

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第9期

Vol.38 No.9

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

中国国道和省道机动车尾气排放特征	王人洁,王堃,张帆,高佳佳,李悦,岳涛(3553)
北偏西大风对北京冬季生物气溶胶的影响	闫威卓,王步英,Oscar Fajardo Montana,蒋靖坤,郝吉明(3561)
不同空气质量等级下环境空气颗粒物及其碳组分变化特征	方小珍,吴琳,张静,李怀瑞,毛洪钧,宋从波(3569)
大气颗粒物及降尘中重金属的分布特征与人体健康风险评价	王永晓,曹红英,邓雅佳,张倩(3575)
2014年6月南京大气复合污染观测	郝建奇,葛宝珠,王自发,张祥志,汤莉莉,徐丹卉(3585)
嘉兴市不同天气条件下大气污染物和气溶胶化学组分的分布特征	王红磊,沈利娟,唐倩,吕升,田旭东,李莉,张孝寒(3594)
应用扩散管测量霾污染期间大气氮硫化合物浓度的方法	田世丽,刘学军,潘月鹏,周焱博,许稳,王跃思(3605)
福建省地级市人为源活性氮排放及其特征分析	张千湖,高兵,黄葳,颜晓妹,崔胜辉(3610)
珠三角某高校室内灰尘重金属含量水平、来源及其健康风险评价	蔡云梅,黄涵书,任露陆,张艳林(3620)
贵金属和助剂负载量对柴油公交车 CDPF 颗粒净化性能的影响	谭丕强,仲益梅,郑源飞,楼狄明,胡志远(3628)
东营市北部海域沉积物中重金属的分布、来源及生态风险评价	刘群群,孟范平,王菲菲,崔鸿武,王曰杰(3635)
基于 MERIS 影像的洪泽湖叶绿素 a 浓度时空变化规律分析	刘阁,李云梅,吕恒,牟蒙,雷少华,温爽,毕顺,丁潇蕾(3645)
太湖蠡河小流域水质的空间变化特征及污染源解析	连慧姝,刘宏斌,李旭东,宋挺,雷秋良,任天志,武淑霞,李影(3657)
黄河高村至利津河段水体和沉积物中不同形态磷的分布特征	赵瞰,贾雁翔,姜兵琦,梅翔宇,李敏(3666)
三峡澎溪河流域消落区与岸边土壤磷形态特征	黄俊杰,王超,方博,冯磊,方芳,李哲,郭劲松(3673)
网湖沉积物正构烷烃分布特征及其记录的环境变化	沈贝贝,吴敬禄,曾海鳌,张永东,金苗(3682)
高地下水位地区透水停车场的水文控制效果	金建荣,李田,王圣思,陈子隽,周佳雯(3689)
北方典型设施蔬菜种植区地下水水质特征	于静,虞敏达,蓝艳,何小松,李敏(3696)
垃圾填埋水溶性有机物组成、演化及络合重金属特征	肖骁,何小松,席北斗,高如泰,李丹,张慧,崔东宇,袁志业(3705)
潜流人工湿地基质结构与微生物群落特征的相关性	李振灵,丁彦礼,白少元,李雪芬,游少鸿,解庆林(3713)
滑石矿开采对着生藻群落结构和水环境的影响	臧小苗,张远,林佳宁,王书平,高欣,赵茜,王靖淇(3721)
高铵条件下绿狐尾藻的生理与氮磷吸收特征	刘少博,冉彬,曾冠军,李宝珍,朱红梅,刘锋,肖润林,吴金水(3731)
活性炭吸附对藻类有机物的去除及其消毒副产物的控制	苗雨,翟洪艳,于珊珊,张婧,史常香(3738)
石墨烯凝胶电极的制备及电吸附 Pb^{2+} 的性能	王瑶,吉庆华,李永峰,胡承志(3747)
电流密度对 BDD 电极电化学矿化吡啶的影响与机制	张佳维,王婷,郑彤,蒋欢,倪晋仁(3755)
黄铁矿光化学氧化降解微囊藻毒素-LR 的机制	周薇,方艳芬,张钰,吴春红,黄应平(3762)
双氧水协同生化法强化处理印染废水	岳秀,唐嘉丽,于广平,吉世明,刘竹寒(3769)
基于 ABR-MBR 组合工艺不同进水 C/N 比对反硝化除磷性能的影响机制	吴鹏,程朝阳,沈耀良,赵诗惠,吕亮(3781)
利用好氧颗粒污泥持续增殖启动高性能亚硝化反应器	高军军,钱飞跃,王建芳,陈希,沈耀良,张泽宇,闫俞廷(3787)
零价铁自养反硝化过程活性污泥矿化及解决措施	张宁博,李祥,黄勇,张文静(3793)
低氧污泥丝状菌膨胀的呼吸图谱特征分析	马智博,李志华,杨成建,贺春博,秋亮,张晶(3801)
市政污泥接种焦化废水好氧降解能力及微生物群落演替的响应分析	刘国新,吴海珍,孙胜利,胡肖怡,吴晓英,陈华勇,范一文,胡成生,韦朝海(3807)
高效反硝化细菌的快速培养及群落结构多样性分析	孟婷,杨宏(3816)
两座污水处理系统中细胞态和游离态抗生素抗性基因的丰度特征	张衍,陈吕军,谢辉,李奥林,代天娇(3823)
生物炭对土壤 CH_4 、 N_2O 排放的影响	周凤,许晨阳,王月玲,林云,王强,张彤彤,耿增超(3831)
江西省耕地土壤碳氮比空间变异特征及其影响因素	江叶枫,郭熙,孙凯,饶磊,李婕,王澜珂,叶英聪,李伟峰(3840)
碳酸钙与生物炭对酸化菜地土壤持氮能力的影响	俞映惊,杨林章,Alfred Oduor Odindo,薛利红,何世颖,段婧婧(3851)
黄土丘陵区小流域不同整地措施长期影响下的土壤水力学特性	冯天骄,卫伟,陈利顶,陈蝶,干洋,杨磊(3860)
有机碳含量对多环芳烃在土壤剖面残留及迁移的影响	费佳佳,张枝焕,万甜甜,何奉朋(3871)
酸雨区不同用地类型土壤有效态 Cd 含量季节变化及关键影响因子	刘孝利,曾昭霞,铁柏清,叶长城,周俊驰,雷鸣(3882)
陕西潼关冶金污染土壤的修复评价及应用潜力	王姣,肖然,李荣华,宁西翠,蒋顺成,李晓龙,张增强,沈锋(3888)
甘肃白银东大沟铅锌铜复合污染场地水泥固化稳定化原位修复	吕浩阳,费杨,王爱勤,阎秀兰,李发生,李春萍,杜延军,郑梓铭(3897)
设施栽培对土壤与蔬菜中 PAHs 污染特征及其健康风险评价	金晓佩,贾晋璞,毕春娟,王薛平,郭雪,陈振楼,仇新莲(3907)
镉-铅复合污染下 AM 真菌对玉米生长和镉、铅吸收的影响	常青,郭伟,潘亮,王起凡,周昕南,杨亮,李娥(3915)
秸秆还田对水稻镉积累及其亚细胞分布的影响	段桂兰,王芳,岑况,王伯勋,程旺大,刘跃川,张红梅(3927)
<i>Pantoea</i> sp. IMH 介导土壤中砷锑的形态转化	张林,卢金锁(3937)
生物炭对土壤中重金属铅和锌的吸附特性	王红,夏雯,卢平,布雨薇,杨浩(3944)
浒苔生物炭的特征及其对 Cr(VI) 的吸附特点和吸附机制	陈友媛,惠红霞,卢爽,王报英,王志婕,王楠(3953)
灼烧净水污泥对外源磷的吸附和固定作用	于胜楠,李勇,李大鹏,黄勇(3962)
污泥生物炭制备吸附陶粒	李杰,潘兰佳,余广炜,汪印,尤甫天,谢胜禹(3970)
石墨相氮化碳-碘氧化铋层状异质结的构建及其光催化杀菌性能	黄建辉,林文婷,谢丽燕,陈建琴(3979)
《环境科学》征稿简则(3859)	
《环境科学》征订启事(3952)	
信息(3644, 3688, 3768)	

