

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.7

第40卷 第7期

目次

《大气污染防治行动计划》实施的环境健康效果评估	武卫玲, 薛文博, 王燕丽, 雷宇, 冯涛, 蔡泽林 (2961)
基于达标约束的南京市环境空气质量情景模拟	谢放尖, 史之浩, 李婧祎, 郑新梅, 胡建林, 刘春蕾, 杨峰 (2967)
郑州市 PM _{2.5} 中水溶性离子特征及来源分析	杨留明, 王申博, 郝祺, 韩士杰, 李晨, 赵庆炎, 燕启社, 张瑞芹 (2977)
能见度与 PM _{2.5} 浓度关系及其分布特征	王继康, 张恒德, 桂海林, 饶晓琴, 张碧辉 (2985)
基于扩散模式反演的橡胶轮胎制造行业 VOCs 排放特征	白红祥, 魏巍, 王雅婷, 任云婷, 臧佳欣, 程水源 (2994)
太原市环境空气中挥发性芳香烃碳同位素组成及来源	李颖慧, 闫雨龙, 李志生, 郝爱胜, 李如梅, 杨帆, 彭林 (3001)
办公楼聚集区空气中 PBDEs 谱分布与污染特征	王琳, 邓雅佳, 廖晓勇, 曹红英, 焦杏春 (3008)
南北水调东线中游枢纽湖泊有色可溶性有机物来源组成特征	张柳青, 彭凯, 周蕾, 石玉, 李元鹏, 周永强, 龚志军, 张运林, 杨艳 (3018)
黄土丘陵沟壑区小流域不同水体氢氧同位素特征	张荷惠子, 于坤霞, 李占斌, 李鹏, 赵宾华, 柯浩成, 蒋凯鑫 (3030)
基于碳氮同位素的澜沧江水库 TOC 来源差异性分析	王从锋, 胡子龙, 杨正健, 丹勇, 赵萍, 郝文超, 聂小芬, 聂睿, 徐刘得, 刘德富 (3039)
李家河水库污染物来源及水体分层对水质的影响	徐进, 黄廷林, 李凯, 杨尚业, 温成成, 林子深, 李衍庆, 刘雪晴 (3049)
水库淹没带土壤有机氯农药分布特征及风险评价	王霞, 张青琢, 赵高峰, 王晓燕 (3058)
银川市湿地表层水中多环芳烃的分布、来源及生态风险评价	田大年, 党丽慧, 丁润梅, 蔡倩, 张鹏举, 汪岭, 杨慧芳 (3068)
人类活动影响下的垂直气候带岩溶泉地球化学特征对比: 以重庆金佛山水房泉、碧潭泉为例	谢国文, 杨平恒, 盛婷, 邓书金, 洪爱花 (3078)
漓江冲洪积扇地下水化学特征及控制因素分析	唐金平, 张强, 胡漾, 张宇, 聂保伟 (3089)
三峡库区蓄水期和非蓄水期附石藻类群落变化及其影响因子分析	付君珂, 刘黎, 贺新宇, 张红波, 董聪聪, 杨燕君, 施军琼, 吴忠兴 (3099)
降雨对香溪河库湾主要藻种原位生长的影响	翁传松, 刘德富, 张佳磊, 龚川, 沈旭舟 (3108)
绿狐尾藻分解及其氮磷释放特征	童雄, 罗沛, 刘锋, 黄敏, 陈哲, 肖润林, 吴金水 (3118)
微藻固定化条件优化及其污水氨氮去除潜力分析	刘祥, 王婧瑶, 吴娟娟, 彭飞, 王凯军 (3126)
钛酸盐纳米管对水中氨氮的吸附特性	张政, 冯长生, 张晓瑞, 郑建奎, 蒋彩云, 李攀杰, 王玉萍 (3135)
基于缺陷重构的类芬顿光催化剂在降解染料废水中的应用	唐清文, 安晓强, 兰华春, 刘会娟, 李海翔 (3146)
N 原子杂化石墨烯高效活化过一硫酸盐降解 RBK5 染料废水	于永波, 黄湾, 董正玉, 吴丽颖, 张倩, 洪俊明 (3154)
Cu ²⁺ 对以 NO ₃ ⁻ 为电子受体反硝化过程的影响	买文可, 彭永臻, 吉建涛 (3162)
CANON 中试反应器启动及性能优化	孙庆花, 吴迪, 周家中, 郑志佳 (3169)
好氧段碳源浓度对同步去除和富集磷酸盐生物膜的影响	徐林建, 潘杨, 章豪, 冯鑫, 魏攀龙, 尤星怡 (3179)
有机物特性对 AAO 系统污泥沉降性能的影响	刘小博, 袁林江, 陈希, 薛欢婷 (3186)
