/BiOI Heterostructures: photoinduced charge-transfer property and enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, **115**(42): 20555-20564.
- [33] Li P, Zhao X, Jia C J, *et al.* ZnWO₄/BiOI heterostructures with highly efficient visible light photocatalytic activity: the case of interface lattice and energy level match[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, **1**(10): 3421-3429.

CONTENTS

Application of a Two-stage Virtual Impactor in Measuring of PM ₁₀ and PM _{2.5} Emissions from Stationary Sources	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, LI Zhen, <i>et al.</i> (2003)
Hygroscopic Properties and Closure of Aerosol Chemical Composition in Mt. Huang in Summer	CHEN Hui, YANG Su-ying, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (2008)
Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Shenyang	MIAO Hong-yan, WEN Tian-xue, WANG Lu, <i>et al.</i> (2017)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Ions in Dry Deposition in the Summer and Autumn of Nanjing	QIN Yang, ZHU Bin, ZOU Jia-nan, <i>et al.</i> (2025)
Distribution Characteristics of Water-soluble Ions in Size-segregated Particulate Matters in Taiyuan	CAO Run-fang, YAN Yu-long, GUO Li-li, <i>et al.</i> (2034)
Characteristics of Ozone over Standard and Its Relationships with Meteorological Conditions in Beijing City in 2014	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (2041)
Chemical Composition of Alkanes and Organic Acids in Vehicle Exhaust	YUAN Jia-wen, LIU Gang, LI Jiu-hai, <i>et al.</i> (2052)
Effect of DOC/CCRT Aging on Gaseous Emission Characteristics of an In-used Diesel Engine Bus	LOU Di-ming, HE Nan, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (2059)
Studies of Dynamic Adsorption Behavior of VOCs on Biochar Modified by Ultraviolet Irradiation	LI Qiao, YONG Yi, DING Wen-chuan, <i>et al.</i> (2065)
Absorption Spectral Characteristic Dynamics of Dissolved Organic Matter (DOM) from a Typical Reservoir Lake in Inland of Three Gorges Reservoir Areas: Implications for Hg Species in Waters	JIANG Tao, LU Song, WANG Qi-lei, <i>et al.</i> (2073)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Waters of Typical Agricultural Watershed of Three Gorges Reservoir Areas	WANG Qi-lei, JIANG Tao, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (2082)
High-resolution Variations of Oxygen and Hydrogen Isotopes of Precipitation and Feedback from Cave Water: An Example of Jiguan Cave, Henan	SUN Zhe, YANG Yan, ZHANG Ping, <i>et al.</i> (2093)
Spatial Response of River Water Quality to Watershed Land Use Type and Pattern Under Different Rainfall Intensities	JI Xiang, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i> (2101)
Determination of Background Value and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Danjiangkou Reservoir	ZHAO Li, WANG Wen-wen, JIANG Xia, <i>et al.</i> (2113)
Spatial Distribution Characteristics and Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Sediments and Soils from the Dishui Lake and Its River System	WANG Xue-ping, HUANG Xing, BI Chun-juan, <i>et al.</i> (2121)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Water Source Areas of Guangdong and Guangxi	YANG Yu-xiang, LIU Xin-yu, ZHAN Zhi-wei, <i>et al.</i> (2131)
Responses of Nutrients and Chlorophyll a to Water Level Fluctuations in Poyang Lake	LIU Xia, LIU Bao-gui, CHEN Yu-wei, <i>et al.</i> (2141)
Influence of Periodic Temperature Disturbance on the Succession of Algal Community Structure	GONG Dan-dan, LIU De-fu, ZHANG Jia-lei, <i>et al.</i> (2149)
Effects of Bromate on the Growth and Physiological Characteristics of <i>Chlorella vulgaris</i>	WANG Zhi-wei, LIU Dong-mei, ZHANG Wen-juan, <i>et al.</i> (2158)
Effect of Water Bloom on the Nitrogen Transformation and the Relevant Bacteria	LI Jie, ZHANG Si-fan, XIAO Lin (2164)
Effect of Carbon and Nitrogen Forms on Decomposition of Organic Matter in Sediments from Urban Polluted River	TANG Qian, LIU Bo, WANG Wen-lin, <i>et al.</i> (2171)
Interfacial Property of Amphiphilic Copolymer Blending PVDF UF Membrane and Protein Anti-fouling	MENG Xiao-rong, LU Bing-xue, FU Dong-hui, <i>et al.</i> (2179)
Adsorption of Hg(II) in Water by Sulfhydryl-Modified Sepiolite	XIE Jing-ru, CHEN Ben-shou, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2187)
Adsorption Behavior of Low Concentration Phosphorus from Water onto Modified Reed Biochar	TANG Deng-yong, HUANG Yue, XU Rui-chen, HU Jie-li, <i>et al.</i> (2195)
Adsorption Characteristics of 2,4-D on UiO-66 from Wastewater	REN Tian-hao, YANG Zhi-lin, GUO Lin, <i>et al.</i> (2202)
Mechanism and Surface Fractal Characteristics for the Adsorption of <i>p</i> -nitrophenol on Water-quenched Blast Furnace Slag	WANG Zhe, HUANG Guo-he, AN Chun-jiang, <i>et al.</i> (2211)