石墨烯凝胶电极的制备及电吸附 Pb^{2+} 的性能

王瑶^{1,2}, 吉庆华², 李永峰^{1*}, 胡承志^{2*}

(1. 东北林业大学林学院, 哈尔滨 150040; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085)

摘要: 电吸附去除水中重金属离子具有吸附容量高和电极可再生的优点. 本文采用高温水热法还原氧化石墨烯(GO)得到石墨烯水凝胶(GS)并经压片制得 GS 电极. 本文对 GS 电极的电化学性能进行了测试, 考察了 GS 电极电吸附 Pb^{2+} 的动力学和热力学特性, 以及电极的脱附和循环使用情况. 结果表明, GS 电极的电化学性能优异, 其单位质量比电容高达 $200.4 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ($1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$); 提高电压有利于 GS 电极电吸附 Pb^{2+} , 电压为 -1.2 V 时, GS 电极对 Pb^{2+} 的去除率达 96.4%; GS 电极电吸附 Pb^{2+} 的饱和吸附量达 $461.20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 是不加电时饱和吸附量的 2 倍; 施加反向电压可以实现 Pb^{2+} 的脱附和电极再生, 电吸附-脱附 15 次后, 电极对 Pb^{2+} 的去除率保持在 95% 以上.

关键词: 石墨烯凝胶; 压片电极; 电吸附; Pb^{2+} ; 电容

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)09-3747-08 DOI: 10.13227/j.hjkk.201703145

Preparation and Pb^{2+} Electrosorption Characteristics of Graphene Hydrogels Electrode

WANG Yao^{1,2}, JI Qing-hua², LI Yong-feng^{1*}, HU Cheng-zhi^{2*}

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

Abstract: Electrosorption has the advantage of high adsorption capacity and electrode regeneration in the removal of heavy metal ions in water. In this study, graphene hydrogels (GS) were prepared by hydrothermal reduction of graphene oxide (GO) suspensions and the electrode was obtained via compression of GS. Various electrochemical properties of GS were tested. The kinetics and thermodynamics of the electrosorption of Pb^{2+} on GS electrode and GS electrode reusability were investigated. The results showed excellent capacitive behavior ($200.4 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$) of GS. The electrosorption performance of GS indicated that high voltage was favored for the removal of Pb^{2+} and the highest removal efficiency reached 96.4% when the voltage value was -1.2 V . The electrosorption capacity for Pb^{2+} removal was found to be $461.20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, which was twice as high as the saturated adsorption capacity of GS. The GS electrode could regenerate after electrosorption when the voltage value was $+1.2 \text{ V}$ and the removal efficiency of Pb^{2+} was still maintained above 95% after electrosorption-desorption for 15 cycles.

Key words: graphene hydrogels; GS electrode; electrosorption; Pb^{2+} ; electrochemical capacitance

重金属 Pb^{2+} 离子, 不仅会破坏人体的神经机能和肾功能, 还会引发贫血, 尤其对儿童、老人等免疫力较低的人群威胁更大^[1,2]. 传统的含铅废水处理方法有共沉淀法、膜过滤法、生物化学法、离子交换法与吸附法等, 其中, 吸附法被认为是最经济有效的去除重金属的方法^[3~5]. 已有大量的吸附剂被研发出来去除水中的 Pb^{2+} . Gui 等^[6]制备了 MgSi/rGO 纳米颗粒吸附 Pb^{2+} , 吸附量可达 $416 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 张建锋等^[7]分别使用 GO 和经 Na_2S 还原的 rGO 吸附 Pb^{2+} , 最大吸附量分别为 $937.65 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $92.99 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; Liu 等^[8]制备了 TCAS-rGO 用来吸附 Pb^{2+} , 吸附饱和时, 该材料对 Pb^{2+} 的吸附量为 $230 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 虽然吸附法去除 Pb^{2+} 的效果显著, 但是吸附剂的再生和对低浓度 Pb^{2+} 的去除仍然是水处理领域里的一项挑战^[9,10]. 电吸附 Pb^{2+} 是通过向工作电极施加负电压, 使 Pb^{2+} 在电场力的作用下被吸附

到带负电荷的电极表面, 从而实现 Pb^{2+} 的去除^[11,12]. 电吸附可进一步提高材料的吸附容量, 并通过断电或电极反接使 Pb^{2+} 脱附从而达到电极再生的目的, 实现电极的循环使用^[13].

电吸附要求电极材料具有高比表面积、较高的电容以及稳定的电化学性能, 选择优异的电极材料非常关键^[14]. 石墨烯具有比表面积大, 电化学性能优异的特点, 是一种很有潜力的电吸附电极材料^[15,16]. 本研究采用改良的 Hummers 法将天然鳞片石墨(NG)氧化为 GO, 进一步水热还原为 GS, 压片制得 GS 电极. GS 电极具有操作简便且电极形状

收稿日期: 2017-03-16; 修订日期: 2017-03-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(51678556); 国家重点研发计划项目(2016YFC0400502)

作者简介: 王瑶(1993~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为电吸附水处理, E-mail: wangyao199301@126.com

* 通信作者, E-mail: dr_lyf@163.com; czhu@rcees.ac.cn

可控的优点,压片过程不需要添加粘合剂.以GS电极作为负极电吸附溶液中的低浓度 Pb^{2+} ,研究了电压对电吸附速率的影响,GS电极的电脱附性能以及循环再生性能,同时研究了GS电极电吸附 Pb^{2+} 的最大吸附量.

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

材料:鳞片石墨(青岛天元石墨有限公司);碳纤维布(日本东丽);TF4050(NKK,日本);硫酸(H_2SO_4)、高锰酸钾(KMnO_4)、过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、五氧化二磷(P_2O_5)、硝酸钠(NaNO_3)、硝酸铅[$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$]、盐酸(HCl)、硝酸(HNO_3)、过氧化氢(H_2O_2)等均为分析纯(AR),购于国药集团化学试剂有限公司.实验用水均为去离子水.

仪器:场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, SU8020,日立公司);X射线粉末衍射仪(XRD, X'Pert PRO MPD,荷兰帕纳科);显微共焦激光拉曼光谱仪(Raman, InVia-Reflex,英国雷尼绍);傅里叶红外光谱仪(FT-IR, TENSOR27,德国布鲁克);X射线光电子能谱仪(XPS, Escalab 250Xi,美国赛默飞世尔科技);电化学工作站(Interface 1000,德国Gamry);电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, iCAP Q,美国赛默飞世尔科技);电感耦合等离子体扫描仪(ICP-OES, P700,美国安捷伦);直流电源(AMERLLDS302A,北京大华).

1.2 GS压片电极的制备

改良 Hummers 法^[17]制备氧化石墨(GO):天然鳞片石墨加入到120 mL, 0℃的浓 H_2SO_4 中,接着将15 g KMnO_4 和1.5 g NaNO_3 缓慢加入上述混合液中,混合均匀后置于35℃水浴中搅拌反应6 h;反应结束后将混合液倒在250 g碎冰块上,全部倒完后再加入700 mL去离子水和20 mL 30%的 H_2O_2 ,混合液变成亮黄色;将上述混合液离心并用稀盐酸洗涤,透析后备用.

高温水热法^[18]制备石墨烯凝胶(GS):取30 mL浓度约为 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的GO分散液,超声30 min后,转移至50 mL的高压反应釜内,于180℃下高温反应12 h,反应结束后样品浸泡在去离子水中备用.