不同污泥浓度下缺氧 FNA 对硝化菌活性的影响	吕心涛, 周桐, 田夏迪, 谷鹏超, 杨岸明, 王佳伟, 张树军 (3195)
ANAMMOX 菌铁自养反硝化工艺的稳定性	张文静, 黄勇, 毕贞, 胡羽婷, 董石语 (3201)
在线 NaClO 反洗对倒置 A ² O-MBR 系统微生物群落的影响	王旭东, 高森, 王莹莹, 杨永哲, 刚家斌, 符国力, 王磊 (3208)
基于有机物释放和经济性的污泥预处理方法评价	袁悦, 谭学军, 郑舍予 (3216)
北京市清水与再生水协同利用优化模型	张田媛, 谭倩, 王淑萍 (3223)
N-亚硝胺在不同处理工艺污水处理厂中的分布及其去除	柳王荣, 赵建亮, 杨愿愿, 姚理, 刘有胜, 应光国 (3233)
北京市生活污水中曲马多和芬太尼的赋存	周子雷, 杜鹏, 白雅, 韩胜, 黄红梅, 徐泽琼, 李喜青 (3242)
贵阳市污水处理厂中典型抗生素的污染水平及生态风险	杨钊, 李江, 张圣虎, 向福亮, 唐涛涛, 杨娅红 (3249)
紫色土丘陵区畜禽养殖场土壤中抗生素抗性基因分布特征	程建华, 唐翔宇, 刘琛 (3257)
四环素对污泥蚯蚓粪中微生物种群和抗性基因的影响	陈景阳, 夏慧, 黄魁, 吴颖 (3263)
热水解污泥厌氧消化过程中肠球菌抗生素抗性基因与毒力基因的转归	李慧莉, 裴媛玫, 李姗, 何芙蓉, 杨月婷, 魏源送, 佟娟 (3270)
鸡粪与中药渣共堆肥对抗生素抗性基因的影响	武晋萍, 陈建文, 刘勇, 张红, 李君剑 (3276)
宁武亚高山湖泊细菌群落的时空格局及驱动机制	王雪, 刘晋仙, 柴宝峰, 罗正明, 赵鹏宇, 暴家兵 (3285)
石家庄市春季景观水体 nirS 型反硝化细菌群落特征分析	张艺冉, 李再兴, 孙悦, 霍然, 孟文茹, 王凌霄, 申邵恒, 杨子程, 周石磊 (3295)
磷差异性调控水稻根际 nirK/nirS 型反硝化菌组成与丰度	湛钰, 高丹丹, 盛荣, 魏文学, 秦红灵, 张文钊, 侯海军, 汤亚芳 (3304)
会仙岩溶湿地、稻田与旱地土壤细菌群落结构特征比较	贾远航, 靳振江, 袁武, 程跃扬, 邱江梅, 梁锦桃, 潘复静, 刘德深 (3313)
湘中典型稻田系统 Cd 平衡分析	蒋凯, 邓潇, 周航, 龙坚, 李欣阳, 董霞, 王树兵, 刘文辉, 侯红波, 彭佩钦, 廖柏寒 (3324)
改良剂对根际土壤-水稻系统中镉运移的影响	李义纯, 王艳红, 唐明灯, 巫彬芳, 李林峰, 艾绍英, 凌志祥 (3331)
重金属固定植物促生细菌的筛选及其阻控小麦富集重金属效应	韩辉, 王晓宇, 蔡红, 姚伦广, 蔡倩迪, 王逸雪, 陈兆进 (3339)
不同品种辣椒镉亚细胞分布和化学形态特征差异	彭秋, 李桃, 徐卫红, 焦璐琛, 邓继宝 (3347)
添加磷对水稻-油菜轮作土壤 N ₂ O 排放影响	孙正, 苏荣琳, 徐鹏, 吴宏涛, 胡金丽, 赵劲松, 胡荣桂 (3355)
渭北旱原土地利用方式对土壤团聚体稳定性及其有机碳的影响	刘杰, 马艳婷, 王宪玲, Sompouviset Thongsouk, 李利敏, 秦亚旭, 赵志远, 郑伟, 翟丙年 (3361)
不同土地利用类型的土壤中多环芳烃的纵向迁移特征	鲁垠涛, 向鑫鑫, 张士超, 刘明丽, 王静, 李爽, 姚宏, 孙绍斌 (3369)
西湖景区土壤中邻苯二甲酸酯污染水平、来源分析和空间分布特征	廖健, 邓超, 陈怡, 周文钊, 林春绵, 张辉 (3378)
生物炭对壤土土壤容重和团聚体的影响	李倩倩, 许晨阳, 耿增超, 张久成, 陈树兰, 王慧玲, 张妍, 负方悦, 杨林, 董胜虎 (3388)
《环境科学》征订启事 (3194)	《环境科学》征稿简则 (3222)
信息 (3256, 3284, 3323)	

