

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^{1,2}, 林文婷², 谢丽燕^{1,2,3}, 陈建琴^{1,2,3}

(1. 福建省新型污染物生态毒理效应与控制重点实验室, 莆田 351100; 2. 莆田学院环境与生物工程学院, 莆田 351100; 3. 生态环境及其信息图谱福建省高校重点实验室, 莆田 351100)

摘要: 以脲素作为前驱物, 采用热聚合法制备薄层石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$), 然后在其表面原位合成层状碘氧化铋, 构筑石墨相氮化碳-碘氧化铋层状异质结($g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$)。合成样品的形貌、比表面积、晶体结构、分子结构、光吸收性能及其表面特性分别采用透射电镜、BET 氮吸附、X 射线粉末衍射、红外光谱仪、紫外可见漫反射和 X 射线光电子能谱分析进行表征, 并考察合成的催化剂在可见光照射下光催化杀菌性能, 研究中通过牺牲剂捕获的方法进一步揭示合成的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ 在杀菌过程中的机制。结果表明, 合成的样品具有层状异质结结构, 其比表面积为 $63 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 合成样品光吸收边可以达到 600 nm 。光催化活性测试表明 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ 能够在 4 h 内将细菌杀死, 其杀菌效果明显高于纯的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 BiOI , 其在光催化灭菌过程中主要的活性物种是光生空穴。

关键词: 石墨相氮化碳; 异质结; 碘氧化铋; 光催化; 灭菌

中图分类号: X13 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)09-3979-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201702014

Construction of Graphitic Carbon Nitride-Bismuth Oxyiodide Layered Heterostructures and Their Photocatalytic Antibacterial Performance

HUANG Jian-hui^{1,2}, LIN Wen-ting², XIE Li-yan^{1,2,3}, CHEN Jian-qin^{1,2,3}

(1. Fujian Provincial Key Laboratory of Ecology-Toxicological Effects & Control for Emerging Contaminants, Putian 351100, China; 2. College of Environmental & Biological Engineering, Putian University, Putian 351100, China; 3. Key Laboratory of Ecological Environment and Information Atlas, Fujian Provincial University, Putian 351100, China)

Abstract: The thin layered graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) was prepared by the thermal polymerization process with urea as the precursor. The layered heterostructure of graphitic carbon nitride-bismuth oxyiodide ($g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$) was constructed by the in-situ synthesization of bismuth oxyiodide (BiOI) on the surface of the thin layered $g\text{-C}_3\text{N}_4$. The morphology, specific surface area, crystal structure, molecular structure, light absorption properties, and surface properties were characterized by TEM, BET, XRD, FT-IR, UV-Vis DRS, and XPS, respectively. The disinfection performance of the synthesized catalysts under visible light irradiation was investigated. The antibacterial mechanism of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ in the photocatalytic process was further revealed by the capture of sacrificial agents. The results indicate that the prepared sample has a layered heterojunction structure with a specific surface area of $63 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and its light absorption side can obtain 600 nm . The results of the photocatalytic activity test indicate that $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ can kill bacteria within 4 h, which is significantly higher than that of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and BiOI . The main active species of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ in the photocatalytic process can be attributed to the photogenerated holes.

Key words: carbon nitride; heterostructures; bismuth iodide; photocatalysis; antibacterial

饮用水安全是影响国家安全、社会稳定和人民身体健康的重大问题。根据世卫组织的报告, 由于未进行有效的饮用水消毒处理, 全球每年有数百万人死于水体携带病原体所造成的相关疾病^[1]。传统的氯消毒法, 在水处理中得到广泛应用, 成为 20 世纪保护人类健康的重要技术进步之一^[2]。但随着社会的发展, 传统的消毒方式面临新的挑战: 氯化消毒易生成一些致癌、致畸、致突变物质, 严重威胁着人类的健康。因此, 亟待发展杀菌消毒效果好、无副产物、能耗低、设备简单、持久性强的新型杀菌消毒技术, 以满足经济社会可持续发展的迫切需求。

光催化杀菌是一种高效、经济、安全、环保的技术, 可以在常温常压下有效地灭活水中的病原细菌、原生动物和病毒, 因此在饮用水、回用水等的消毒处理领域显示出了远大的前景^[3]。传统的光催化杀菌技术主要采用 TiO_2 光催化剂, 然而由于 TiO_2 本身固有的理化性质限制, 其在应用过程中还存在太阳光利用率低、量子效率低等问题, 为此人们采用了各

收稿日期: 2017-02-05; 修订日期: 2017-04-11

基金项目: 福建省自然科学基金项目(2015J01057, 2016J05042); 莆田市科技局项目(2014S03(2), 2016S1001)

作者简介: 黄建辉(1977~), 男, 教授, 主要研究方向为环境光催化, E-mail: owenhuang95@163.com

种方法对其进行改性,如各种非金属元素掺杂^[4,5]、贵金属元素负载^[6~8]和客体半导体复合^[9~11]等,但迄今仍没有开发出一种兼具高效、宽光谱响应、经济的光催化灭菌材料,因此亟待开发出新的更高效实用的光催化灭菌材料。