GS电极的制备:取一块湿润的石墨烯凝胶,置于边长为 $2.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ 的正方体模具中,压片得GS电极片,GS电极的厚度为0.1 cm.

1.3 GS电极电吸附 Pb^{2+}

GS电极为工作电极,碳纤维布为对电极吸附溶

液中的 Pb^{2+} . 在 $\text{pH} = 5$, Pb^{2+} 初始浓度为 $120 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,电解质 NaNO_3 浓度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,体积为100 mL的溶液中进行吸附实验,分别施加 $-1.2 \sim -0.4 \text{ V}$ 的恒定电压,研究电压对吸附速率的影响.采用一级动力学方程拟合不同电压下 Pb^{2+} 的吸附过程,Lagergren 一级动力学方程表达式为^[19]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

式中, q_e 和 q_t 分别为GS电极在吸附平衡和吸附任意时刻 t 对 Pb^{2+} 的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), k_1 为假一级动力学的速率常数(min^{-1}).

分别在不施加电压和施加 -1.2 V 电压的条件下,在 $\text{pH} = 5$, Pb^{2+} 初始浓度为10、50、100、200、300、400 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,电解质 NaNO_3 浓度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,体积为50 mL的溶液中进行吸附实验,吸附时间为3 h.采用Langmuir和Freundlich两种吸附模型拟合吸附等温线,考察GS电极的最大吸附量.Langmuir和Freundlich型吸附等温线的方程表达式如下^[20].

Langmuir:

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K \cdot c_e}{1 + K \cdot c_e} \quad (2)$$

Freundlich:

$$Q_e = K \cdot c_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

式中, Q_e 为达到平衡时的最大吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), Q_m 为吸附饱和时的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), c_e 为平衡时的溶液浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), K 为吸附常数($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), n 为常数.

向工作电极施加 -1.2 V 的电压,在 $\text{pH} = 5$, Pb^{2+} 初始浓度为 $120 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,电解质 NaNO_3 浓度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,体积为100 mL的溶液中进行吸附实验,吸附30 min后,工作电极反接,在原溶液中对吸附的 Pb^{2+} 进行脱附,脱附时间为25 min.循环吸附-脱附实验15次,考察电极片的循环使用情况.

1.4 表征和测试

通过SEM对GS形貌进行表征;通过XRD、Raman、FT-IR、XPS对GS的晶体结构、表面官能团及元素组成进行分析;采用电化学工作站对GS的电化学性能进行测试,测试体系为双电极体系,工作电极和对电极均为2 mg的GS样品,以TF4050作为隔膜将双电极隔开,通过压片法压制成电极,电极的面积为 1.5 cm^2 ($1.5 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm}$),电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 ;分别采用ICP-MS, ICP-OES对不同浓度的 Pb^{2+} 溶液进行

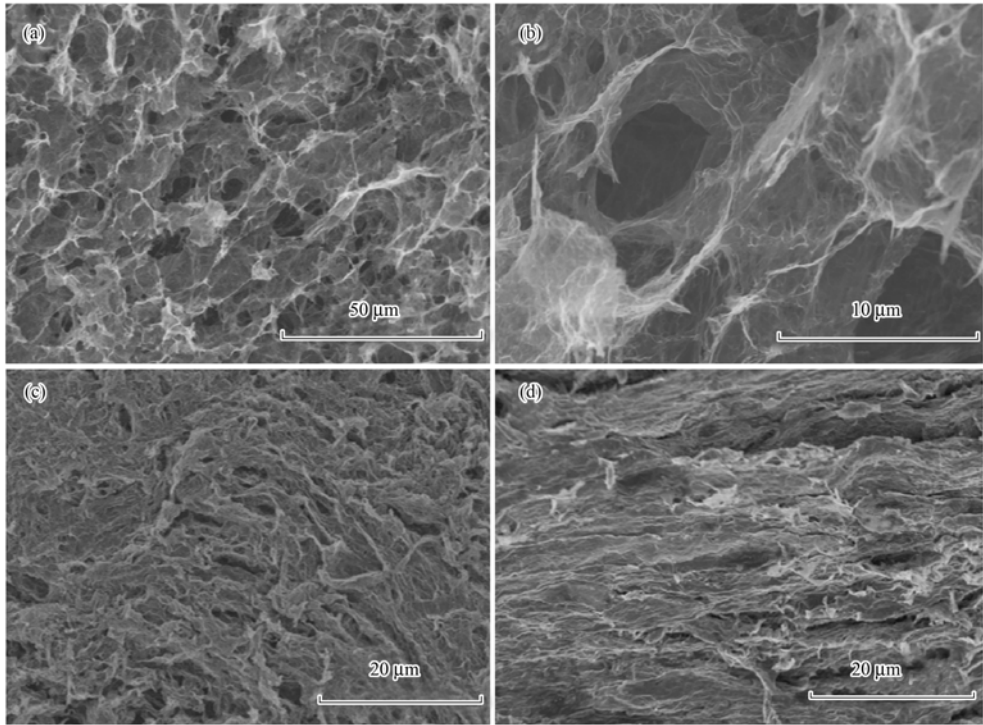
测定.

2 结果与讨论

2.1 电极表面形貌与组成分析

图 1(a)、1(b)显示,GS 呈疏松多孔结构,其石墨烯片层层堆叠,内部孔结构相互连通,在 π - π 共

轭的作用力下形成三维网络结构,GS 开放性的孔隙结构有利于增强材料的吸附性能. 压片后的 GS 电极表面仍呈疏松多孔状[图 1(c)],电极截面呈现明显的层状结构[图 1(d)],GS 电极的层状多孔结构有利于溶液与电极材料的充分接触,这种独特的结构能促进 GS 电极对重金属的吸附.



(a) 和 (b) 原始 GS; (c) 压片后的 GS(俯视图); (d) 压片后的 GS 截面

图 1 GS 的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of GS

GS 的 XRD 谱图如图 2(a) 所示,NG 被氧化成 GO 之后,26°处尖锐的石墨特征峰(002)消失,在 10.5°处出现了一个新的衍射峰(002),其层间距为 0.844 nm. GO 被还原成 GS 之后,由于水热反应使

含氧官能团移除,10.5°的特征峰消失,在 24°出现了强度降低、峰形宽化的石墨峰(002),GS 的(002)层间距为 0.368 nm,较 NG 的(002)层间距 0.336 nm 有所增加,说明部分石墨烯片层结构在水