Adsorption Characteristics for Humic Acid by Binary Systems Containing Kaolinite and Goethite	NIU Peng-ju, WEI Shi-yong, FANG Dun, <i>et al.</i> (2220)
Effects of Sulfur/sponge Iron Ratio for Deep Denitrification and Phosphorus Removal of Reclaimed Water	ZHOU Yan-qing, HAO Rui-xia, WANG Zhen, <i>et al.</i> (2229)
Effect of Element Sulfur Particle Size and Type of the Reactor on Start-up of Sulfur-based Autotrophic Denitrification Reactor	MA Hang, ZHU Qiang, ZHU Liang, <i>et al.</i> (2235)
Influencing Mechanism of Titanium Salt Coagulant Chemical Conditioning on the Physical and Chemical Properties of Activated Sludge Flocs	WANG Cai-xia, ZHANG Wei-jun, WANG Dong-sheng, <i>et al.</i> (2243)
Distribution Characteristics of Methanogens in Urban Sewer System	SUN Guang-xi, JIN Peng-kang, SONG Ji-na, <i>et al.</i> (2252)
Long-term Performance and Bacterial Community Composition Analysis of AGS-SBR Treating the Low COD/N Sewage at Low DO Concentration Condition	XIN Xin, GUAN Lei, YAO Yi-duo, <i>et al.</i> (2259)
Optimization for <i>Microthrix parvicella</i> Quantitative Processing of Fluorescence <i>in situ</i> Hybridization (FISH)	WANG Run-fang, ZHANG Hong, WANG Qin, <i>et al.</i> (2266)
Influence of Carbonization Temperature on Bacterial Community of the Biological Carbon Electrode Based on High-throughput Sequencing Technology	WU Yi-cheng, HE Guang-hua, ZHENG Yue, <i>et al.</i> (2271)
Isolation, Identification and Characteristics of a <i>Rhodospseudomonas</i> with High Ammonia-nitrogen Removal Efficiency	HUANG Xue-jiao, YANG Chong, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (2276)
Variation Characteristics of Inorganic Phosphorus in Purple Soil Profile Under Different Conservation Tillage Treatments	HAN Xiao-fei, GAO Ming, XIE De-ti, <i>et al.</i> (2284)
Effect of Different Organic Materials on Nitrogen Mineralization in Two Purple Soils	ZHANG Ming-hao, LU Ji-wen, ZHAO Xiu-lan (2291)
Impacts of Biochar and Straw Application on Soil Organic Carbon Transformation	ZHANG Ting, WANG Xu-dong, PANG Meng-wen, <i>et al.</i> (2298)
Tracing Sources of Heavy Metals in the Soil Profiles of Drylands by Multivariate Statistical Analysis and Lead Isotope	SUN Jing-wei, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2304)
Landscape Patterns Characteristics of Soil Heavy Metal Pollution in a Town of Southern Jiangsu	CHEN Xin, PAN Jian-jun, WANG Wen-yong, <i>et al.</i> (2313)
Assessment and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Soil of Different Functional Areas in Luoyang	LIU Ya-na, ZHU Shu-fa, WEI Xue-feng, <i>et al.</i> (2322)
Evaluation on Heavy Metal Pollution and Its Risk in Soils from Vegetable Bases of Hangzhou	GONG Meng-dan, ZHU Wei-qin, GU Yan-qing, <i>et al.</i> (2329)
Fluorescence Spectroscopic Characteristics and Cu ²⁺ -complexing Ability of Soil Dissolved Organic Matter	TIAN Yu, WANG Xue-dong, CHEN Xiao-lin, <i>et al.</i> (2338)
Effect of Stabilizer Addition on Soil Arsenic Speciation and Investigation of Its Mechanism	CHEN Zhi-liang, ZHAO Shu-hua, ZHONG Song-xiong, <i>et al.</i> (2345)
Effects of Human Gut Microbiota on Bioaccessibility of Soil Cd, Cr and Ni Using SHIME Model	YIN Nai-yi, DU Hui-li, ZHANG Zhen-nan, <i>et al.</i> (2353)
Photosynthetic Characteristics and Ozone Dose-response Relationships for Different Genotypes of Poplar	XIN Yue, GAO Feng, FENG Zhao-zhong (2359)
Effects of Pyrene on Low Molecule Weight Organic Compounds in the Root Exudates of Five Species of <i>Festuca</i>	PAN Sheng-wang, YUAN Xin, LIU Can, <i>et al.</i> (2368)
N% and S% in Leaves of Vascular Plants <i>Cinnamomum camphora</i> and <i>Pinus massoniana</i> Lamb. for Indicating the Spatial Variation of Atmospheric Nitrogen and Sulfur Deposition	XU Yu, XIAO Hua-yun, ZHENG Neng-jian, <i>et al.</i> (2376)
Temporal and Spatial Dynamics of Greenhouse Gas Emissions and Its Controlling Factors in a Coastal Saline Wetland in North Jiangsu	XU Xin-wanghao, ZOU Xin-qing, LIU Jing-ru (2383)
Preparation of Visible-light-induced g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ S ₃ Photocatalysts for the Efficient Degradation of Methyl Orange	ZHANG Zhi-bei, LI Xiao-ming, CHEN Fei, <i>et al.</i> (2393)
Estimation of Co-benefits from Pollution Emission Reduction by Eliminating Backward Production Capacities in Hainan Province	GENG Jing, REN Bing-nan, LÜ Yong-long, <i>et al.</i> (2401)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 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)

2016年6月15日 第37卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 6 Jun. 15, 2016

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) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, 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 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 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 (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