近年来,石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)作为一种新型聚合物半导体材料受到了广泛关注。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的禁带宽度是 2.7 eV,可以吸收波长 $<460\text{ nm}$ 的光。又由于其结构中存在氮碳间的强共价键,使得 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的性质极其稳定^[12],这些特点使得 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在光催化领域有着广泛的应用前景,本课题组在前期研究中也证实了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有较好的光催化灭菌性能^[13]。然而 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 自身只能吸收小部分的可见光,作为有机聚合物本身较高的激子束缚能,光生载流子分离效率低等特点使得 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性并不高^[14],为了提高其性能,科研工作者们采用了多种方法提高其催化性能,如形貌改进^[15,16]、负载客体半导体^[17~19]、重金属负载^[20,21]等手段提高其光催化性能。在各种研究中利用 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的层状特性,在其表面负载层状半导体^[22,23],并发现合成的催化剂光催化活性将大大提高,然而目前尚无关于这类催化剂光催化的灭菌性能的报道。本研究采用热聚合法 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,并在其表面上负载 BiOI,构筑 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ 层状异质结复合催化剂,并研究其光催化灭菌性能和机制。

1 材料与方法

1.1 仪器与药品

氙灯 (PLS-SXE300, 北京泊菲莱科技有限公司);马弗炉 (KSL-1200X, 合肥科晶材料技术有限公司);恒温培养振荡器 (ZHWHY-221B, 上海智城分析仪器制造有限公司);电热恒温培养箱 (DH4000 A, 天津市泰斯特仪器有限公司);台式高速冷冻离心机 (Neofuge 23R, 上海力申科学仪器有限公司);电热恒温鼓风干燥箱 (DHG-9246A, 上海精宏实验设备有限公司)。

脲素、无水乙醇、五水合硝酸铋、碘化钾、醋酸,均为 AR 级,购自国药集团化学试剂有限公司;营养琼脂、营养肉汤为 BR 级,购自英国 Lancashire。

1.2 催化剂制备

1.2.1 体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的制备

称取 5.0 g 三聚氰胺置于坩埚中,在 550°C 下煅烧 4 h,升温速率为 $2.3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,煅烧完毕后自然降至室温,得到体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片 ($\text{B-}g\text{-C}_3\text{N}_4$)。

1.2.2 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的制备

称取 10.0 g 的脲素放到 35 mL 坩埚中,在 550°C 下煅烧 4 h,升温速率为 $4^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。煅烧完毕后自然降至室温,得到薄层 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片 ($\text{SL-}g\text{-C}_3\text{N}_4$)。

1.2.3 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ 催化剂的制备

取 2 g $\text{SL-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 置于 KI 溶液中,超声 30 min,使之充分分散均匀(记为溶液 A);称取 0.795 g 五水合硝酸铋溶于体积分数为 10% 的醋酸溶液中(记为溶液 B);将溶液 B 逐滴滴入溶液 A 中,并进行强力搅拌 4 h,后静置 1 h,然后离心、水洗数次后,进行醇洗 2 次,将所得的沉淀物在 60°C 下烘干,所得的样品即为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 BiOI 复合材料 ($g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$)。

1.3 催化剂表征

采用荷兰 Tecnai 20 FEG 型 TEM 观测材料的形貌、大小和粒径分布等,将样品置于乙醇中,超声分散均匀后,将其滴在多孔铜网碳膜表面,干燥后于电镜内观察。在 Micromeritics 公司的 ASAP 2020 型全自动物理化学吸附仪上进行吸附剂表面积测定,样品先于 160°C 下抽气预处理 6 h,再于液氮温度 (77 K) 下进行测定,测定方法为静态法,依据吸附等温线,采用多点 BET 法计算比表面积。在 ESCALAB 250 型光电子能谱仪上进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 实验,其中真空度为 $3.0\times 10^{-8}\text{ Pa}$,采用 $\text{Al K}\alpha$ X-ray (1486.6 eV)。

1.4 灭菌性能测试

将 K12 品系大肠杆菌放入已备好装有营养肉汤的锥形瓶中,在 37°C 的条件下振荡培养 16 h。培养完成后,在无菌条件下用生理盐水洗净去除营养液,再稀释到原来浓度。然后在无菌条件下,吸取 8 mL 注入已消毒灭菌过含有 72 mL 生理盐水的反应器中,置于氙灯催化装置中,搅拌 10 ~ 20 min,使大肠杆菌菌体均匀分散在生理盐水中。

准确称取 0.1 g 催化剂,放入上述烧杯中,搅拌 10 ~ 20 min,在暗反应条件下反应 1 h 后,开启氙灯,进行光照,每间隔 1 h 取 0.1 mL 混合液稀释 10^6 、 10^7 倍后,吸取 0.1 mL 稀释液均匀涂抹于培养皿上。实验结束后,将培养皿放入 37°C 的恒温培养箱中培养 16 h,然后统计大肠杆菌菌落数,记录数据。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

对合成的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ 的形貌用透射电镜表征,结果如图 1 所示。图 1(a)为纯的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄层纳

米片表面, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 显示出了明显的褶皱形貌, 分析其原因是在 TEM 测试过程中高能电子与纳米片的相互作用造成^[24,25]. 图 1(b) 为 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$, 形貌显示其为一种层状复合材料, 其基底为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄层纳米片, 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄层纳米片中也显示出了褶皱形貌保持了原有 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 特性. 同时在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面有黑色晶粒, 通过对该负载颗粒的高分辨透射电镜分析[图 1(b)], 可以清楚地看到负载在纳米片上颗粒的晶格条纹, 晶格条纹间距为 0.28 nm, 对应为 BiOI 的(110) 晶面, 证明了 BiOI 成功地负载在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片表面. 图 1(c) 为合成材料的 EDS 分析, 从中可见, 合成的材料上存在 C、N、Bi、O、I 等元素, 且 Bi: O: I 的原子数比为 1: 0.94: 0.89 接近 1: 1: 1, 进一步佐证了合成的材料是 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ 复合纳米片.