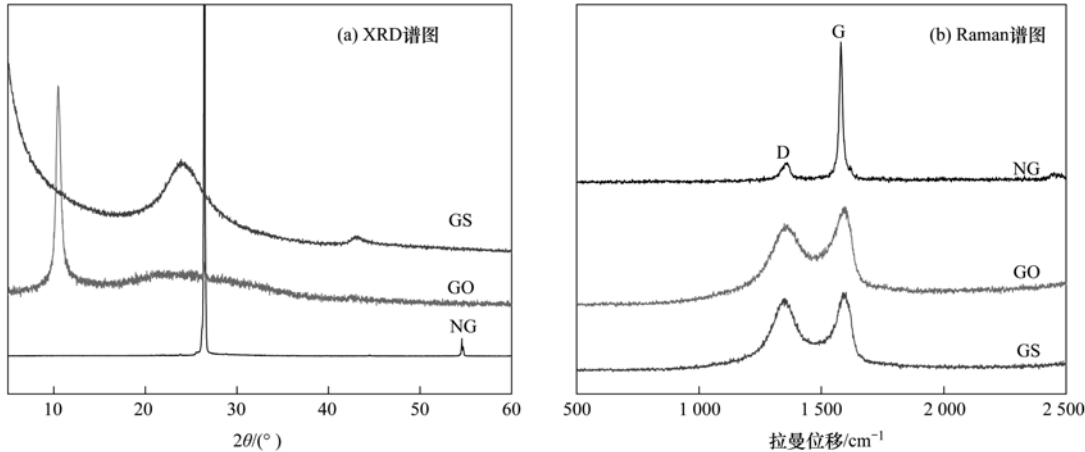


图 2 NG、GO 和 GS 的 XRD 和 Raman 谱图

Fig. 2 XRD and Raman patterns of NG, GO, and GS

热还原之后发生堆叠而恢复为石墨晶体结构. 图 2 (b) 为 GS 的 Raman 光谱图, 在 1590 cm^{-1} 附近出现的峰为 G 带峰, 是由碳原子的面内振动引起的; 1360 cm^{-1} 附近出现的峰为 D 带峰, 被认为是石墨烯无序的振动峰, 用来表征石墨烯样品中的缺陷和边缘^[21]. NG 具有很强的 G 带峰, 其结构主要为有序的 sp^2 杂化平面. 与 NG 相比, GO 的 D 带峰增强, G 带峰强度减弱, 因为 Hummers 法制备 GO 的过程中引入了大量的含氧官能团和缺陷. GS 和 GO 的 I_D/I_G 分别为 0.894 9 和 0.807 9, GS 的 I_D/I_G 高于 GO, 说明水热还原后, GS 结构的缺陷和边缘增加.

红外光谱可以用来分析 GS 表面官能团的情况. 如图 3 所示, GO 在波数为 1749 、 1624 、 1399 、 1236 和 1039 cm^{-1} 处的红外吸收峰分别对应于氧化石墨中羰基的 $\text{C}=\text{O}$ 振动、芳香环面振动、羧基的 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动、 $\text{O}-\text{H}$ 弯曲振动和 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰. GS 在波数为 1731 、 1569 、 1223 和 1039 cm^{-1} 处的红外吸收峰分别对应于石墨烯中羰基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动、芳香环面振动、羟基的 $\text{C}-\text{O}$ 振动

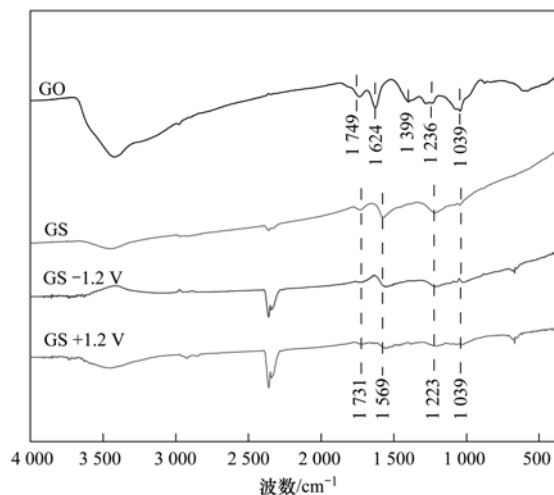
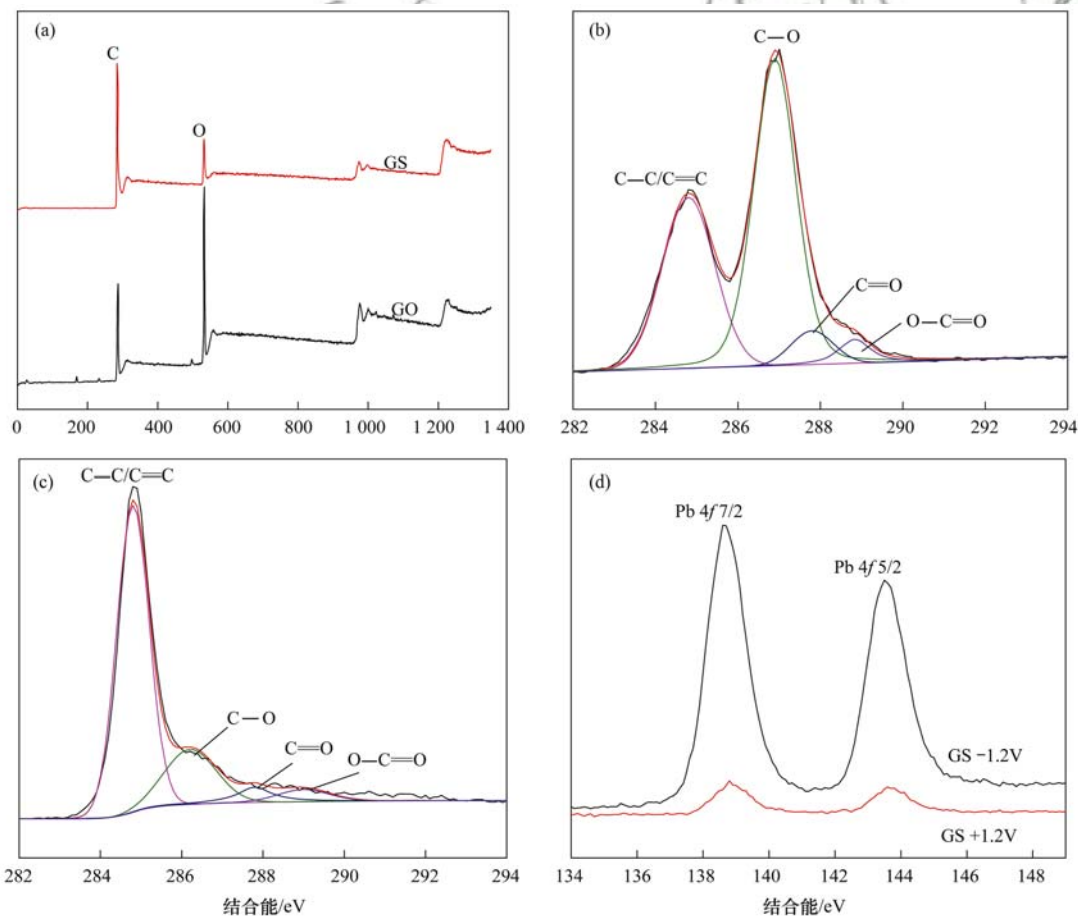


图 3 GO、GS、GS 电极电脱附前后的 FT-IR 谱图

Fig. 3 FT-IR patterns of GO, GS, and GS $\pm 1.2\text{ V}$

和 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰. GS 电极电吸附 Pb^{2+} 后 (GS -1.2 V) 和 GS 电极电脱附 Pb^{2+} 后 (GS $+1.2\text{ V}$) 的 FT-IR 谱图与 GS 相似, 但是对应的吸收峰减弱, 说明 Pb^{2+} 与 GS 电极表面的含氧基团发生了络合.

通过对 GO 和 GS 的 XPS 谱图[图(4a)]中 C 和



(a) GO 和 GS 的 XPS 全谱图; (b) GO 中 $\text{C}1s$ 的 XPS 谱图; (c) GS 中 $\text{C}1s$ 的 XPS 谱图; (d) GS 电极电脱附前后 $\text{Pb}4f$ 的 XPS 谱图

图 4 GO、GS 和 GS 电极电脱附前后的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS patterns of GO, GS, and GS $\pm 1.2\text{ V}$

O 的峰面积进行积分, 可知 GO 中 C 和 O 的原子比为 1.8:1, GS 中 C 和 O 的原子比为 6.5:1, 这是由于在高温水热的过程中, GO 结构中大量的含氧官能团被移除, 导致含碳量增加. 图 4(b) 和 4(c) 分别为 GO 和 GS 中 C1s 的 XPS 谱图, 通过拟合可以确定, GO 和 GS 中均含有明显的 C—C/C=C 键 (284.8 eV) 以及羟基 (286.2 eV)、羰基 (287.8 eV)、羧基 (289.0 eV) 等含氧官能团, 与 GO 相比, GS 中含氧官能团被大量移除, 含碳量增加. GS 样品含碳量的增加以及含氧官能团的存在对 GS 电极的电化学性能具有直接影响, 进一步影响 GS 电极对 Pb^{2+} 的电吸附性能^[22]. 图 4(d) 为 GS 电极电脱附 Pb^{2+} 前后 GS 中 Pb 4f 峰变化的 XPS 谱图. GS 电极电吸附 Pb^{2+} 之后, 在 139.0 eV 处和 143.7 eV 处分别出现 Pb 4f 7/2 和 4f 5/2 双峰, 说明 GS 中含有二价铅元素, 电脱附之后峰强变弱, 说明大量 Pb^{2+} 在反电场力的作用下从电极表面脱附下来, 且脱附前后 Pb^{2+} 在电极表面没有发生价态的改变.

