

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第10期

Vol.38 No.10

**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

中国城市热岛时空特征及其影响因子的分析 ..... 曹畅, 李旭辉, 张弥, 刘寿东, 徐家平 (3987)  
卫星遥感在 NO<sub>x</sub> 总量控制中的应用 ..... 武卫玲, 薛文博, 王燕丽, 雷宇 (3998)  
京津冀城市群空气污染的模式总结与治理效果评估 ..... 王振波, 梁龙武, 林雄斌, 刘海猛 (4005)  
南京北郊冬春季气溶胶数浓度变化特征分析 ..... 吴丹, 张璠, 刘刚, 吴明, 夏俊荣, 盖鑫磊, 李凤英, 杨孟 (4015)  
冬季临安大气本底站气溶胶来源解析及其粒径分布特征 ..... 施双双, 王红磊, 朱彬, 林旭, 郭婷, 沙丹丹, 蒋琳, 张玉欣, 师远哲 (4024)  
成都市大气颗粒物粒径分布及水溶性离子组成的季节变化特征 ..... 陶月乐, 李亲凯, 张俊, 李斯奇, 李晓东 (4034)  
泉州市大气 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子季节变化特征及来源解析 ..... 张云峰, 于瑞莲, 胡恭任, 孙境蔚, 张棕巍, 许文质 (4044)  
2011~2012 年北京大气 PM<sub>2.5</sub> 中重金属的污染特征与来源分析 ..... 周雪明, 郑乃嘉, 李英红, 段菁春, 谭吉华, 张元勋, 贺克斌, 马永亮 (4054)  
厦门海沧区 PM<sub>2.5</sub> 中金属元素污染评价及来源分析 ..... 赵莉斯, 于瑞莲, 徐玲珍, 胡恭任, 吴鑫, 陈衍婷 (4061)  
道路扬尘 PM<sub>2.5</sub> 中金属元素污染特征及健康风险评价 ..... 张静, 张衍杰, 方小珍, 李风华, 吴琳, 毛洪钧 (4071)  
福建九仙山大气 PM<sub>10</sub> 及部分化学组成的季节变化 ..... 魏雅, 林长城, 胡清华, 吴水平 (4077)  
北京城区冬季空气污染时期 C2~C6 碳氢化合物含量特征 ..... 李月, 魏巍, 杨干, 陈东升, 程水源, 韩力慧 (4084)  
2016 年北京市春节大气颗粒物污染特征激光雷达监测分析 ..... 石琳琳, 李令军, 李倩, 姜磊, 周一鸣, 李云婷, 刘保献, 张大伟 (4092)  
廊坊市夏季臭氧体积分数影响因素及生成敏感性 ..... 李磊, 赵玉梅, 王旭光, 刘炜, 佟洁, 宋丽芸, 李怀瑞, 王清川 (4100)  
人类活动对漓江地表水体水-岩作用的影响 ..... 李磊, 赵玉梅, 王旭光, 刘炜, 佟洁, 宋丽芸, 李怀瑞, 王清川 (4108)  
岩溶区水库冬季溶解有机质组成特征及来源:以桂林五里峡水库为例 ..... 卢晓漩, 彭文杰, 李强, 房君佳, 靳振江, 宋昂, 黄炳惠, 于爽 (4120)  
岩溶关键带微量元素运移的时空变化:以豫西鸡冠洞为例 ..... 梁沙, 杨琰, 张娜, 孙喆, 张萍, 田宁, 凌新有, 任小敏 (4130)  
龟石水库夏季富营养化状况与蓝藻水华暴发特征 ..... 苟婷, 马千里, 王振兴, 王丽, 姚玲爱, 许振成, 赵学敏, 梁荣昌, 蓝郁 (4141)  
阿哈水库叶绿素 a 时空分布特征及其与藻类、环境因子的关系 ..... 罗宜富, 李磊, 李秋华, 焦树林, 李红梅, 陈峰峰 (4151)  
天目湖沙河水库浮游植物群落结构的时空异质性 ..... 孙祥, 朱广伟, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽, 史浩辰, 杭心语, 徐涤非 (4160)  
程海沉积物重金属时空变化及人为污染与潜在生态风险 ..... 于真真, 刘恩峰, 张恩楼, 林琪, 沈吉, 王荣, 李艳玲 (4169)  
自然降雨条件下红壤坡地磷素随径流垂向分层输出特征 ..... 左继超, 郑海金, 奚同行, 王凌云, 聂小飞, 刘昭 (4178)  
邻苯二甲酸酯在三峡库区消落带非淹水期土壤中污染特征及健康风险 ..... 杨婷, 何明靖, 杨志豪, 魏世强 (4187)  
滦河干流水体多环芳烃与有机氯农药季节性分布、组成及源解析 ..... 王乙震, 张世禄, 孔凡青, 袁媛 (4194)  
潍坊滨海经济技术开发区饮用水中有机磷酸酯的水平及人体暴露风险评估 ..... 董政, 马玉龙, 李珺琪, 袁浩东, 金军, 王英 (4212)  
道路灰尘中有机磷阻燃剂污染特征及人体暴露 ..... 李静, 王俊霞, 许婉婷, 尚荣双, 顾海东, 温耀进, 张丽君 (4220)  
居民经手口途径摄入含 PAHs 颗粒物的致癌风险评价 ..... 佟瑞鹏, 杨校毅, 张磊, 程蒙召 (4228)  
基于空间自相关的地下水脆弱性时空演变 ..... 刘宇, 兰双双, 张永祥, 李芳春, 侯树楷 (4236)  
Ag-AgI/CN/MA 复合物的制备及其可见光催化性能 ..... 张塞, 张丽丽, 胡春 (4245)  
凤眼莲对富营养化水体中氨氮化和反硝化微生物的影响 ..... 李洁, 蒋丽娟, 王晓琳, 肖琳 (4253)  
利用含 Cu(II) 废水强化微生物燃料电池处理含 Cr(VI) 废水 ..... 熊晓敏, 吴夏芈, 贾红华, 雍晓雨, 周俊, 韦萍 (4262)  
生态高负荷土地快速渗滤系统处理猪场废水的效能及微生态 ..... 宿程远, 刘凡凡, 钟余, 黄智, 郑鹏, 农志文, 卢宇翔 (4271)  
细菌对城市污水中小球藻生长和油脂积累的影响 ..... 涂仁杰, 金文标, 韩松芳, 陈洪一 (4279)  
污水处理厂消毒技术对抗生素抗性菌的强化去除 ..... 刘亚兰, 马岑鑫, 丁河舟, 邱勇, 李冰, 王硕, 李激 (4286)  
AnMBR-A-MBR 和 A<sup>2</sup>-MBR 工艺处理焦化废水效果与急性毒性物质特征对比 ..... 朱佳迪, 李菲菲, 陈吕军 (4293)  
基于实时控制技术的 CANON 工艺稳定性运行 ..... 孙延芳, 韩晓宇, 张树军, 李星, 曹相生 (4302)  
新型硫铁复合填料强化再生水深度脱氮除磷 ..... 周彦卿, 郝瑞霞, 刘思远, 王丽莎 (4309)  
连续流亚硝化中试反应器的启动及其能力提升 ..... 朱强, 刘凯, 董石语, 顾澄伟, 王凡, 李祥, 黄勇 (4316)  
基于不同接种污泥复合型厌氧氨氧化反应器的快速启动特征 ..... 阎刚, 李田, 徐乐中, 沈耀良, 吴鹏, 张婷, Samwine Thomas (4324)  
两段式曝气对好氧颗粒污泥脱氮性能的影响 ..... 王文啸, 卞伟, 王盟, 阚睿哲, 赵青, 梁东博, 李军 (4332)  
醋糟高效厌氧消化体系构建 ..... 周云龙, 许之扬, 赵明星, 施万胜, 黄振兴, 何迪, 阮文权 (4340)  
基于总量及形态的土壤重金属生态风险评价对比:以龙岩市适中镇为例 ..... 王蕊, 陈明, 陈楠, 刘冠男, 张二喜, 刘晓端, 张佳文 (4348)  
锌冶炼区耕地土壤和农作物重金属污染状况及风险评价 ..... 陈凤, 董泽琴, 王程程, 韦雪花, 胡宇, 张丽娟 (4360)  
三峡库区典型消落带 CH<sub>4</sub> 排放的变化特征及影响因素 ..... 柴雪思, 郝庆菊, 黄哲, 范志伟, 江长胜 (4370)  
地膜覆盖对菜地生态系统 N<sub>2</sub>O 排放的影响 ..... 冯迪, 郝庆菊, 张凯莉, 石将来, 石孝均, 江长胜 (4380)  
不同用量竹炭对污泥堆肥过程温室气体排放的影响 ..... 向秋洁, 杨雨洽, 张成, 相欣奕, 木志坚 (4390)  
半固态培养条件下烟曲霉去除土壤中镉 ..... 陈耀宁, 汪元南, 黎媛萍, 李辉, 陈艳容, 伍艳馨, 苟宇, 朱福造, 张道利, 刘耀, 曾光明 (4398)  
猪粪堆肥过程中金霉素去除及重金属形态变化 ..... 温沁雪, 曹永森, 陈志强 (4405)  
堆肥-生物强化对重度石油污染土壤的修复作用 ..... 吴蔓莉, 陈凯丽, 叶茜琼, 祁燕云, 徐会宁, 王卓, 薛鹏飞, 朱常琳 (4412)  
微生物多样性对土壤碳代谢特征的影响 ..... 安丽芸, 李君剑, 严俊霞, 李洪建 (4420)  
冬小麦田 O<sub>3</sub> 气孔与非气孔沉降及风险评估 ..... 徐静馨, 郑有飞, 赵辉, 储仲芳, 黄积庆, 袁月 (4427)  
中国西南酸雨区降水化学特征研究进展 ..... 周晓得, 徐志方, 刘文景, 武瑶, 赵童, 蒋浩 (4438)  
《环境科学》征稿简则(4261) 《环境科学》征订启事(4270) 信息(4186, 4404, 4446)