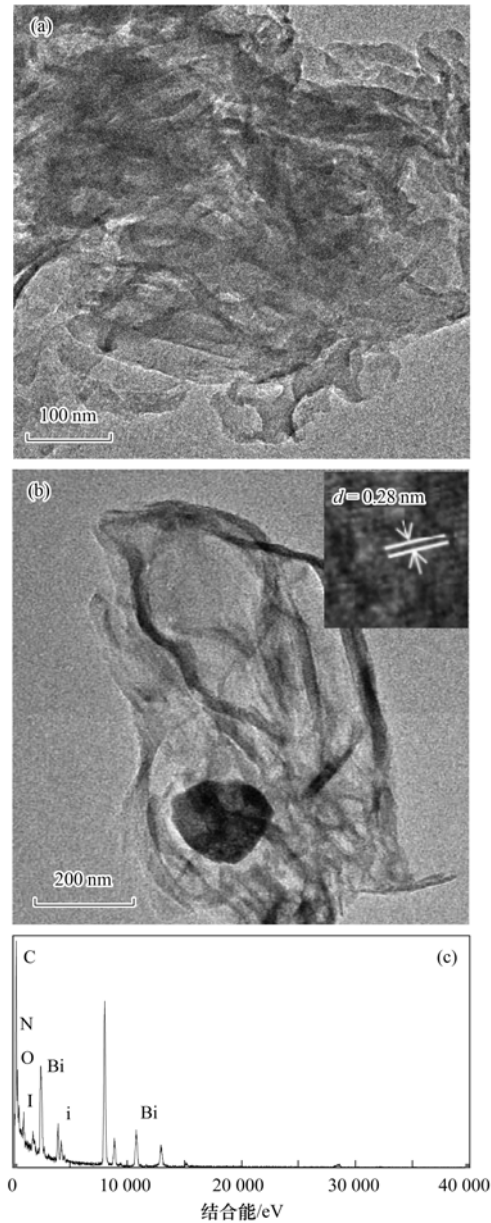
图 2 中给出了 3 种不同催化剂的 BET 氮吸附脱附等温线, 可以看出 SL- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ 两种催化剂的吸附脱附等温线可归类于典型的 IV 型等温线的滞后回环, 表明两种样品均具有介孔结构. 由表 1 中可知, SL- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积可以达到 $99\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 远大于体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积 $15\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; 因此在与表面相关的催化反应过程中 SL- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 能够提供更多的表面活性位, 有助于其提高催化性能, 同时也有助于 BiOI 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 原位合成; SL- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 孔容 ($0.52\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) 也远大于体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的孔容 ($0.06\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), 说明多个薄层薄片堆积形成的孔容远大于体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$. 表 1 还显示 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ 的比表面积只有 $63\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔容为 $0.36\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. 究其原因可能是 BiOI 比重较大, 比表面积相对小, 负载在 SL- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面时使其比表面积下降, 这也从另一个角度说明 BiOI 负载在了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面.

表 1 不同催化剂的比表面积

Table 1 Specific surface area of different catalysts		
催化剂	比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	孔容/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
B- $g\text{-C}_3\text{N}_4$	15	0.06
SL- $g\text{-C}_3\text{N}_4$	99	0.52
BiOI	3.8	0.01
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$	63	0.36

2.2 结构分析

X 射线粉末衍射用来确定合成样品的晶体结构, 结果如图 3 所示. 由图 3(a) 和 3(b) 可见, 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 图谱里出现了两个峰, 一个在 $2\theta =$



(a) SL- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ TEM 图, (b) $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ TEM 图, (c) $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ 能谱图

图 1 透射电镜和能谱分析

Fig. 1 TEM images and energy dispersive spectrum

13. 10° 左右出现一个强的衍射峰, 此衍射峰对应于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的(100) 晶面, 因平面结构内堆垛单元而形成; 另一个较弱的衍射峰出现在 $2\theta = 27.3^\circ$ 左右, 对应于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的(002) 晶面, 因芳香环的堆垛所引起的^[26], 同时可见 SL- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的衍射峰强度远小于体相 B- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的强度, 说明以脲素为前驱物得到的产品结晶程度低于体相氮化碳, 这与脲素分子中的氧原子在高温下的氧化和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 被剥离成薄层有关. 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ 的谱图里, 仍可以看见一系列 BiOI 的衍射峰, (JCPDS-ICDD; 编号 10-0445, $a =$

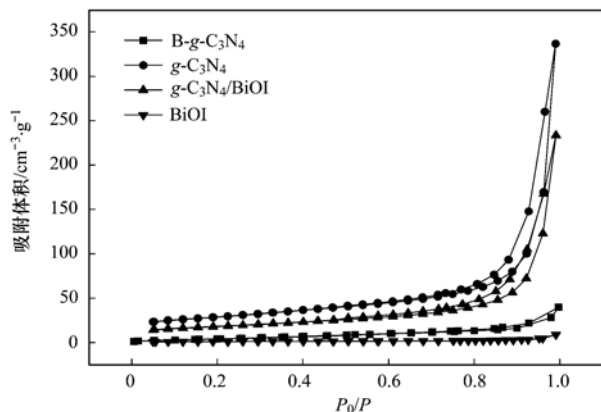


图2 不同催化剂的 BET 氮吸附等温线

Fig. 2 BET nitrogen adsorption isotherms of different catalysts

0.399 4 nm, $c = 0.9149$ nm), 同时在 27.3° 附近存在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (002) 的衍射峰证明了同时存在 BiOI 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