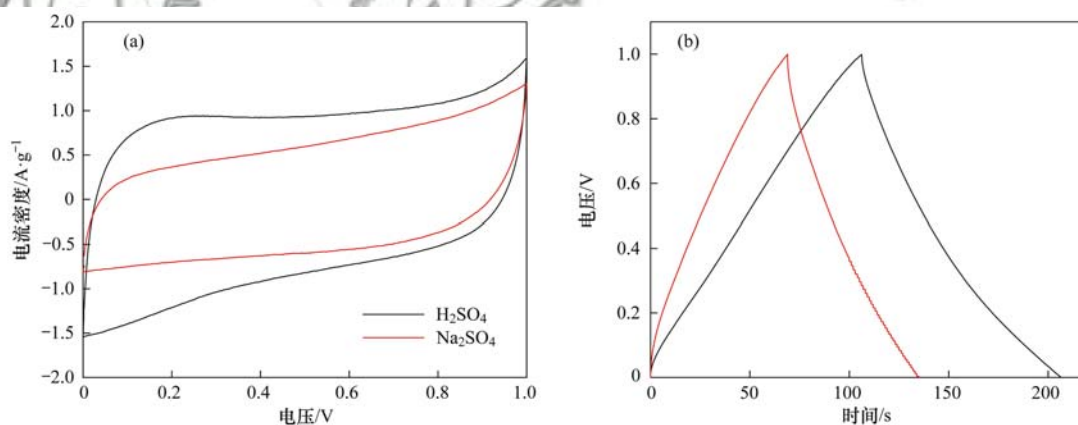
2.2 GS 电极材料的电化学性能

采用循环伏安法、恒电流充放电法对 GS 电极的电化学性能进行测试. 图 5(a) 为扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, GS 电极在 Na_2SO_4 和 H_2SO_4 中的循环伏安曲线. 其中 CV 曲线呈矩形形状, 为典型的双电层电容, 矩形对称性良好, 说明电极的充放电性能比较稳定. 相同扫描速率下, GS 电极在 H_2SO_4 电解液中的

CV 曲线面积大于 Na_2SO_4 电解液中的, 说明在酸性条件下, GS 电极的电容更大^[23]. 图 5(b) 是电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, GS 电极在 Na_2SO_4 和 H_2SO_4 中的充放电曲线, 充放电曲线对称性良好, 说明 GS 电极充放电可逆性好. 根据双电极体系比电容的计算公式^[24]:

$$C_m = \frac{2 \cdot I \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot m} \quad (4)$$

可以计算出 GS 电极单位质量的比电容量. 式中, C_m 为单位质量比电容 ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$), I 为充放电电流 (A), Δt 为放电时间 (s), ΔV 为放电电压区间 (V), m 为电极的质量 (mg). 由公式可以算出, 电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 在 Na_2SO_4 和 H_2SO_4 电解液测得的 GS 电极的比电容分别为 $132.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $200.4 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, GS 电极在酸性电解液中的比电容大于中性 (提高了 50.9%), 与 CV 测试结果一致. 这是因为 GS 结构中含有羰基、羧基和羟基等含氧官能团, 在酸性条件下可以与 H^+ 结合, 发生赝电容反应, 为 GS 电极提高了额外的比电容^[25]. 本研究中测得的 GS 的比电容高于 Xu 等^[26] 制备的石墨烯的比电容 $190 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ($1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) 和 Hsieh 等^[27] 制备的石墨烯的比电容 $175 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ($50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$). GS 电极的电化学性能稳定, 单位质量的比电容量较高, 是电吸附去除 Pb^{2+} 的理想材料.



(a) GS 电极的循环伏安曲线 ($10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$); (b) GS 电极的充放电曲线 ($1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$);
电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4

图 5 GS 电极的电化学性能

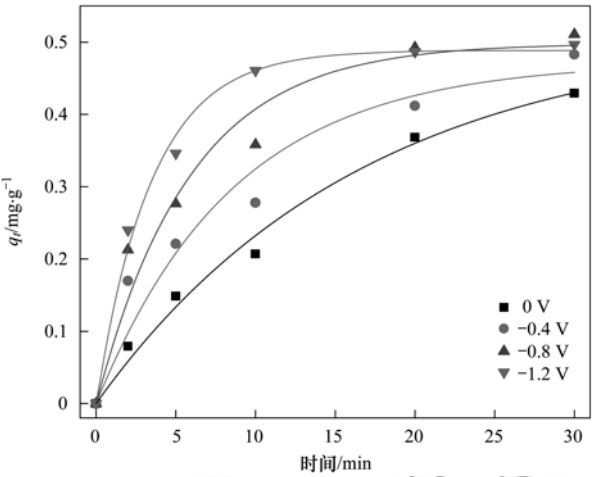
Fig. 5 Electrochemical properties of GS electrode

2.3 GS 电极电吸附溶液中 Pb^{2+} 离子

电压是影响电吸附效果的重要因素, 分别在 0、-0.4、-0.8、-1.2 V 的条件下进行实验. 如图 6 所示, 对不同电压下 GS 电吸附 Pb^{2+} 的吸附过程进

行一级动力学方程拟合. 有外加电压的条件下, GS 电极对 Pb^{2+} 的吸附效果优于不施加电压时, 且随着外加电压的增大, 吸附效果越显著, 外加电压为 -1.2 V 时, GS 对 Pb^{2+} 的电吸附最先达到饱和. 不

同电压下一级动力学拟合的相关参数见表 1,拟合的 R^2 均大于 0.9,GS 电吸附 Pb^{2+} 的行为符合一级动力学方程,说明 GS 电吸附 Pb^{2+} 以物理吸附为主,且吸附速率与电压成正比. 对 GS 电极外加负电压时,随着外加电压的升高,GS 电极表面聚集的负电荷越多,对溶液中 Pb^{2+} 的静电作用力也增强,越来越多的 Pb^{2+} 迁移到电极表面形成双电层,溶液中的 Pb^{2+} 被吸附去除.



pH = 5, Pb^{2+} 初始浓度为 $120\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,
体积 100 mL,电解质 NaNO_3 浓度为 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

图 6 GS 电极对 Pb^{2+} 的电吸附动力学曲线

Fig. 6 Electrosorption kinetics of the GS electrode

表 1 不同电压下 GS 电极电吸附 Pb^{2+} 的一级动力学参数

Table 1 First order kinetics of electrosorption
of Pb^{2+} at different potentials

电压/V	k_1/min^{-1}	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
0	0.059 9	0.515 2	0.987 4
-0.4	0.115 9	0.472 3	0.930 7
-0.8	0.169 8	0.498 3	0.947 9
-1.2	0.285 9	0.488 5	0.990 2

表 2 Langmuir 型和 Freundlich 型吸附等温线模型拟合的相关参数

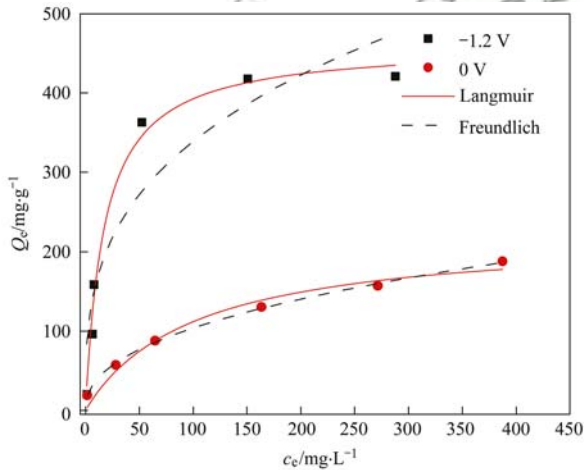
Table 2 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models