# Ag-AgI/CN/MA 复合物的制备及其可见光催化性能

张塞<sup>1,2</sup>, 张丽丽<sup>1</sup>, 胡春<sup>1,2\*</sup>

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049)

**摘要:** 采用沉淀法和热聚合法分别将 AgI、氮化碳(CN)负载在介孔  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MA) 上, 并通过光还原银离子成功制备了等离子体诱导可见光催化剂 Ag-AgI/CN/MA. 利用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、紫外可见漫反射光谱(UV-vis DRS)和透射电子显微镜(TEM)对 Ag-AgI/CN/MA 复合材料进行表征, 并对其在可见光照射下( $\lambda > 420$  nm)的光催化性能进行了研究, 考察了初始溶液 pH 值及催化剂投加量等条件对光催化反应的影响. 结果表明, 表面银以 Ag<sup>+</sup> 和 Ag<sup>0</sup> 形式共存, 并且 Ag 和 AgI 均匀地分散在 CN 的表面. 与 CN 和 Ag-AgI/MA 相比, Ag-AgI/CN/MA 复合物对甲基橙(MO)具有更高的可见光催化降解效率, 且反应过程中 Ag<sup>+</sup> 的释放量显著减少, 显示出良好的稳定性. 当溶液 pH 值为 7、催化剂投加量为 1 g·L<sup>-1</sup> 时, Ag-AgI/CN/MA-2 显示出最优的催化性能. 同时, 其对罗丹明 B(RhB)、甲基红(MR)和刚果红(CR)等不同电性的染料均体现出良好的催化性能.

**关键词:** Ag-AgI/CN/MA; 光催化剂; 可见光; 染料; 光降解

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)10-4245-08 DOI: 10.13227/j.hjkk.201703055

## Preparation of Ag-AgI/CN/MA Composites and Their Visible-light Photocatalytic Performance

ZHANG Sai<sup>1,2</sup>, ZHANG Li-li<sup>1</sup>, HU Chun<sup>1,2\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Ag-AgI/CN/MA photocatalysts were prepared by coupling graphitic carbon nitride (CN) with AgI/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AgI/MA) through a thermal polymerization method and Ag nanoparticles were deposited by photoreduction. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), field emission scanning electron microscopy (FESEM), UV-vis diffuse reflectance spectra (UV-vis DRS), and transmission electron microscopy (TEM). The photocatalytic performance of different catalysts was evaluated under visible light irradiation ( $\lambda > 420$  nm). The effects of different conditions such as pH and catalyst dosage on photoreactions were also investigated. The results showed that Ag<sup>+</sup> and Ag<sup>0</sup> coexisted on the surface of the catalyst and Ag and AgI nanoparticles were uniformly distributed on the surface of CN. Compared with CN and Ag-AgI/MA, Ag-AgI/CN/MA composites exhibited better visible-light photocatalytic activity and stability, and the release of silver ions was significantly suppressed. At the catalyst dosage of 1 g·L<sup>-1</sup> and pH = 7, Ag-AgI/CN/MA-2 exhibited the optimal photocatalytic performance. Ag-AgI/CN/MA-2 also showed high photoactivity for the degradation of dyes with different charges, such as rhodamine B (RhB), methyl red (MR) and congo red (CR).

**Key words:** Ag-AgI/CN/MA; photocatalysts; visible light; dyes; photodegradation

印染废水是公认难降解的工业废水之一, 具有高色度、高化学需氧量及“三致”毒性, 对水环境产生极大的隐患<sup>[1]</sup>. 传统的处理方法如吸附法、好氧生物处理等, 不能有效地去除污染物, 而且易造成二次污染<sup>[2]</sup>. 近年来, 光催化氧化技术作为一种新型绿色的处理方法, 能快速有效地去除难降解有机污染物, 成为染料废水处理技术研究的热点. 传统的光催化剂主要有金属氧化物、金属硫化物和多金属氧酸盐等<sup>[3,4]</sup>. 其中, 应用最广泛的为 TiO<sub>2</sub>, 但是其带隙较宽(约为 3.2 eV), 仅能吸收占太阳光能量 4% 的紫外线<sup>[4]</sup>. 因此, 开发新型、高效的可

见光催化材料是十分必要的.

当前, 基于贵金属纳米颗粒表面等离子体共振(plasmon)效应的光催化材料由于能高效地吸收可见光, 从而引起了人们广泛的关注. 其中, 多种银系光催化体剂已被开发, 尤其是 Ag/AgX (X 为 Cl、Br、I). Zhou 等<sup>[5]</sup> 利用沉积-沉淀法将 Ag-AgBr 均

收稿日期: 2017-03-07; 修订日期: 2017-04-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(51538013); 国家重点研发计划项目(2016YFA0203200)

作者简介: 张塞(1992~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: saizhang0910@gmail.com

\* 通信作者, E-mail: huchun@rcees.ac.cn

匀负载在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (MA) 上制备出 Ag-AgBr/MA, 对氯酚类污染物具有良好的可见光催化氧化效果. Hu 等<sup>[6,7]</sup>研究发现 Ag/AgI/MA 不仅能高效地催化降解有机污染物, 还具有较强的杀菌消毒作用. 这些催化剂的可见光催化活性显著提高, 主要是基于 Ag 纳米颗粒的 plasmon 诱导辅助机制, 在光反应过程中, Ag 粒子被激发后其光生电子向 AgX 的导带迁移, 而自身被氧化为  $\text{Ag}^+$ , 导致催化剂的稳定性极差. 为了解决此类问题, Peng 等<sup>[8]</sup>将 Au 和 Ag 共沉积在 AgI/MA 表面, 利用双贵金属纳米粒子的协同作用, 加速光催化体系电子的传递, 有效地抑制了  $\text{Ag}^+$  的溶出. Shi 等<sup>[9]</sup>则利用 CNTs 加快光反应体系的界面电子传输, 提高 Ag/AgI 的光催化活性和稳定性. 这说明加快界面电子的传输, 能及时还原被激发的 Ag 粒子, 有效地抑制反应过程中  $\text{Ag}^+$  的释放, 且有助于光催化活性的增强.

氮化碳(CN)作为一种有机聚合物半导体, 带隙较窄(约为 2.7 eV), 且具有较高的导带位置(-1.3 eV), 常作为电子给体与其他半导体或金属进行复合<sup>[10,11]</sup>. 同时, CN 具有  $\pi$  共轭体系, 能加速体系光电子的传输, 促进界面电子-空穴的分离, 从而提高复合物的光催化性能<sup>[12,13]</sup>. 因此, 本文采用沉淀法和热聚合法将 AgI 和 CN 分别负载在 MA 上, 并通过光还原银离子制备出 Ag-AgI/CN/MA 复合可见光催化剂, 利用 CN 增加 Ag-AgI/MA 体系光电子的传递, 提高催化剂的光催化活性和稳定性, 并选取不同的染料作为目标污染物, 系统研究了不同影响因素对 Ag-AgI/CN/MA 可见光催化活性的影响.