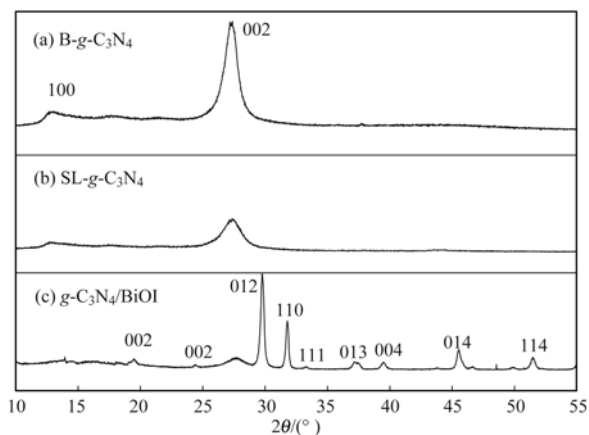


图3 合成样品的 X 射线粉末衍射

Fig. 3 XRD patterns of the prepared samples

2.3 光吸收性能分析

从图 4 可知, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 能吸收可见光, 其中合成的 SL- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相对于体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 出现蓝移, 说明了在 SL- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中也存在一定的纳米尺寸效应. 而 BiOI 的可见光吸收能力明显更强, 能吸收波长小于 620 nm 的光, 当 BiOI 通过与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合, 显然极大地提高了催化剂的可见光吸收能力, 光吸收边也可以达到 600 nm.

2.4 表面分析

XPS 常用于测试材料的表面化学组成和电子状态. 图 5 为合成的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ 的 XPS 图. 从图 5 (a) 中可见, 合成的材料主要由 C、N、Bi、O、I 元素组成, 没有在合成中带入其他元素. $\text{Bi}4f$ 、 $\text{O}1s$ 、 $\text{I}3d$ 、 $\text{C}1s$ 、 $\text{N}1s$ 的高分辨 XPS 谱图如图 5 (b) ~ 5 (f) 所示. 其中图 5 (b) 显示, Bi 元素主要有 $\text{Bi}4f_{7/2}$ 和 $\text{Bi}4f_{5/2}$ 的两个结合能峰分别在 158.1 eV 和 164.1 eV, 说明 Bi

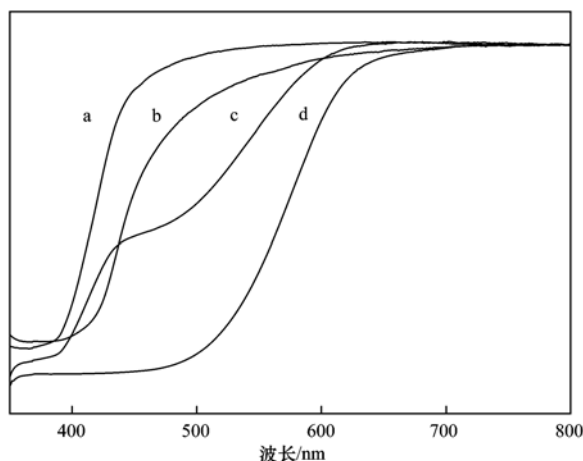
a. SL- $g\text{-C}_3\text{N}_4$, b. B- $g\text{-C}_3\text{N}_4$, c. SL- $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$, d. BiOI