电压/V	Langmuir 方程			Freundlich		
	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$K/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	n	R^2
-1.2	461.20	0.057	0.987 0	77.88	3.13	0.857 6
0	224.12	0.001	0.967 9	14.15	2.31	0.998 4

电吸附电极具有可以迅速脱附再生的优点,向 GS 电极施加反向电压,吸附的 Pb^{2+} 会在反电场力的作用下回到溶液中,从而达到电极再生的目的^[29]. 电吸附时向 GS 电极外加 -1.2 V 的电压,吸附 30 min 之后,向 GS 电极外加 +1.2 V 的电压进行电脱附,脱附时间为 25 min. 由图 8 可知,电吸附 30

min 后,溶液中 Pb^{2+} 的浓度由 $119.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 降为 $4.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, Pb^{2+} 的去除率达 96.4%; 施加 +1.2 V 电压,溶液中 Pb^{2+} 浓度又升高,25 min 后,溶液中 Pb^{2+} 的浓度为 $57.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, Pb^{2+} 的脱附率达 46.2%. 图 9 为吸附-脱附循环实验进行 15 次的去除情况,15 次循环之后,GS 对 Pb^{2+} 的去除率保持在

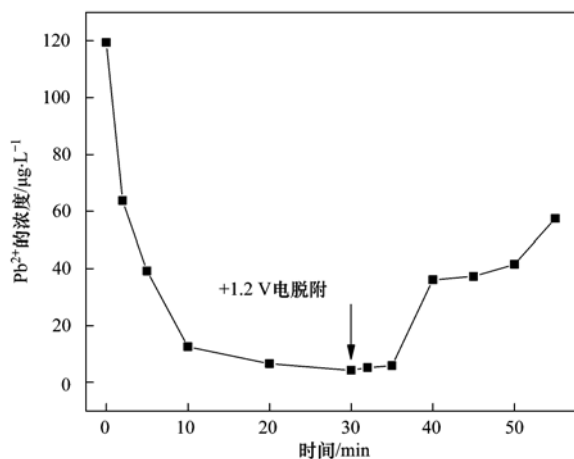
图 7 为 GS 电极对 Pb^{2+} 的吸附等温线,GS 电极电吸附 Pb^{2+} 平衡吸附量远大于不加电时. 表 2 为 Langmuir 型和 Freundlich 型吸附等温线模型拟合的相关参数. GS 电极电吸附 Pb^{2+} 的 Langmuir 模型拟合度为 0.987 0, 大于 Freundlich 模型的拟合度 0.857 6, 由于 Langmuir 吸附模型一般用来描述单一的表面吸附, 因此可以推断 GS 电极对 Pb^{2+} 的电吸附行为比较符合单分子层吸附^[28]. 本实验吸附平衡时,GS 电极电吸附 Pb^{2+} 的饱和吸附量为 $420.71\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 拟合所得的饱和吸附量为 $461.20\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 与实验值十分相近. 不加电时,GS 吸附 Pb^{2+} 的 Langmuir 模型和 Freundlich 模型的拟合度分别为 0.967 9 和 0.998 4, GS 对 Pb^{2+} 的吸附更符合 Freundlich 吸附模型. 根据 Langmuir 模型拟合所得的饱和吸附量进行计算,施加 -1.2 V 的电压时,GS 电极对 Pb^{2+} 的饱和吸附量约为不加电时的 2 倍.



pH = 5, Pb^{2+} 初始浓度为 10、50、100、200、300、400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,
体积 50 mL,电解质 NaNO_3 浓度为 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附时间为 3 h

图 7 GS 电极吸附 Pb^{2+} 的吸附等温线

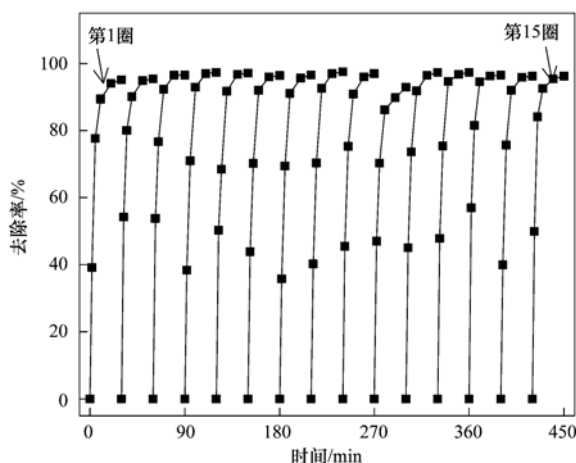
Fig. 7 Adsorption isotherms of Pb^{2+} on GS electrode



pH = 5, Pb^{2+} 初始浓度为 $120 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 体积 100 mL,
电解质 NaNO_3 浓度为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

图 8 GS 电极的电吸附-脱附曲线

Fig. 8 Electrosorption-desorption equilibrium curve of the GS electrode



pH = 5, Pb^{2+} 初始浓度为 $120 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 体积 100 mL,
电解质 NaNO_3 浓度为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

图 9 GS 电极的电吸附-脱附循环

Fig. 9 Electrosorption-desorption cycles of the GS electrode

95% 左右, 电极循环利用性能良好。

3 结论

(1) 改良 Hummers 法制备的 GO 经高温水热还原并经压片得 GS 电极。GS 电极的电化学性质稳定, 在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 中, 电流密度为 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 其单位质量比电容高达 $200.4 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

(2) GS 电吸附 Pb^{2+} 的速率与外加电压成正比。外加电压为 -1.2 V 时, GS 电极对 Pb^{2+} 的去除率达到 96.4%, 符合一级动力学方程。

(3) GS 电吸附 Pb^{2+} 的行为符合 Langmuir 吸附模型, GS 电吸附 Pb^{2+} 的饱和吸附量为 461.20

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 约为不加电时饱和吸附量 ($224.12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 的 2 倍。

(4) 施加反向电压可以实现 Pb^{2+} 的脱附, 脱附率可达 46.2%; GS 电极循环利用性高, 电吸附-脱附 15 次后, 电极对 Pb^{2+} 的去除率保持在 95% 以上。

参考文献:

- [1] Fu F L, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review[J]. Journal of Environmental Management, 2011, **92** (3): 407-418.
- [2] 李坤权, 王艳锦, 杨美蓉, 等. 多胺功能化介孔炭对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附动力学与机制[J]. 环境科学, 2014, **35** (8): 3198-3205.
- [3] Li K Q, Wang Y J, Yang M R, et al. Adsorption kinetics and mechanism of lead (II) on polyamine-functionalized mesoporous activated carbon[J]. Environmental Science, 2014, **35** (8): 3198-3205.
- [4] 王波, 张帆, 黄福. 还原态氧化石墨烯的制备及其对重金属离子的吸附性能[J]. 应用化学, 2014, **31** (4): 502-504.
- [5] Wang B, Zhang F, Huang F. Preparation of reduced graphene oxide and its adsorption property for heavy metal ions[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2014, **31** (4): 502-504.
- [6] Madadran C J, Kim H Y, Gao G H, et al. Adsorption behavior of EDTA-graphene oxide for $\text{Pb}(\text{II})$ removal[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, **4** (3): 1186-1193.
- [7] Bai L, Hu H P, Fu W, et al. Synthesis of a novel silica-supported dithiocarbamate adsorbent and its properties for the removal of heavy metal ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **195**: 261-275.
- [8] Gui C X, Wang Q Q, Hao S M, et al. Sandwichlike magnesium silicate/reduced graphene oxide nanocomposite for enhanced Pb^{2+} and methylene blue adsorption[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, **6** (16): 14653-14659.
- [9] 张建锋, 梁程, 车东昇, 等. 还原条件下氧化石墨烯对铅离子的吸附/解吸性能[J]. 环境化学, 2016, **35** (9): 1935-1942.
- [10] Zhang J F, Liang C, Che D S, et al. Adsorption and desorption of lead on graphene oxide surface under reduction condition[J]. Environmental Chemistry, 2016, **35** (9): 1935-1942.
- [11] Liu C, Zhang D X, Zhao L T, et al. Synthesis of a thiacalix[4] arenetetrasulfonate-functionalized reduced graphene oxide adsorbent for the removal of lead (II) and cadmium (II) from aqueous solutions[J]. RSC Advances, 2016, **6** (114): 113352-113365.
- [12] Lata S, Singh P K, Samadder S R. Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: a review[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2015, **12** (4): 1461-1478.
- [13] Ji Q H, An X Q, Liu H J, et al. Electric double-layer effects induce separation of aqueous metal ions[J]. ACS Nano, 2015, **9** (11): 10922-10930.
- [14] Huang Z, Lu L, Cai Z X, et al. Individual and competitive removal of heavy metals using capacitive deionization[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **302**: 323-331.
- [15] 刘方园, 胡承志, 李永峰, 等. MnO_2/CFP 复合电极的制备及电吸附 Pb^{2+} 特性的研究[J]. 环境科学, 2015, **36** (2):

- 552-558.
- Liu F Y, Hu C Z, Li Y F, *et al.* Preparation and Pb^{2+} electrosorption characteristics of MnO_2 /CFP composite electrode [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(2): 552-558.
- [13] 陈兆林, 宋存义, 孙晓慰, 等. 电吸附除盐技术的研究与应用进展[J]. *工业水处理*, 2011, **31**(4): 11-14.
- Chen Z L, Song C Y, Sun X W, *et al.* Progress in the research on the electrosorption desalination technology and its application [J]. *Industrial Water Treatment*, 2011, **31**(4): 11-14.
- [14] 莫颖慧, 闫玉莲, 苏慧超, 等. 石墨烯基电容去离子电极材料的制备及其性能[J]. *功能材料*, 2014, **45**(S2): 22-27, 31.
- Mo Y H, Yan Y L, Su H C, *et al.* The fabrication and performance of graphene-based electrode materials for capacitive deionization [J]. *Journal of Functional Materials*, 2014, **45**(S2): 22-27, 31.
- [15] El-Deen A G, Barakat N A M, Khalil K A, *et al.* Graphene/ SnO_2 nanocomposite as an effective electrode material for saline water desalination using capacitive deionization [J]. *Ceramics International*, 2014, **40**(9): 14627-14634.
- [16] Li C, Shi G Q. Functional gels based on chemically modified graphenes [J]. *Advanced Materials*, 2014, **26**(24): 3992-4012.
- [17] Hummers Jr W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, **80**(6): 1339.
- [18] Xu Y X, Sheng K X, Li C, *et al.* Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process [J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(7): 4324-4330.
- [19] Chakravarty S, Mohanty A, Sudha T N, *et al.* Removal of $\text{Pb}(\text{II})$ ions from aqueous solution by adsorption using bael leaves (*Aegle marmelos*) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **173**(1-3): 502-509.
- [20] Tan I A W, Ahmad A L, Hameed B H. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **164**(2-3): 473-482.
- [21] Wang J, Chen Z M, Chen B L. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by graphene and graphene oxide nanosheets [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(9): 4817-4825.
- [22] 王林. 超级电容器石墨烯基复合材料的制备及电化学性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012. 31-53.
- Wang L. Research on preparation and electrochemical performance of graphene based composites for supercapacitor [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012. 31-53.
- [23] Liu J Y, Lu M, Yang J M, *et al.* Capacitive desalination of ZnO /activated carbon asymmetric capacitor and mechanism analysis [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, **151**: 312-318.
- [24] Gao Y, Zhang W L, Yue Q Y, *et al.* Simple synthesis of hierarchical porous carbon from *Enteromorpha prolifera* by a self-template method for supercapacitor electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, **270**: 403-410.
- [25] Wang H W, Wang Y L, Hu Z A, *et al.* Cutting and unzipping multiwalled carbon nanotubes into curved graphene nanosheets and their enhanced supercapacitor performance [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, **4**(12): 6827-6834.
- [26] Xu Y X, Lin Z Y, Huang X Q, *et al.* Flexible solid-state supercapacitors based on three-dimensional graphene hydrogel films [J]. *ACS Nano*, 2013, **7**(5): 4042-4049.
- [27] Hsieh C T, Lee W Y, Lee C E, *et al.* Electrochemical capacitors fabricated with tin oxide/graphene oxide nanocomposites [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**(28): 15146-15153.
- [28] 张国珍, 高小波, 武福平, 等. 十六烷基三甲基溴化铵改性沸石对腐殖酸的吸附性能研究[J]. *环境污染与防治*, 2016, **38**(5): 12-17.
- Zhang G Z, Gao X B, Wu F P, *et al.* Research on adsorption properties of cetyltrimethylammonium bromide modified zeolite on humic acid [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2016, **38**(5): 12-17.
- [29] 王婷, 朱春山, 胡承志. 镍铝层状氧化物薄膜电极的制备及其除盐性能[J]. *环境科学*, 2016, **37**(2): 602-608.
- Wang T, Zhu C S, Hu C Z. Preparation of NiAl-MMO films electrode and its capacitive deionization property [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(2): 602-608.