## 1 材料与方 法

### 1.1 试剂与仪器

试剂: 尿素, 异丙醇铝, 葡萄糖, 硝酸银, 碘化钾, 氨水(25%), 十八伯胺醋酸盐, 甲基橙, 罗丹明 B, 甲基红, 亚甲基蓝等均为分析纯, 购自北京化学试剂公司. 所有的溶液均使用去离子水配制.

仪器: X 射线衍射仪(X'Pert PRO MPD, 荷兰帕纳科公司), X 射线光电子能谱仪(Axis Ultra, 日本岛津公司), 紫外-可见分光光度计(UV-3010, 日本日立公司)等.

### 1.2 催化剂的制备

利用蒸发诱导自组合法, 以异丙醇铝为前驱体, 葡萄糖为模板剂合成了 MA<sup>[14]</sup>. 采用沉积-沉淀法制备了 AgI/MA<sup>[6]</sup>. Ag-AgI/CN/MA 复合材料的

制备过程如下: 称取 0.5 g AgI/MA 加入 50 mL 去离子水中, 超声搅拌 30 min. 将 0.05 g 十八伯胺醋酸盐溶解到上述悬浊液中, 向上述悬浊液中加入银氨溶液(7.9 mg 的硝酸银溶于 0.08 mL 的氨水中), 搅拌 30 min 后, 加入不同质量的尿素(分别为 1、2、3 和 4 g), 80°C 搅拌蒸干. 将得到的混合物在 500°C 下煅烧 3 h, 残余物加入去离子水中光还原 4 h( $\lambda > 400$  nm), 即可制得催化剂, 记作 Ag-AgI/CN/MA-X(其中, X 为尿素的投加质量). Ag-AgI/MA 的合成方法与上述步骤相似, 除了不添加尿素之外, 其他实验条件保持不变. 纯 CN 的制备采用热聚合法, 直接将尿素置于马弗炉中, 于 500°C 下煅烧 3 h, 即可获得样品.

### 1.3 光催化活性评价

以质量浓度为  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的不同种染料的水溶液为目标物考察所制备催化剂的可见光催化性能, 其中, 甲基橙为主要降解污染物. 室温下, 将一定量的催化剂加入到 60 mL 的染料溶液中, 于暗处搅拌 30 min 以达到吸附平衡. 以 150 W 球形氙灯为光源, 在  $\lambda > 420$  nm 的可见光下进行催化降解. 每隔 5 min 取样 1 次, 每次取 4 mL 的溶液, 经 0.45  $\mu\text{m}$  的膜过滤后, 利用紫外-可见分光光度计测定各染料在最大吸收波长处的吸光度(表 1), 计算催化降解效率. 使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, OPTIMA 2000 Perkin Elmer Co.)测定反应过程中溶液里  $\text{Ag}^+$  的质量浓度.

表 1 不同染料的最大吸收波长( $\lambda_{\text{max}}$ )

染料名称	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$
甲基橙(MO)	464
罗丹明 B(RhB)	553
刚果红(CR)	506
甲基红(MR)	428
亚甲基蓝(MB)	664
阳离子红(X-GRL)	532

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

图 1 为纯 CN、纯 MA、Ag-AgI/MA 和不同 CN 掺量的 Ag-AgI/CN/MA 的 X 射线衍射(XRD)图谱. 通过与 X 衍射标准谱图对比可知, 纯 CN 在  $13.1^\circ$  和  $27.4^\circ$  处有两个不同衍射峰, 分别属于(100)和(002)晶面, 由晶面间堆叠和共轭芳香族堆垛而形成<sup>[13]</sup>. 实验所制得的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  呈现立方晶相(JCPDS, 10-0425). Ag-AgI/MA 和不同的 Ag-AgI/

CN/MA 样品中, 明显地观察到  $\beta$ -AgI (JCPDS, 09-0374) 和  $\gamma$ -AgI (JCPDS, 09-0399) 的特征衍射峰, 且  $2\theta$  为  $23.7^\circ$ ,  $39.1^\circ$  和  $46.3^\circ$  处的特征峰分别对应为  $\beta$ -AgI 的 (002)、(110) 和 (112) 晶面, 同时也属于  $\gamma$ -AgI 的 (111)、(220) 和 (311) 晶面, 表明  $\beta$ -AgI 和  $\gamma$ -AgI 共存于复合材料中. 随着 CN 掺量的增加, 不同复合样品中 AgI 衍射峰的峰强发生明显的变化, 并且  $\beta(100)$  与  $\beta(002)/\gamma(111)$  的峰面积比显著增加 (见表 2), 说明 CN 与 AgI 发生强相互作用, 造成  $\beta$ -AgI 的相对含量增多, 有利于加强催化剂的光催化活性<sup>[15]</sup>. 复合材料的 XRD 图谱中没有发现 Ag 的特征衍射峰, 可能是因为 Ag 的负载量太小 (最大理论质量分数仅为 1%), 这与之前的研究相似<sup>[6]</sup>. CN 和 Ag-AgI 复合后, 样品中也均未观察到明显的 CN 衍射峰, 原因可能为复合样品中 CN 的含量较低且高度分散.

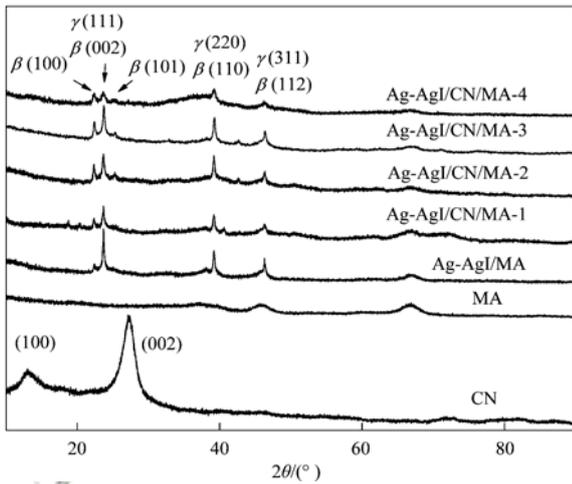


图 1 CN、MA、Ag-AgI/MA 和 Ag-AgI/CN/MA 的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of CN, MA, Ag-AgI/MA and Ag-AgI/CN/MA

表 2  $\beta(100)$  晶面与  $[\beta(002)/\gamma(111)]$  晶面的峰面积比

Table 2 Peak area ratio of  $\beta(100)$  to  $[\beta(002)/\gamma(111)]$

样品名称	$\beta(100)/[\beta(002)/\gamma(111)]/\%$
Ag-AgI/MA	41.79
Ag-AgI/CN/MA-2	61.17
Ag-AgI/CN/MA-4	98.54

进一步, 以 Ag-AgI/CN/MA-2 复合材料为例, 通过 XPS 分析了复合材料的表面元素组成与价态 (图 2). 图 2(a) 为 C 1s 高分辨 XPS 图谱, 可以分出 3 个主峰, 284.8 eV 位置的峰对应于  $sp^2$  杂化的石墨相 C 原子 (C—C 或 C=C), 286.3 eV 位置的峰对应于含氮芳香环中  $sp^2$  杂化的 C 原子 (N—C=N), 289.2 eV 位置的峰对应于  $sp^3$  杂化的 C 原子

[C(—N)<sub>3</sub>]<sup>[16]</sup>. 图 2(b) 为表面 N 元素的 XPS 分峰结果. 可以看出, N 1s 可以分出 2 个主峰, 结合能 (BE) 为 398.6 eV 和 400.4 eV, 分别归属于 C—N=C 键和 N(—C)<sub>3</sub> 键中的 N 原子<sup>[17]</sup>. 以上结果说明复合材料中存在 CN. 由于 Ag<sup>+</sup> 和 Ag<sup>0</sup> 的结合能接近, 无法通过 XPS 峰进行区分, 所以对表面 Ag 元素进行了 AES 分析, 结果见图 2(c). 可以发现, Ag 的 AES 能谱只有一个主峰, 位于 1130.3 eV 处.