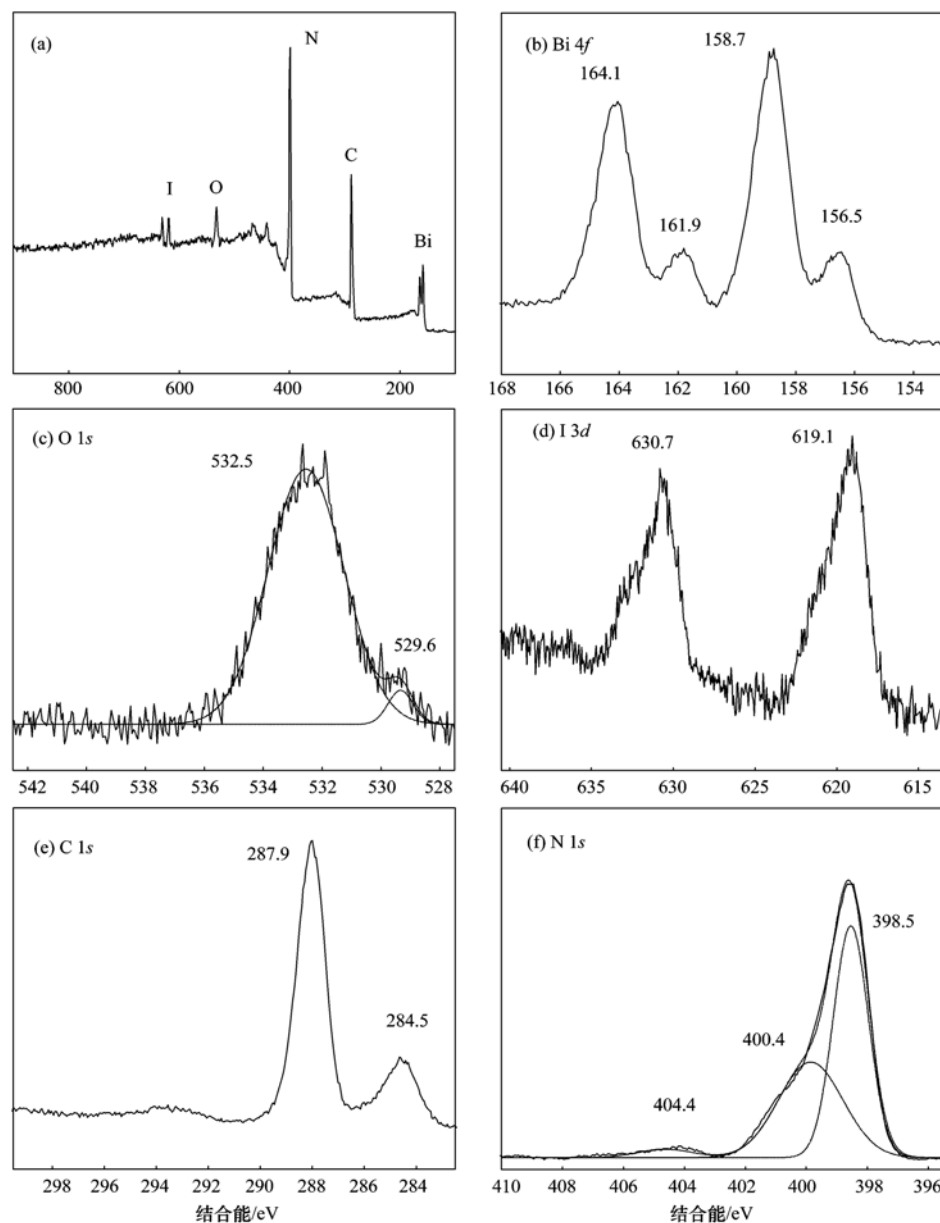
图4 合成样品的紫外光漫反射

Fig. 4 UV-vis DRS spectrum of the prepared samples

主要是以 +3 价态形式存在, 但是在 156.5 eV 和 161.9 eV 处还有两个小峰说明部分 Bi 在复合过程中被部分还原成更低的 ($+3-x$) 价态, 也说明了 BiOI 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在构筑异质结过程中发生了作用, 实现了二维 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄片和卤氧化铋层状材料的化学结合. 图 5 (c) 为 $\text{O}1s$ 的高分辨谱图, 其可以拟合为 532.5 eV 和 529.6 eV 两个峰, 其中 529.6 eV 处的氧峰对应的是样品中 Bi-O 结合能, 532.5 eV 对应的是表面吸附的羟基或水分子中的氧. 图 5 (d) 中, 在 630.7 eV 和 619.1 eV 分别属于 $\text{I}3d_{5/2}$ 和 $\text{I}3d_{3/2}$ 的单价氧化态的碘峰. 图 5 (e) 中, $\text{C}1s$ 区域中在 284.5 eV 处的 C 峰对应于 CN 中特殊的 sp^2 C—C 键, 在 287.9 eV 处的 C 峰可以是 CN 中 $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ 环状 sp^2 杂化 C 峰, 说明合成材料中的 C 主要是以 C_3N_4 的聚合态形式存在. 图 5 (f) 中, $\text{N}1s$ 的峰非常不对称, 可以拟合成 398.5 eV 和 400.4 eV 两个主要峰和 404.4 eV 处的小峰, 其中最高的 398.5 eV 峰可归属于芳香环中存在的 $\text{C}=\text{N}-\text{C}$ sp^2 杂化后 N 的结合能, 400.4 eV 的峰可归属于 $\text{N}-(\text{C})_3$ 集团处的 N 的结合能, 404.4 eV 峰可归属于氮碳杂环的荷电效应^[27].

2.5 FT-IR 分析

由图 6 可以看出, 峰值 1 252、1 327、1 420、1 572 和 1 640 cm^{-1} 为 CN 吸收峰, 在 810 cm^{-1} 处出现对应于三嗪振动模式的吸收峰, 在 3 000 ~ 3 500 cm^{-1} 之间的吸收带对应于表面吸附的 H_2O 分子或者残留的氨基基团. 图 6 中还可见, 在负载 BiOI 前后 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 没有发生明显移动, 这与文献 [28] 的报道一致.

图 5 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ XPS 谱图Fig. 5 XPS spectra of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$

3 光催化活性测试

以光催化杀死常见的大肠杆菌 K12 为对象评价合成催化剂的光催化灭菌活性,图 7 为不同反应条件下的灭菌效率. 当仅添加 SL- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 而没有光照时,细菌可以被杀死,但是效率低,7 h 后仍然有 50% 左右的大肠杆菌 K12 存活. 当在光照条件下添加 BiOI 或 SL- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 做催化剂时,细菌存活率明显下降,经过 7 h 光催化反应后,水中的大肠杆菌基本被 100% 杀死,说明 BiOI 和 SL- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 本身就有较优良的光催化灭菌活性. 而以 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ 为催化剂时,光催化灭菌活性显著提高,在 4 h 左右即可将细菌杀死,其催化性能显著高于其他光催化剂.