CONTENTS

Emission Characteristics of Vehicles from National Roads and Provincial Roads in China	WANG Ren-jie, WANG Kun, ZHANG Fan, <i>et al.</i> (3553)
Impact of Gustly Northwesterly Winds on Biological Particles in Winter in Beijing	YAN Wei-zhuo, WANG Bu-ying, Oscar Fajardo Montana, <i>et al.</i> (3561)
Characteristics of Particulate Matter and Carbonaceous Species in Ambient Air at Different Air Quality Levels	FANG Xiao-zhen, WU Lin, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (3569)
Distribution and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Particulate Matter and Dust	WANG Yong-xiao, CAO Hong-ying, DENG Ya-jia, <i>et al.</i> (3575)
Observational Study of Air Pollution Complex in Nanjing in June 2014	HAO Jian-qi, GE Bao-zhu, WANG Zi-fa, <i>et al.</i> (3585)
Distribution Characteristics of Air Pollutants and Aerosol Chemical Components Under Different Weather Conditions in Jiaxing	WANG Hong-lei, SHEN Li-juan, TANG Qian, <i>et al.</i> (3594)
Observations of Reactive Nitrogen and Sulfur Compounds During Haze Episodes Using a Demuder-based System	TIAN Shi-li, LIU Xue-jun, PAN Yue-peng, <i>et al.</i> (3605)
Analysis of Anthropogenic Reactive Nitrogen Emissions and Its Features on a Prefecture-level City in Fujian Province	ZHANG Qian-hu, GAO Bing, HUANG Wei, <i>et al.</i> (3610)
Levels, Sources, and Health Risk Assessments of Heavy Metals in Indoor Dust in a College in the Pearl River Delta	CAI Yun-mei, HUANG Han-shu, REN Lu-lu, <i>et al.</i> (3620)
Influence of Noble Metal and Promoter Capacity in CDPF on Particulate Matter Emissions of Diesel Bus	TAN Pi-qiang, ZHONG Yi-mei, ZHENG Yuan-fei, <i>et al.</i> (3628)
Spatial Distribution, Source and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Coastal Sediments of Northern Dongying City	LIU Qun-qun, MENG Fan-ping, WANG Fei-fei, <i>et al.</i> (3635)
Remote Sensing of Chlorophyll-a Concentrations in Lake Hongze Using Long Time Series MERIS Observations	LIU Ge, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (3645)
Analysis of Spatial Variability of Water Quality and Pollution Sources in Lihe River Watershed, Taihu Lake Basin	LIAN Hui-shu, LIU Hong-bin, LI Xu-dong, <i>et al.</i> (3657)
Distribution of Different Phosphorus Species in Water and Sediments from Gaocun to Lijin Reaches of the Yellow River	ZHAO Tun, JIA Yan-xiang, JIANG Bing-qi, <i>et al.</i> (3666)
Characterization of Phosphorus Fractions in the Soil of Water-Level-Fluctuation Zone and Unflooded Banksides in Pengxi River, Three Gorges Reservoir	 HUANG Jun-jie, WANG Chao, FANG Bo, <i>et al.</i> (3673)
Distribution of <i>n</i> -alkanes from Lake Wanghu Sediments in Relation to Environmental Changes	SHEN Bei-bei, WU Jing-lu, ZENG Hai-ao, <i>et al.</i> (3682)
Hydrological Performance Assessment of Permeable Parking Lots in High Water Areas	JIN Jian-rong, LI Tian, WANG Sheng-si, <i>et al.</i> (3689)
Analysis of the Characteristics of Groundwater Quality in a Typical Vegetable Field, Northern China	YU Jing, YU Min-da, LAN Yan, <i>et al.</i> (3696)
Composition, Evolution, and Complexation of Dissolved Organic Matter with Heavy Metals in Landfills	XIAO Xiao, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (3705)
Correlations Between Substrate Structure and Microbial Community in Subsurface Flow Constructed Wetlands	LI Zhen-ling, DING Yan-li, BAI Shao-yuan, <i>et al.</i> (3713)
Impact of Talc Ore Mining on Periphyton Community Structure and Water Environment	ZANG Xiao-miao, ZHANG Yuan, LIN Jia-ning, <i>et al.</i> (3721)
Physiological Characteristics and Nitrogen and Phosphorus Uptake of <i>Myriophyllum aquaticum</i> Under High Ammonium Conditions	LIU Shao-bo, RAN Bin, ZENG Guan-jun, <i>et al.</i> (3731)
Removal of Algal Organic Matter and Control of Disinfection By-products by Powder Activated Carbon	MIAO Yu, ZHAI Hong-yan, YU Shan-shan, <i>et al.</i> (3738)
Preparation and Pb ²⁺ Electrosorption Characteristics of Graphene Hydrogels Electrode	WANG Yao, JI Qing-hua, LI Yong-feng, <i>et al.</i> (3747)
Influence of Current Densities on Mineralization of Indole by BDD Electrode	ZHANG Jia-wei, WANG Ting, ZHENG Tong, <i>et al.</i> (3755)
Mechanism of Photochemical Degradation of MC-LR by Pyrite	ZHOU Wei, FANG Yan-fen, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (3762)
Enhanced Treatment of Printing and Dyeing Wastewater Using H ₂ O ₂ -Biochemical Method	YUE Xiu, TANG Jia-li, YU Guang-ping, <i>et al.</i> (3769)
Effects of Influent C/N Ratios on Denitrifying Phosphorus Removal Performance Based on ABR-MBR Combined Process	WU Peng, CHENG Chao-yang, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (3781)
Start-up of a High Performance Nitrosation Reactor Through Continuous Growth of Aerobic Granular Sludge	GAO Jun-jun, QIAN Fei-yue, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (3787)
Activated Sludge Mineralization and Solutions in the Process of Zero-Valent Iron Autotrophic Denitrification	ZHANG Ning-bo, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (3793)
Analysis of Respirogram Characteristics of Filamentous Bulking Caused by Low Dissolved Oxygen	MA Zhi-bo, LI Zhi-hua, YANG Cheng-jian, <i>et al.</i> (3801)
Aerobic Degradation and Microbial Community Succession of Coking Wastewater with Municipal Sludge	LIU Guo-xin, WU Hai-zhen, SUN Sheng-li, <i>et al.</i> (3807)
Rapid Culture, Microbial Community Structure, and Diversity of High-Efficiency Denitrifying Bacteria	MENG Ting, YANG Hong, <i>et al.</i> (3816)
Abundance of Cell-associated and Cell-free Antibiotic Resistance Genes in Two Wastewater Treatment Systems	ZHANG Yan, CHEN Lü-jun, XIE Hui, <i>et al.</i> (3823)
Effect of Biochar on CH ₄ and N ₂ O Emissions from Lou Soil	ZHOU Feng, XU Chen-yang, WANG Yue-ling, <i>et al.</i> (3831)
Spatial Variability of C-to-N Ratio of Farmland Soil in Jiangxi Province	JIANG Ye-feng, GUO Xi, SUN Kai, <i>et al.</i> (3840)
Influence of Calcium Carbonate and Biochar Addition on Soil Nitrogen Retention in Acidified Vegetable Soil	YU Ying-liang, YANG Lin-zhang, Alfred Oduor Odindo, <i>et al.</i> (3845)
Comparison of Soil Hydraulic Characteristics Under the Conditions of Long-term Land Preparation and Natural Slope in Longtan Catchment of the Loess Hilly Region	 FENG Tian-jiao, WEI Wei, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (3860)
Effects of Organic Carbon Content on the Residue and Migration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Profiles	 FEI Jia-jia, ZHANG Zhi-huan, WAN Tian-tian, <i>et al.</i> (3871)
Major Factors Influencing the Cd Content and Seasonal Dynamics in Different Land Cover Soils in a Typical Acid Rain Region	LIU Xiao-li, ZENG Zhao-xia, TIE Bai-qing, <i>et al.</i> (3882)
Application Potential and Assessment of Metallurgical Contaminated Soil After Remediation in Tongguan of Shaanxi	WANG Jiao, XIAO Ran, LI Rong-hua, <i>et al.</i> (3888)
Effects and Mechanisms of In-situ Cement Solidification/Stabilization on a Pb-, Zn-, and Cd-Contaminated Site at Baiyin, China	LÜ Hao-yang, FEI Yang, WANG Ai-qin, <i>et al.</i> (3897)
Concentrations and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils and Vegetables Influenced by Facility Cultivation	 JIN Xiao-pei, JIA Jin-pu, BI Chun-juan, <i>et al.</i> (3907)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth and Uptake of La and Pb by Maize Grown in La and Pb-Contaminated Soil	CHANG Qing, GUO Wei, PAN Liang, <i>et al.</i> (3915)
Effects of Straw Incorporation on Cadmium Accumulation and Subcellular Distribution in Rice	DUAN Gui-lan, WANG Fang, CEN Kuang, <i>et al.</i> (3927)
Redox Transformation of Arsenic and Antimony in Soils Mediated by <i>Pantoea</i> sp. IMH	 ZHANG Lin, LU Jin-suo (3937)
Adsorption Characteristics of Biochar on Heavy Metals (Pb and Zn) in Soil	WANG Hong, XIA Wen, LU Ping, <i>et al.</i> (3944)
Characteristics of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochars and Their Adsorption Performance and Mechanisms for Cr(VI)	CHEN You-yuan, HUI Hong-xia, LU Shuang, <i>et al.</i> (3953)
External Phosphorus Adsorption and Immobility with the Addition of Ignited Water Purification Sludge	YU Sheng-nan, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (3962)
Preparation of Adsorption Ceramsite Derived from Sludge Biochar	LI Jie, PAN Lan-jia, YU Guang-wei, <i>et al.</i> (3970)
Construction of Graphitic Carbon Nitride-Bismuth Oxyiodide Layered Heterostructures and Their Photocatalytic Antibacterial Performance	 HUANG Jian-hui, LIN Wen-ting, XIE Li-yan, <i>et al.</i> (3979)