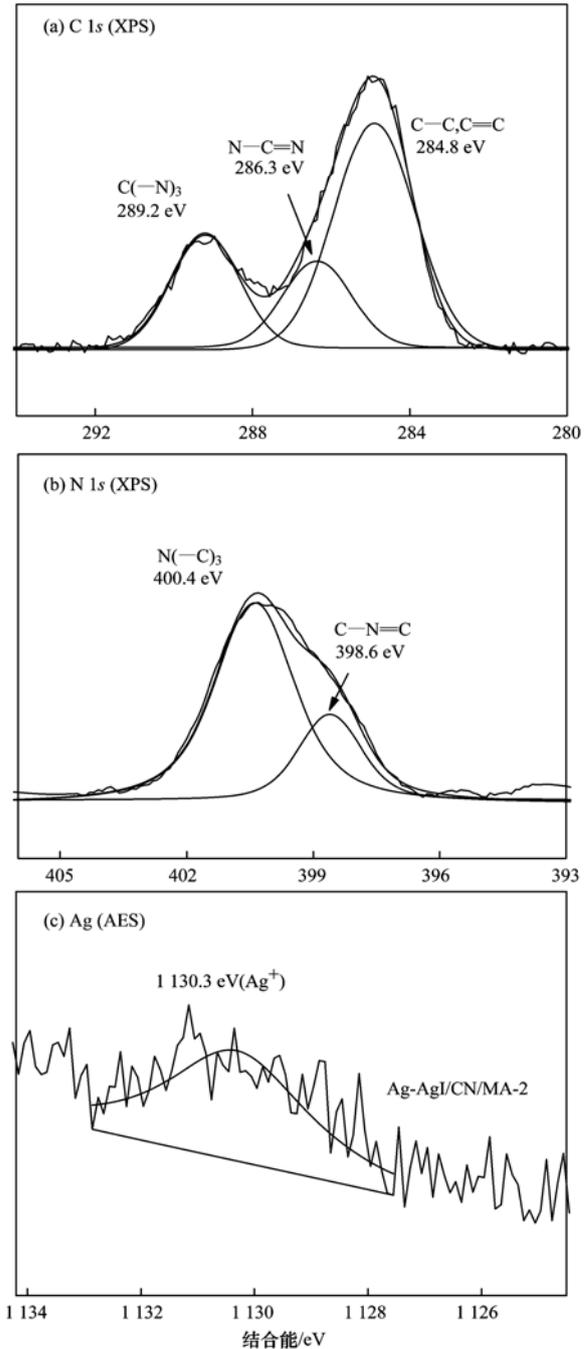
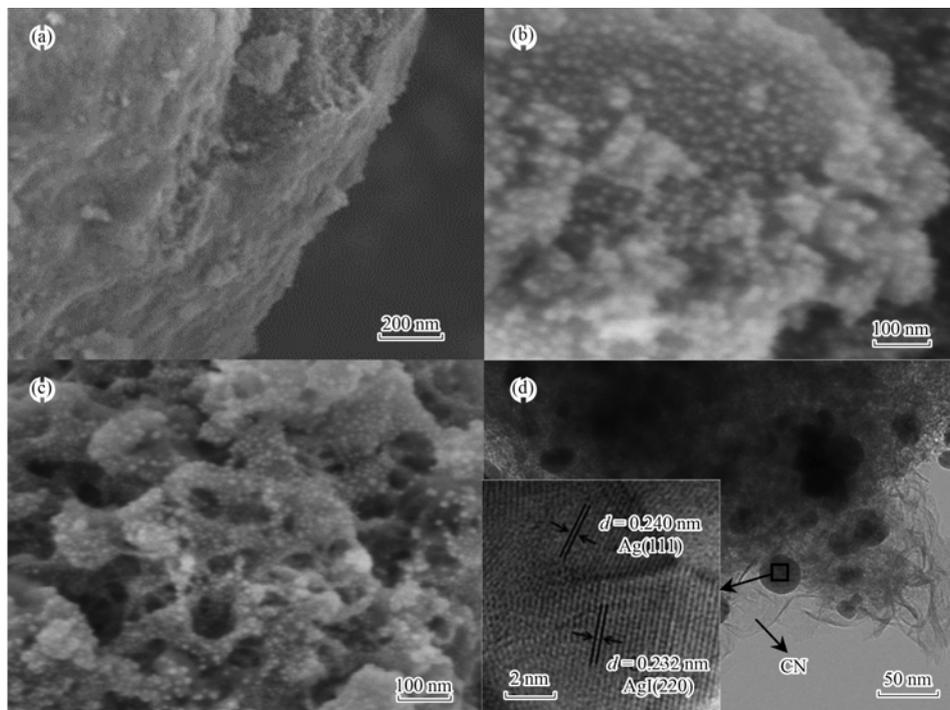


图 2 Ag-AgI/CN/MA-2 表面 C、N 的 XPS 谱和 Ag 的 AES 谱  
Fig. 2 C 1s XPS, N 1s XPS, and Ag AES spectra for Ag-AgI/CN/MA-2

根据公式  $\alpha$  (俄歇参数) = BE(Ag 3d<sub>5/2</sub>) - Auger(M4VV) + 1486.71 (特征能量, eV)<sup>[18]</sup> 进行计算, 其俄歇参数为 724.8 eV, 说明表面 Ag 的主要存在形式为 Ag<sup>+</sup>. 同时, XPS 含量分析表明, 材料表面 Ag 和 I 元素的原子百分比分别为 0.72% 和 0.38%, 其对应的原子个数比 (Ag: I = 1.89) 高于 AgI 中 Ag 原子与 I 原子的化学计量比 (Ag: I = 1), 说明表面仍有 Ag<sup>0</sup> 的存在.

为了观察其微观形貌结构, 对纯 MA、Ag-AgI/MA 和 Ag-AgI/CN/MA-2 复合物进行 SEM 结构分析, 如图 3 所示. 由图 3(a) 可见, MA 呈大颗粒状堆积体, 具有较平滑的表面. 从图 3(b) 中可以看出, Ag 和 AgI 直接沉积在 MA 上时, 颗粒粒径较大且分布不均匀. 通过热聚合的方法加入 CN 后, CN

呈现多孔结构负载在 MA 表面, 且 Ag 和 AgI 颗粒相对均匀地分散在 CN 上. 为了进一步观察复合材料的内部结构, 对 Ag-AgI/CN/MA-2 进行了 TEM 和 HRTEM 测定, 如图 3(d) 所示. 可以发现, CN 呈片层状结构存在, 这与之前的报道是一致的<sup>[18]</sup>. 同时, 复合催化剂中 Ag 和 AgI 分散均匀, 且与 CN 相互结合. 图 3(d) 中的插图即为 Ag-AgI/CN/MA-2 相应的 HRTEM 图. 通过精确地测量晶格参数, 并与 JCPDS 标准卡片对比后, 发现晶格间距  $d = 0.232$  nm 归属于 AgI (JCPDS, 09-0399) 的 (220) 晶面, 而条纹间距  $d = 0.240$  nm 则对应于 Ag (JCPDS, 65-2871) 的 (111) 晶面, 且两者晶格条纹相互交错. 上述结果表明, Ag、AgI 和 CN 相互结合并形成良好的接触, 成功地构建了复合光催化剂.



(a) MA 的 SEM 图; (b) Ag-AgI/MA 的 SEM 图; (c) Ag-AgI/CN/MA-2 的 SEM 图;  
(d) Ag-AgI/CN/MA-2 的 TEM 图 (插图为相应的 HRTEM 图)

图 3 不同样品的 SEM 图、TEM 图和 HRTEM 图

Fig. 3 SEM, TEM, and HRTEM images of different samples

图 4 是不同样品的紫外-可见漫反射光谱图. 从中可知, 纯 CN、AgI 和 MA 的吸收边分别为 450、460 和 360 nm. 在 460 ~ 800 nm 的波长范围, Ag-AgI/MA 和不同 CN 含量的 Ag-AgI/CN/MA 复合催化剂对可见光仍有强烈的吸收, 并且出现明显的吸收峰, 这是由纳米 Ag 的表面等离子体共振产生的, 说明了复合材料中 Ag 纳米颗粒的存在<sup>[19]</sup>. 随着 CN 掺杂量的增加, Ag 纳米颗粒的共振吸收峰发生

了一定的红移, 且光吸收能力增强.