剂并光照条件下,可以看到大肠杆菌 K12 的存活率随着反应时间推进明显降低,说明这些材料都具有光催化灭菌活性,但不同的材料的催化活性又有显著的差别. 对于体相 B- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂并进行光照时,细菌可以被杀死,但是效率低,7 h 后仍然有 50% 左右的大肠杆菌 K12 存活. 当在光照条件下添加 BiOI 或 SL- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 做催化剂时,细菌存活率明显下降,经过 7 h 光催化反应后,水中的大肠杆菌基本被 100% 杀死,说明 BiOI 和 SL- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 本身就有较优良的光催化灭菌活性. 而以 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ 为催化剂时,光催化灭菌活性显著提高,在 4 h 左右即可将细菌杀死,其催化性能显著高于其他光催化剂.

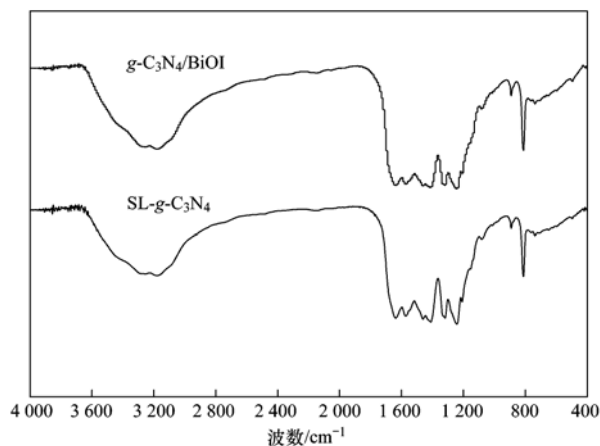


图6 合成样品的傅立叶红外分析

Fig. 6 FT-IR spectra of the prepared samples

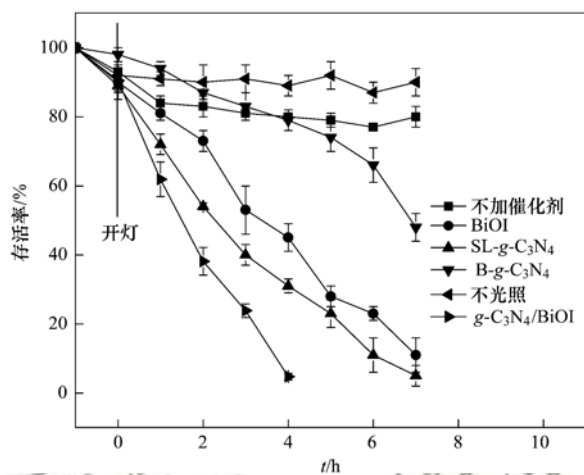
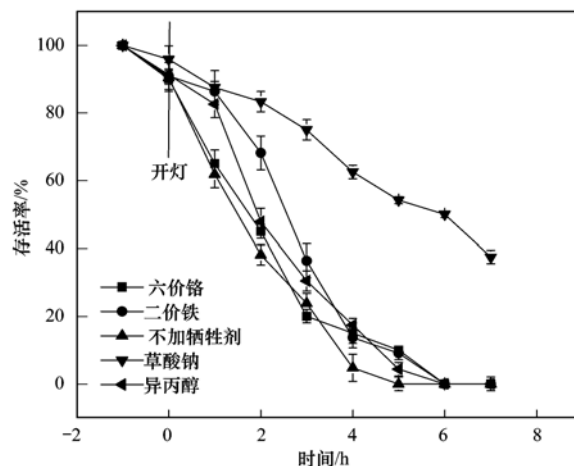


图7 不同催化剂灭菌效果对比

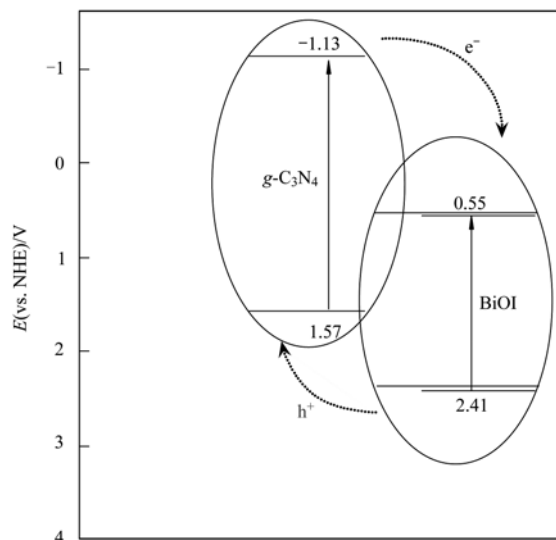
Fig. 7 Comparison of the antibacterial effect of different catalysts

为了深入探讨 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ 复合催化剂的灭菌机制,研究中借鉴已有的方法,将草酸钠 ($0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)、 $\text{Cr}(\text{VI})$ ($0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)、异丙醇 ($0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 $\text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA}$ ($0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别添加到不同批次的以 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ 为催化剂的光催化反应体系中,用于分别捕获 h^+ 、 e^- 、 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 , 以确定反应过程中的主要的活性物种^[29]. 每种捕获剂的使用浓度与已有报道的浓度一致,以确保它们最大的捕获效果,且对细菌没有毒性. 结果如图8所示,在捕获剂异丙醇、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 的存在下,光催化灭菌效果几乎相同. 这些结果表明,在以 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ 为催化剂的体系中, $\cdot\text{OH}$ 、 e^- 和 H_2O_2 , 并不是灭菌的主要物种. 然而,当草酸钠用于消耗 h^+ , 只有 50% 左右的细菌在可见光照 7 h 后被灭活,灭菌效率显著降低. 这表明,该催化剂在细菌灭活中是 h^+ 的氧化途径占主导作用,这和前期研究的纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化灭菌的活性物种一致^[13], 这说明

了在复合了 BiOI 以后 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化杀菌的活性物种没有发生变化,可能是新的材料在光催化过程中产生了更多的具有杀菌活性的光生空穴.