## 2.2 复合催化剂的光催化性能

### 2.2.1 可见光催化降解 MO 活性及过程中 Ag<sup>+</sup> 的溶出

图 5 为不同催化剂在可见光 ( $\lambda > 420$  nm) 照射下对 MO 的降解曲线. 从中可以明显看出, 纯 CN 在可见光下对 MO 几乎无降解作用, 主要是因为 CN 可见光吸收能力有限, 且光生电子和空穴容易

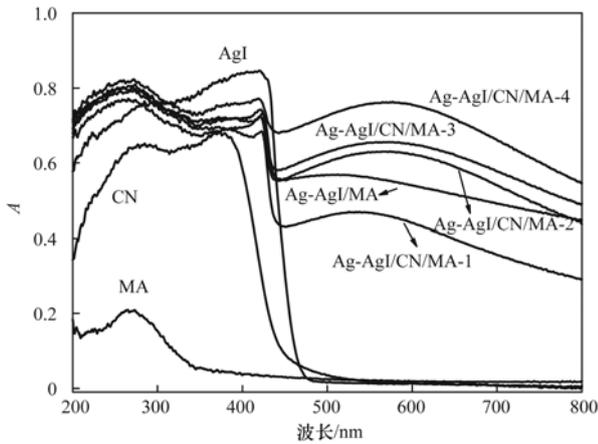
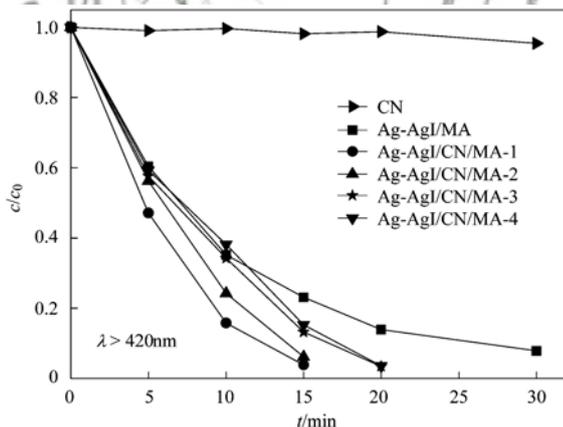


图4 不同样品的紫外-可见漫反射光谱图

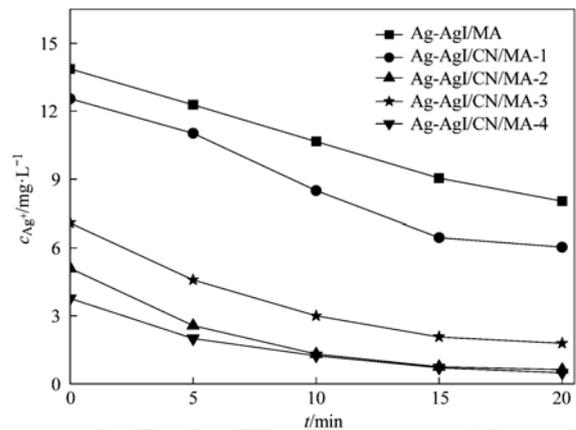
Fig. 4 UV-Vis diffuse reflectance spectra of different samples

发生复合, 所以其光催化效率很低<sup>[16,20]</sup>. Ag-AgI/MA 对 MO 的可见光催化氧化反应进行得较慢, 光照 30 min 后, 降解率仅为 92%. 而 CN 的掺入提高了 Ag-AgI/MA 的光催化活性, 其中, Ag-AgI/CN/MA-1 显示出最优的催化效果, 光反应 15 min 后其对 MO 的降解去除率为 98%. 随着复合材料中 CN 含量的增加, 光催化活性有所下降. 当 MO 降解率大于 95% 时, Ag-AgI/CN/MA-2, Ag-AgI/CN/MA-3 和 Ag-AgI/CN/MA-4 对应所需光反应时间分别为 15、20 和 20 min. 由此可见, 适量的 CN 与 Ag-AgI 产生耦合作用, 促进光生载流子的分离, 提高了复合催化剂可见光催化活性.

图5 不同催化剂对 MO 的可见光催化降解 ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ )Fig. 5 Photodegradation of MO by different catalysts under visible light irradiation ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ )

光反应过程中金属离子的溶出是考察光催化剂稳定性的一个重要指标. 图 6 为不同样品在可见光催化降解 MO 过程中, 溶液中  $\text{Ag}^+$  浓度随时间的变化曲线. 可以看出, 暗反应 30 min 后, Ag-AgI/MA 悬浮液中  $\text{Ag}^+$  的质量浓度高达  $13.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 且随着反应的进行, 浓度不断减少至  $8.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 说明

释放到溶液中的  $\text{Ag}^+$  在反应的过程中被重新光还原到催化剂表面<sup>[21]</sup>. 掺入 CN 后, 在相同条件下, 整个反应过程中  $\text{Ag}^+$  的释放量明显减少, 特别是 Ag-AgI/CN/MA-2 和 Ag-AgI/CN/MA-4 复合催化剂, 光反应 20 min 后, 反应液中  $\text{Ag}^+$  的质量浓度约为  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 可能是因为 CN 被可见光激发后将导带的光生电子传递至 Ag 纳米颗粒从而抑制了其被氧化腐蚀<sup>[22]</sup>. 根据活性评价和  $\text{Ag}^+$  释放分析, 可以得出 CN 最优掺杂量的复合催化剂为 Ag-AgI/CN/MA-2. 以上结果表明, CN 的掺入不仅能提高 Ag-AgI/MA 可见光催化降解 MO 的活性, 而且可以显著抑制反应过程中催化剂的光腐蚀现象发生, 从而避免对水体造成严重的二次污染.

图6 不同样品可见光催化降解 MO 过程中体系  $\text{Ag}^+$  的浓度变化Fig. 6  $\text{Ag}^+$  dissolution during the photodegradation of MO by different samples under visible light irradiation

### 2.2.2 催化剂投加量对光催化效果的影响

图 7 为不同催化剂投加量对光催化降解 MO 的影响, 实验条件如下: 以 Ag-AgI/CN/MA-2 为目标催化剂, MO 的初始质量浓度为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 中性条件, 反应时间为 30 min, 催化剂投加量分别为  $0.5$ 、 $1$  和  $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

从图 7 可知, MO 的可见光催化降解效率随催化剂投加量的增加而提高, 投加量为  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 光照 20 min 后, MO 几乎被完全降解. 这是由于催化剂剂量的增多, 增加了对可见光的吸收, 从而产生更多的光生电子和空穴, 有利于 MO 的降解. 当催化剂投加量大于  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, MO 的去除率反而下降, 这是因为投加量过大导致光色散增多, 一定程度上阻碍了催化剂表面对光的吸收, 同时过多的投加量也增加了光生电子和空穴的复合位点<sup>[23]</sup>.

### 2.2.3 溶液初始 pH 对光催化效果的影响

图 8 为不同初始 pH 对可见光催化氧化 MO 的

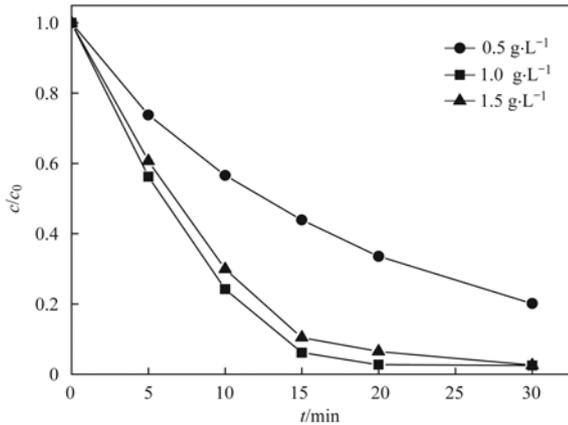
图7 不同催化剂投加量对光催化氧化 MO 的影响( $\lambda > 420 \text{ nm}$ )

Fig. 7 Effect of the catalyst dosage on the photocatalytic oxidation of MO ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ )

影响,实验条件如下:选取 Ag-AgI/CN/MA-2 为目标催化剂,MO 的初始质量浓度为  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,催化剂投加量为  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,反应时间为 30 min,采用  $\text{HNO}_3$  和  $\text{NaOH}$  将初始溶液的 pH 分别调至 1、4、7、10 和 13.

可以看出,随着 pH 值的升高,催化剂降解 MO 的能力先增强后减弱,当 pH = 7 时,光反应 20 min 内,MO 几乎被降解完全.碱性和中性条件有利于 MO 的去除,当 pH = 10 和 13 时,MO 的去除率仍可达 92% 和 84%;而酸性条件极大地抑制了 MO 的可见降解,当 pH = 1 时,MO 的去除率仅为 42%.这主要是因为,溶液的 pH 直接影响催化剂表面所带电荷的性质和与被降解物质的结构性质<sup>[24]</sup>.从图 9 可知,Ag-AgI/CN/MA-2 复合材料的等电点为 9.15.当 pH < 9.15 时,催化剂表面带正电;当 pH > 9.15 时,催化剂表面带负电.并且,Ag-AgI/CN/MA-2 表面电荷数量也因 pH 不同而变化,从而影响它的吸附和降解行为.同时,不同 pH 条件下,MO 呈现不同的结构与电性<sup>[25]</sup>.因此,当 pH = 1 时,MO 呈不带电的酸结构,过多的  $\text{H}^+$  可能与光生电子发生强烈的还原作用,从而不利于  $\text{O}_2^-$  等活性物种的生成,抑制光催化反应的进行.当 pH = 4 和 7 时,MO 以阴离子形式存在,催化剂表面带正电,对 MO 的静电吸附作用增强,进而加强了其催化降解能力.随着 pH 继续升高(pH > 9.15),MO 与材料表面的负电荷发生相斥作用,同时,其在碱性条件下的偶氮式结构更难被氧化<sup>[26]</sup>,导致催化去除效率下降.

#### 2.2.4 催化剂对不同染料的光催化活性

图 10 为催化剂对不同染料的光催化降解曲线,

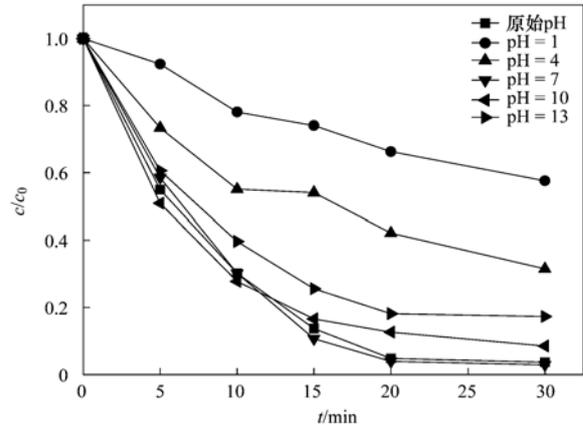
图8 初始溶液 pH 对 Ag-AgI/CN/MA-2 可见光催化降解 MO 活性的影响( $\lambda > 420 \text{ nm}$ )

Fig. 8 Effect of the initial solution pH value on the photocatalytic degradation of MO by the Ag-AgI/CN/MA-2 catalyst ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ )

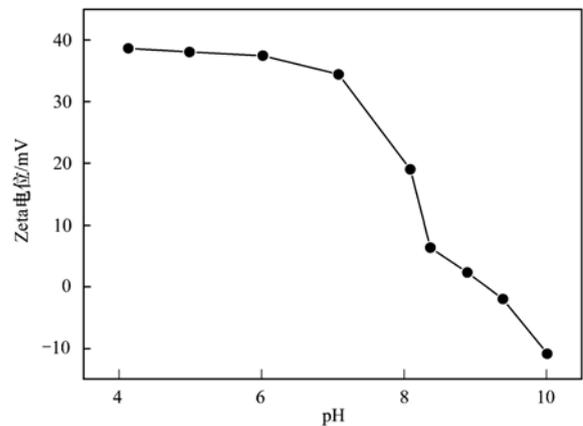
图9 Ag-AgI/CN/MA-2 样品的  $\zeta$  电位与 pH 的关系曲线

Fig. 9 Change in zeta potential of Ag-AgI/CN/MA-2 as function of pH values

实验条件如下:以 Ag-AgI/CN/MA-2 为催化剂,所选染料的质量浓度均为  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,中性条件,催化剂投加量为  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,反应时间为 30 min,选取目标污染物分别为 MO、CR、MR、RhB、X-GRL 和 MB 等 6 种不同的染料.根据染料所带电性的不同,MO、CR 和 MR 属于阴离子染料,而 RhB、X-GRL 和 MB 属于阳离子染料.可以发现,在降解过程中 6 种染料均发生明显的脱色现象,说明染料的结构发生了破坏.光反应 30 min 后,Ag-AgI/CN/MA-2 对 CR、MR 和 MO 的降解效率分别为 97%、87% 和 97%.而相同条件下,RhB、X-GRL 和 MB 的去除率分别为 95%、71% 和 52%.上述结果说明,复合催化剂对电性不同的两类染料均具有优异的可见光催化降解能力,且对阴离子染料有较好的选择性.

#### 2.2.5 复合催化剂的循环再利用

本文对 Ag-AgI/CN/MA-2 催化剂进行了 5 次可

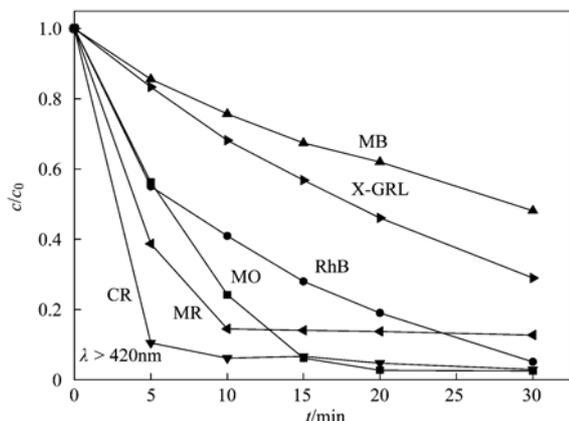


图 10 Ag-AgI/CN/MA-2 对不同染料的可见光催化降解 ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ )

Fig. 10 Degradation of different dyes under visible light irradiation ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ) with Ag-AgI/CN/MA-2

见光催化降解 MO 的重复实验, 如图 11 所示. 实验条件如下: MO 的初始质量浓度为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 中性条件, 催化剂投加量为  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 反应时间为 30 min. 结果表明, 连续 5 次光催化降解实验之后, Ag-AgI/CN/MA-2 对 MO 的催化氧化能力有所下降, 可能是因为在重复使用过程催化剂出现了团聚现象, 但其降解效率仍高达 95%, 说明复合催化剂具备良好的稳定性, 可以重复利用.

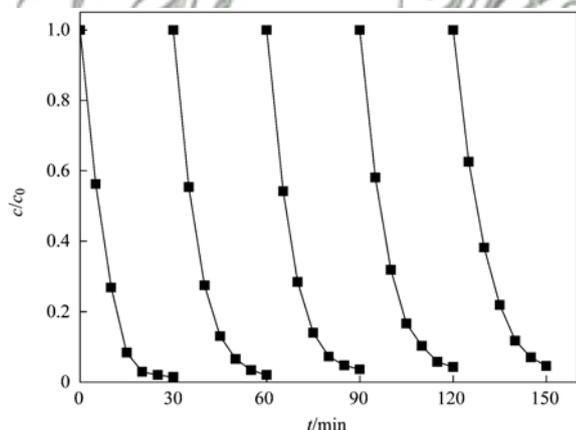


图 11 Ag-AgI/CN/MA-2 在可见光下循环降解 MO 的曲线图

Fig. 11 Cycling runs in the photodegradation of MO by Ag-AgI/CN/MA-2 in aqueous dispersion with visible light

### 3 结论

(1) 通过沉淀-热聚合法将 AgI 和 CN 负载在 MA 上, 并结合光还原法成功制备出新型的可见光催化剂 Ag-AgI/CN/MA. 结构表征结果表明, 表面银以  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Ag}^0$  形式共存, 并且 Ag 和 AgI 均匀地分散在 CN 的表面.

(2) 当溶液 pH 值为 7、催化剂投加量为  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, Ag-AgI/CN/MA-2 显示出最优的催化性

能, 光反应 20 min 内, MO 几乎被降解完全. 并且, 复合催化剂对罗丹明 B (RhB) 和刚果红 (CR) 等不同电性的染料均显示出较好的去除效果.

(3) CN 的掺杂有效地抑制了 Ag-AgI/MA 可见光催化反应过程中  $\text{Ag}^+$  的溶出, 提高了催化剂的稳定性. 同时, 循环重复 5 次实验后, Ag-AgI/CN/MA-2 对 MO 的可见光降解率仍高于 95%.