图8 不同牺牲剂下 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ 的灭菌活性Fig. 8 Antibacterial effect of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ in the presence of different sacrificial agents

基于前面的讨论分析,本研究提出 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ 通光催化杀菌的机制模型(如图9), $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ 在能带结构上, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的能带位置较高, BiOI 的能带位置较低^[30], 两者复合易得到 Z 型异质结构, 这种结构有利于光生电子和空穴的分离, 提高光催化过程的量子效率; 同时由于 BiOI 的价带 (2.41 eV) 低于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的价带 (-1.13 eV), 在光催化过程中, BiOI 表面的光生空穴容易迁移到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 价带, 使得 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的空穴增多, 而 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面的空穴具有较高的灭菌性能, 从而大大提高催化剂的整体光催化菌性能.

图9 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ 的机制模型Fig. 9 Mechanism model diagram of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$

4 结论

(1)以脲素为原料利用热聚合法 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄片,并在其表面上负载 BiOI,制得 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ 层状异质结构的复合催化剂。

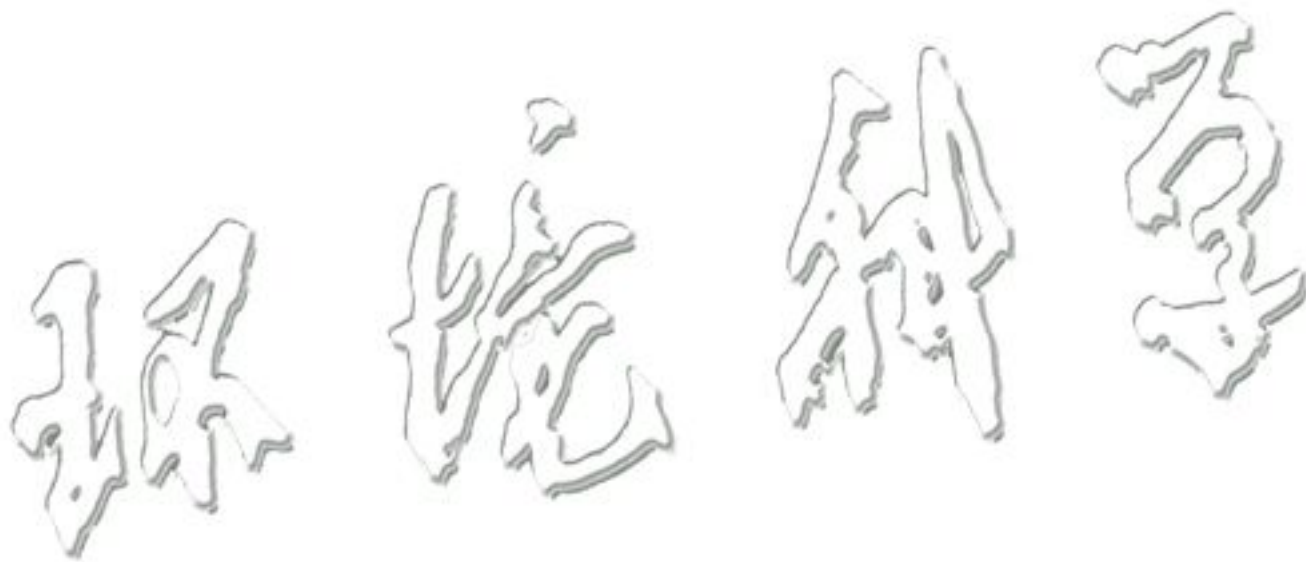
(2)制得 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ 层状异质结构的复合催化剂,显著高于纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 BiOI,4 h 左右即可将细菌杀死。

(3)光催化杀菌机制研究表明, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ 在灭菌过程中起主要作用的是光生空穴。

参考文献:

- [1] Montgomery M A, Elimelech M. Water and sanitation in developing countries: including health in the equation [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(1): 17-24.
- [2] 庞宇辰, 席劲璞, 胡洪营, 等. 再生水紫外线-氯联合消毒工艺特性研究[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(6): 1429-1434.
Pang Y C, Xi J Y, Hu H Y, *et al.* Evaluation of sequential use of UV irradiation and chlorination to disinfect reclaimed water [J]. China Environmental Science, 2014, **34**(6): 1429-1434.
- [3] 毕芊芊. 光催化氧化去除饮用水中铜绿假单胞菌的效能与机理[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2015.
Bi Q Q. The efficacy and mechanism of photocatalytic oxidation on *Pseudomonas aeruginosa* in drinking water[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2015.
- [4] Yu J C, Ho W, Yu J G, *et al.* Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(4): 1175-1179.
- [5] Wong M S, Chen C W, Hsieh C C, *et al.* Antibacterial property of Ag nanoparticle-impregnated N-doped titania films under visible light[J]. Scientific Reports, 2015, **5**: 11978.
- [6] Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado M I, *et al.* Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends [J]. Catalysis Today, 2009, **147**(1): 1-59.
- [7] Venieri D, Fraggadaki A, Kostadima M, *et al.* Solar light and metal-doped TiO_2 to eliminate water-transmitted bacterial pathogens: photocatalyst characterization and disinfection performance[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, **154-155**: 93-101.
- [8] 祝淑颖, 梁诗景, 谢丽燕, 等. TiO_2 晶相和晶面对 Au/TiO_2 等离子体光催化性能的影响[A]. 见: 中国化学学会, 中国可再生能源学会(编). 第十三届全国太阳能光化学与光催化学术会议论文集[C]. 武汉: 中国化学学会, 中国可再生能源学会, 2012. 249.
- [9] Xue B, Sun T, Wu J K, *et al.* AgI/ TiO_2 nanocomposites: ultrasound-assisted preparation, visible-light induced photocatalytic degradation of methyl orange and antibacterial activity[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2015, **22**: 1-6.
- [10] Lan Y Q, Hu C, Hu X X, *et al.* Efficient destruction of pathogenic bacteria with AgBr/ TiO_2 under visible light irradiation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, **73**(3-4): 354-360.
- [11] 刘平, 周廷云, 林华香, 等. $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 复合光催化剂的耦合效应[J]. 物理化学学报, 2001, **17**(3): 265-269.
Liu P, Zhou T Y, Lin H X, *et al.* Coupling effect for $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ compound semiconductor photocatalyst[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2001, **17**(3): 265-269.
- [12] 高军. 微纳结构 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备与性能研究[D]. 南京: 南京大学, 2012.
Gao J. Research on synthesis of micro-nano structured $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and their properties[D]. Nanjing: Nanjing University, 2012.
- [13] Huang J H, Ho W, Wang X C. Metal-free disinfection effects induced by graphitic carbon nitride polymers under visible light illumination[J]. Chemical Communications, 2014, **50**(33): 4338-4340.
- [14] Zhang X D, Xie X, Wang H, *et al.* Enhanced photoresponsive ultrathin graphitic-phase C_3N_4 nanosheets for bioimaging [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, **135**(1): 18-21.
- [15] Huang J H, Antonietti M, Liu J. Bio-inspired carbon nitride mesoporous spheres for artificial photosynthesis: photocatalytic cofactor regeneration for sustainable enzymatic synthesis [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, **2**(21): 7686-7693.
- [16] Liu J, Huang J H, Zhou H, *et al.* Uniform graphitic carbon nitride nanorod for efficient photocatalytic hydrogen evolution and sustained photoenzymatic catalysis[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, **6**(11): 8434-8440.
- [17] Yu J G, Wang S H, Low J, *et al.* Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, **15**(39): 16883-16890.
- [18] Chen S F, Hu Y F, Meng S G, *et al.* Study on the separation mechanisms of photogenerated electrons and holes for composite photocatalysts $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3$ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, **150-151**: 564-573.
- [19] Yan T, Yan Q, Wang X D, *et al.* Facile fabrication of heterostructured $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ microspheres with highly efficient activity under visible light irradiation [J]. Dalton Transactions, 2015, **44**(4): 1601-1611.
- [20] Yang Y X, Guo Y N, Liu F Y, *et al.* Preparation and enhanced visible-light photocatalytic activity of silver deposited graphitic carbon nitride plasmonic photocatalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, **142-143**: 828-837.
- [21] Xue J J, Ma S S, Zhou Y M, *et al.* Facile photochemical synthesis of Au/Pt/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with plasmon-enhanced photocatalytic activity for antibiotic degradation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, **7**(18): 9630-9637.
- [22] Hou Y D, Laursen A B, Zhang J S, *et al.* Layered nanojunctions for hydrogen- evolution catalysis [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, **52**(13): 3621-3625.
- [23] Di J, Xia J X, Yin S, *et al.* Preparation of sphere-like $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ photocatalysts via a reactable ionic liquid for visible-light-driven photocatalytic degradation of pollutants [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, **2**(15): 5340-5351.
- [24] Cui Y J, Ding Z X, Fu X Z, *et al.* Construction of conjugated carbon nitride nanoarchitectures in solution at low temperatures for photoredox catalysis [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, **51**(47): 11814-11818.

- [25] Kawaguchi M, Nozaki K. Synthesis, structure, and characteristics of the new host material $[(C_3N_3)_2(NH)_3]_n$ [J]. Chemistry of Materials, 1995, **7**(2): 257-264.
- [26] Dong F, Liu H T, Ho W K, *et al.* $(NH_4)_2CO_3$ mediated hydrothermal synthesis of N-doped $(BiO)_2CO_3$ hollow nanoplates microspheres as high-performance and durable visible light photocatalyst for air cleaning[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **214**: 198-207.
- [27] Zhang J S, Zhang M W, Zhang G G, *et al.* Synthesis of carbon nitride semiconductors in sulfur flux for water photoredox catalysis [J]. ACS Catalysis, 2012, **2**(6): 940-948.
- [28] Jiang D L, Chen L L, Zhu J J, *et al.* Novel p-n heterojunction photocatalyst constructed by porous graphite-like C_3N_4 and nanostructured BiOI: facile synthesis and enhanced photocatalytic activity [J]. Dalton Transactions, 2013, **42**(44): 15726-15734.
- [29] Wang W J, Yu Y, An T C, *et al.* Visible-light-driven photocatalytic inactivation of *E. coli* K-12 by bismuth vanadate nanotubes: bactericidal performance and mechanism [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(8): 4599-4606.
- [30] Li J, Yu Y, Zhang L Z. Bismuth oxyhalide nanomaterials: layered structures meet photocatalysis [J]. Nanoscale, 2014, **6**(15): 8473-8488.



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 Bankside 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 (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> (3451)
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)