### 参考文献:

- [1] Aguilar Z G, Brillas E, Salazar M, *et al.* Evidence of Fenton-like reaction with active chlorine during the electrocatalytic oxidation of Acid Yellow 36 azo dye with Ir-Sn-Sb oxide anode in the presence of iron ion [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **206**: 44-52.
- [2] Chakrabarti S, Dutta B K. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, **112**(3): 269-278.
- [3] Marschall R. Semiconductor Composites: strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, **24**(17): 2421-2440.
- [4] Zhao Z F, Wang Y Z, Xu J, *et al.* Mesoporous Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposites with greatly enhanced photocatalytic performance towards degradation of methyl orange under visible light [J]. *RSC Advances*, 2015, **5**(73): 59297-59305.
- [5] Zhou X F, Hu C, Hu X X, *et al.* Plasmon-assisted degradation of toxic pollutants with Ag-AgBr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under visible-light irradiation [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(6): 2746-2750.
- [6] Hu C, Peng T W, Hu X X, *et al.* Plasmon-induced photodegradation of toxic pollutants with Ag-AgI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under visible-light irradiation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(2): 857-862.
- [7] Hu X X, Hu C, Peng T W, *et al.* Plasmon-induced inactivation of enteric pathogenic microorganisms with Ag-AgI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under visible-light irradiation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(18): 7058-7062.
- [8] Peng T W, Hu C, Hu X X, *et al.* Enhanced photodegradation of toxic pollutants on plasmonic Au-Ag-AgI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under visible irradiation [J]. *Catalysis Letters*, 2012, **142**(5): 646-654.
- [9] Shi H X, Chen J Y, Li G Y, *et al.* Synthesis and characterization of novel plasmonic Ag/AgX-CNTs (X = Cl, Br, I) nanocomposite photocatalysts and synergetic degradation of organic pollutant under visible light [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5**(15): 6959-6967.
- [10] Liu L, Qi Y H, Hu J S, *et al.* Efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution and enhanced photostability of core@ shell Cu<sub>2</sub>O@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> octahedra [J]. *Applied Surface Science*, 2015, **351**: 1146-1154.
- [11] Zhou L, Zhang H Y, Sun H Q, *et al.* Recent advances in non-metal modification of graphitic carbon nitride for photocatalysis: a historic review [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, **6**(19): 7002-7023.
- [12] Zhu Y P, Li M, Liu Y L, *et al.* Carbon-doped ZnO hybridized homogeneously with graphitic carbon nitride nanocomposites for photocatalysis [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**(20): 10963-10971.

- [13] Su F Y, Xu C Q, Yu Y X, *et al.* Carbon self-doping induced activation of  $n-\pi^*$  electronic transitions of  $g-C_3N_4$  nanosheets for efficient photocatalytic  $H_2$  evolution[J]. *Chemcatchem*, 2016, **8** (22): 3527-3535.
- [14] Xu B J, Xiao T C, Yan Z F, *et al.* Synthesis of mesoporous alumina with highly thermal stability using glucose template in aqueous system [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, **91**(1-3): 293-295.
- [15] Wang Q, Shi X D, Liu E Q, *et al.* Preparation and photoelectrochemical performance of visible-light active  $Ag/TiO_2$ -NTs composite with rich  $\beta$ - $AgI$  [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, **55**(17): 4897-4904.
- [16] Qin J Y, Huo J P, Zhang P Y, *et al.* Improving the photocatalytic hydrogen production of  $Ag/g-C_3N_4$  nanocomposites by dye-sensitization under visible light irradiation [J]. *Nanoscale*, 2016, **8**(4): 2249-2259.
- [17] Zhang S W, Li J X, Wang X K, *et al.* *In situ* ion exchange synthesis of strongly coupled  $Ag @ AgCl/g-C_3N_4$  porous nanosheets as plasmonic photocatalyst for highly efficient visible-light photocatalysis [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**(24): 22116-22125.
- [18] Hu C, Lan Y Q, Qu J H, *et al.*  $Ag/AgBr/TiO_2$  visible light photocatalyst for destruction of azodyes and bacteria [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**(9): 4066-4072.
- [19] Linic S, Christopher P, Ingram D B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy [J]. *Nature Materials*, 2011, **10**(12): 911-921.
- [20] 张志贝, 李小明, 陈飞, 等.  $g-C_3N_4/Bi_2S_3$  复合物的制备及可见光催化降解 MO [J]. *环境科学*, 2016, **37**(6): 2393-2400.  
Zhang Z B, Li X M, Chen F, *et al.* Preparation of visible-light-induced  $g-C_3N_4/Bi_2S_3$  photocatalysts for the efficient degradation of methyl orange [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(6): 2393-2400.
- [21] 王冉, 周雪峰, 胡学香, 等.  $Cu_2O-Ag-AgBr/MA$  可见光催化剂的制备及其降解 2-氯苯酚的研究 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(9): 3417-3421.  
Wang R, Zhou X F, Hu X X, *et al.* Synthesis of  $Cu_2O-Ag-AgBr/MA$  visible photocatalyst and its performance in degradation of 2-chlorophenol [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(9): 3417-3421.
- [22] Chen Y F, Huang W X, He D L, *et al.* Construction of heterostructured  $g-C_3N_4/Ag/TiO_2$  microspheres with enhanced photocatalysis performance under visible-light irradiation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**(16): 14405-14414.
- [23] Gu Q, Gao Z W, Zhao H A, *et al.* Temperature-controlled morphology evolution of graphitic carbon nitride nanostructures and their photocatalytic activities under visible light [J]. *RSC Advances*, 2015, **5**(61): 49317-49325.
- [24] 赵雪辉, 蒋彩云, 王玉萍. PVA-I 修饰介孔  $TiO_2$  光催化剂对盐酸四环素的光降解 [J]. *环境工程学报*, 2014, **8**(10): 4060-4066.  
Zhao X H, Jiang C Y, Wang Y P. Photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous  $TiO_2$  modified by PVA-I [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, **8**(10): 4060-4066.
- [25] Smith Y R, Kar A, Subramanian V R. Investigation of physicochemical parameters that influence photocatalytic degradation of methyl orange over  $TiO_2$  nanotubes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**(23): 10268-10276.
- [26] Liao J J, Lin S W, Zhang L, *et al.* Photocatalytic degradation of methyl orange using a  $TiO_2/Ti$  mesh electrode with 3D nanotube arrays [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, **4**(1): 171-177.

## CONTENTS

Correlation Analysis of the Urban Heat Island Effect and Its Impact Factors in China .....	CAO Chang, LI Xu-hui, ZHANG Mi, <i>et al.</i> (3987)
Application of Satellite Remote Sensing in NO <sub>x</sub> Emission Control .....	WU Wei-ling, XUE Wen-bo, WANG Yan-li, <i>et al.</i> (3998)
Control Models and Effect Evaluation of Air Pollution in Jing-Jin-Ji Urban Agglomeration .....	WANG Zhen-bo, LIANG Long-wu, LIN Xiong-bin, <i>et al.</i> (4005)
Pollution Characteristics of Aerosol Number Concentration in Winter and Spring in a Northern Suburb of Nanjing .....	WU Dan, ZHANG Fan, LIU Gang, <i>et al.</i> (4015)
Source Apportionment and Size Distribution of Aerosols at Lin'an Atmosphere Regional Background Station During Winter .....	SHI Shuang-shuang, WANG Hong-lei, ZHU Bin, <i>et al.</i> (4024)
Seasonal Variations in Particle Size Distribution and Water-soluble Ion Composition of Atmospheric Particles in Chengdu .....	TAO Yue-le, LI Qin-kai, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (4034)
Seasonal Variation and Source Apportionment of Water-Soluble Ions in PM <sub>2.5</sub> in Quanzhou City .....	ZHANG Yun-feng, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (4044)
Chemical Characteristics and Sources of Heavy Metals in Fine Particles in Beijing in 2011-2012 .....	ZHOU Xue-ming, ZHENG Nai-jia, LI Ying-hong, <i>et al.</i> (4054)
Pollution Assessment and Source Analysis of Metals in PM <sub>2.5</sub> in Haicang District, Xiamen City, China .....	ZHAO Li-si, YU Rui-lian, XU Ling-ling, <i>et al.</i> (4061)
Characteristics and Health Risk Assessment of Metallic Elements in PM <sub>2.5</sub> Fraction of Road Dust .....	ZHANG Jing, ZHANG Yan-jie, FANG Xiao-zhen, <i>et al.</i> (4071)
Seasonal Variations in PM <sub>10</sub> and Associated Chemical Species in Jiuxian Mountain in Fujian Province .....	WEI Ya, LIN Chang-cheng, HU Qiong-hua, <i>et al.</i> (4077)
Characteristics of C2-C6 Hydrocarbons During the Winter Air Pollution Period in Beijing Urban Area .....	LI Yue, WEI Wei, YANG Gan, <i>et al.</i> (4084)
Analysis of Atmospheric Particulate Matter Pollution Characteristics by LIDAR in Beijing During Spring Festival, 2016 .....	SHI Lin-lin, LI Ling-jun, LI Qian, <i>et al.</i> (4092)
Influence Factors and Sensitivity of Ozone Formation in Langfang in the Summer .....	LI Lei, ZHAO Yu-mei, WANG Xu-guang, <i>et al.</i> (4100)
Impact of Human Activities on Water-Rock Interactions in Surface Water of Lijiang River .....	ZHAO Hai-juan, XIAO Qiong, WU Xia, <i>et al.</i> (4108)
Distinguishing the Properties and Sources of the Dissolved Organic Matter in Karst Reservoir Water During Winter Using Three-Dimensional Fluorescence Spectrum Technology: A Case Study in Wulixia Reservoir of Guangxi Province .....	LU Xiao-xuan, PENG Wen-jie, LI Qiang, <i>et al.</i> (4120)
Analysis of Temporal and Spatial Variations in Trace Element Migration in Karst Critical Zone: An Example of Jiguan Cave, Henan .....	LIANG Sha, YANG Yan, ZHANG Na, <i>et al.</i> (4130)
Eutrophication and Characteristics of Cyanobacteria Bloom in the Summer in Guishi Reservoir .....	GOU Ting, MA Qian-li, WANG Zhen-xing, <i>et al.</i> (4141)
Spatial and Temporal Distribution of Chlorophyll a and Its Relationship to Algae and Environmental Factors in Aha Reservoir .....	LUO Yi-fu, LI Lei, LI Qiu-hua, <i>et al.</i> (4151)
Spatio-temporal Variations in Phytoplankton Community in Shahe Reservoir, Tianmuhu, China .....	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4160)
Spatio-temporal Variations, Contamination and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in the Sediments of Chenghai Lake .....	YU Zhen-zhen, LIU En-feng, ZHANG En-lou, <i>et al.</i> (4169)
Characteristics of Phosphorus Output Through Runoff on a Red Soil Slope Under Natural Rainfall Conditions .....	ZUO Ji-chao, ZHENG Hai-jin, XI Tong-hang, <i>et al.</i> (4178)
Occurrence, Distribution and Health Risk of the Phthalate Esters in Riparian Soil in the Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir .....	YANG Ting, HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (4187)
Seasonal Distribution, Composition, and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in the Main Stream of the Luanhe River .....	WANG Yi-zhen, ZHANG Shi-lu, KONG Fan-qing, <i>et al.</i> (4194)
Occurrence and Human Exposure Risk Assessment of Organophosphate Esters in Drinking Water in the Weifang Binhai Economic-Technological Development Area .....	DONG Zheng, MA Yu-long, LI Jun-qi, <i>et al.</i> (4212)
Contamination Characteristics and Human Exposure to Organophosphate Flame Retardants in Road Dust from Suzhou City .....	LI Jing, WANG Jun-xia, XU Wan-ting, <i>et al.</i> (4220)
Cancer Risk of Human Intake of PAH-Contaminated Particles Based on Hand-to-Mouth Activities .....	TONG Rui-peng, YANG Xiao-yi, ZHANG Lei, <i>et al.</i> (4228)
Spatio-temporal Evolution of Groundwater Vulnerability Based on Spatial Autocorrelation .....	LIU Yu, LAN Shuang-shuang, ZHANG Yong-xiang, <i>et al.</i> (4236)
Preparation of Ag-AgI/CN/MA Composites and Their Visible-light Photocatalytic Performance .....	ZHANG Sai, ZHANG Li-li, HU Chun (4245)
Effect of <i>Eichhornia crassipes</i> on Ammoxidation and Denitrification Microorganisms in Eutrophic Freshwaters .....	LI Jie, JIANG Li-juan, WANG Xiao-lin, <i>et al.</i> (4253)
Utilization of Copper ( II ) Wastewater for Enhancing the Treatment of Chromium ( VI ) Wastewater in Microbial Fuel Cells .....	XIONG Xiao-min, WU Xia-yuan, JIA Hong-hua, <i>et al.</i> (4262)
Efficiency and Microecology of a Soil Infiltration System with High Hydraulic Loading for the Treatment of Swine Wastewater .....	SU Cheng-yuan, LIU Fan-fan, ZHONG Yu, <i>et al.</i> (4271)
Effects of Bacteria on the Growth of and Lipid Accumulation in <i>Chlorella pyrenoidosa</i> Cultivated in Municipal Wastewater .....	TU Ren-jie, JIN Wen-biao, HAN Song-fang, <i>et al.</i> (4279)
Enhanced Antibiotic Resistant Bacteria Removal from Wastewater Treatment Plant by Different Disinfection Technologies .....	LIU Ya-lan, MA Cen-xin, DING He-zhou, <i>et al.</i> (4286)
Coking Wastewater Treatment Efficiency and Comparison of Acute Toxicity Characteristics of the AnMBR-A-MBR and A <sup>2</sup> -MBR Processes .....	ZHU Jia-di, LI Fei-fei, CHEN Li-jun (4293)
Stability of the CANON Process Based on Real-Time Control Technologies .....	SUN Yan-fang, HAN Xiao-yu, ZHANG Shun-jun, <i>et al.</i> (4302)
Improving Nitrogen and Phosphorus Removal from Reclaimed Water Using a Novel Sulfur/Iron Composite Filler .....	ZHOU Yan-qing, HAO Rui-xia, LIU Si-yuan, <i>et al.</i> (4309)
Start-up and Capacity Enhancement of a Partial Nitrification Pilot Reactor in Continuous Flow .....	ZHU Qiang, LIU Kai, DONG Shi-yu, <i>et al.</i> (4316)
Quick Start-up Performance of Combined ANAMMOX Reactor Based on Different Inoculated Sludge Types .....	LÜ Gang, LI Tian, XU Le-zhong, <i>et al.</i> (4324)
Effect of Two-Stage Aeration on Nitrogen Removal Performance of Aerobic Granular Sludge .....	WANG Wen-xiao, BIAN Wei, WANG Meng, <i>et al.</i> (4332)
Construction of a High Efficiency Anaerobic Digestion System for Vinegar Residue .....	ZHOU Yun-long, XU Zhi-yang, ZHAO Ming-xing, <i>et al.</i> (4340)
Comparison of Ecological Risk Assessment Based on the Total Amount and Speciation Distribution of Heavy Metals in Soil: A Case Study for Longyan City, Fujian Province .....	WANG Rui, CHEN Ming, CHEN Nan, <i>et al.</i> (4348)
Heavy Metal Contamination of Soils and Crops near a Zinc Smelter .....	CHEN Feng, DONG Ze-qin, WANG Cheng-cheng, <i>et al.</i> (4360)
Characteristics and Influencing Factors of CH <sub>4</sub> Emissions from the Drawdown Area of the Three Gorges Reservoir .....	CHAI Xue-si, HAO Qing-ju, HUANG Zhe, <i>et al.</i> (4370)
Effects of Plastic Film Mulching on Nitrous Oxide Emissions from a Vegetable Field .....	FENG Di, HAO Qing-ju, ZHANG Kai-li, <i>et al.</i> (4380)
Effects of Bamboo Biochar on Greenhouse Gas Emissions During the Municipal Sludge Composting Process .....	XIANG Qiu-jie, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (4390)
Removal of Cd from Soil by <i>Aspergillus fumigatus</i> in a Semi-solid Culture .....	CHEN Yao-ning, WANG Yuan-nan, LI Yuan-ping, <i>et al.</i> (4398)
Removal of Chlortetracycline and Morphological Changes in Heavy Metals in Swine Manure Using the Composting Process .....	WEN Qin-xue, CAO Yong-sen, CHEN Zhi-qiang (4405)
Remediation of Petroleum-Contaminated Soil Using a Bioaugmented Compost Technique .....	WU Man-li, CHEN Kai-li, YE Xi-qiong, <i>et al.</i> (4412)
Effects of Microbial Diversity on Soil Carbon Mineralization .....	AN Li-yun, LI Jun-jian, YAN Jun-xia, <i>et al.</i> (4420)
Ozone Deposition and Risk Assessment for a Winter Wheat Field; Partitioning Between Stomatal and Non-stomatal Pathways .....	XU Jing-xin, ZHENG You-fei, ZHAO Hui, <i>et al.</i> (4427)
Progress in the Studies of Precipitation Chemistry in Acid Rain Areas of Southwest China .....	ZHOU Xiao-de, XU Zhi-fang, LIU Wen-jing, <i>et al.</i> (4438)