基于缺陷重构的类芬顿光催化剂在降解染料废水中的应用

唐清文^{1,2}, 安晓强², 兰华春², 刘会娟², 李海翔^{1*}

(1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 桂林 541004; 2. 清华大学环境学院水质与水生态研究中心, 北京 100084)

摘要:近年来, 通过缺陷调控提高催化剂催化性能引起了广泛关注, 而缺陷重构过程对光催化-类芬顿耦合反应的影响仍鲜有研究. 本文将含铁多酸分子强耦合到富含氧空位缺陷的二氧化钛(TiO_2)光催化剂(P25)表面, 考察了缺陷形成和二次重构过程对光催化-类芬顿协同催化降解有机染料活性的影响. 结果表明, 单氰胺复合后二次煅烧有利于 H_2 气氛处理生成的氧空位进行空间分布重构, 重构后的缺陷更为有利于 TiO_2 表面的光生电荷向含铁多酸分子界面转移. 借助 TiO_2 光催化剂光生电荷分离能力的提升和类芬顿试剂活性位点的增强, 缺陷重构的类芬顿光催化剂在降解亚甲基蓝染料的过程中催化活性提高了13倍.

关键词: 光催化; 二氧化钛; 类芬顿反应; 缺陷重构; 磷钨酸铁

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)07-3146-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201811170

Application of Fenton-like Photocatalysts Based on Defect Reconstruction in Degradation of Dye Wastewater

TANG Qing-wen^{1,2}, AN Xiao-qiang², LAN Hua-chun², LIU Hui-juan², LI Hai-xiang^{1*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Center for Water and Ecology, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In recent years, improving the performance of catalysts through defect modulation has attracted extensive attention. However, the impact of defect rearrangement on Fenton-like photocatalytic reactions has not been studied. In this study, Fe-containing polyoxometalate molecules were grafted onto the surface of defective TiO_2 . The influence of oxygen vacancy formation and the defect arrangement process on the catalytic activity was investigated. The results indicated that the calcination of cyanamide modified defective TiO_2 is beneficial for the spatial reconstruction of oxygen vacancies generated by H_2 atmosphere treatment. With rearranged structural defects, photo-generated electrons were prone to transfer from the surface of P25 to Fe-POM nanoparticles. Due to the enhanced charge separation in TiO_2 and the increased reactive sites on the Fenton-like reagent, Fenton-like photocatalysts with rearranged defects showed a 13-fold increase in catalytic activity during the degradation of dye molecules.

Key words: photocatalytic reaction; titanium dioxide; Fenton-like catalysis; defect rearrangement; iron phosphotungstate

由于具有化学稳定性好、安全无毒、来源丰富、氧化能力强等特点, P25 氧化钛被视为最具应用潜力的光催化剂之一. 例如, 相关研究表明通过制备石墨烯- TiO_2 光催化剂复合板催化降解五氯酚^[1]. 许文泽等^[2]的研究表明, 利用 P25 可有效地光催化降解阿散酸. 尽管近年来对其在降解水中有机染料物领域的应用进行了大量研究, 过快光生载流子复合引起的反应效率过低仍是制约其在实际工程中广泛应用的主要原因^[3]. 多反应协同的耦合型高级氧化技术能够有效解决单一水处理方法所面临的处理效率低、降解不彻底等问题, 因此日益引起研究者的关注^[4]. 光催化与类芬顿氧化技术相结合, 一方面光生电子对 Fe^{3+} 的还原具有促进作用, 通过提高 Fe^{2+} 浓度来促进芬顿反应效率, 另一方面芬顿反应中的 H_2O_2 与光生电子反应可以降低电子-空穴复合几率, 从而提高光催化降解效率^[5~7].

目前, 已有研究开发出多种类型的类芬顿光催

化剂, 如 $\text{Pt}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ 和 $\text{BFO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 等被用来协同去除水中难降解污染物^[8~10]. 开发更为有效的类芬顿光催化剂, 进一步提升催化降解效率仍是此类研究所面临的主要问题. 最新研究表明, 催化 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的过程与催化剂微观结构密切相关, 特别是光催化剂与类芬顿试剂的电子结构直接影响着电荷的界面转移效率^[11]. 因此, 对类芬顿光催化剂界面电子结构进行深入调控, 有望为高性能催化剂的开发提供新的途径.

氧空位是金属氧化物中最为常见的结构缺陷, 对材料的导电性、光学性质以及催化活性具有重要影响, 其在促进光生电荷分离中所起到的关键作用日益引起人们的关注^[12~14]. An 等^[15]的

收稿日期: 2018-11-22; 修订日期: 2019-01-20

基金项目: 国家优秀青年科学基金项目(51722811)

作者简介: 唐清文(1994~), 女, 硕士, 主要研究方向为光催化类芬顿材料, E-mail: 707090229@qq.com

* 通信作者, E-mail: lihaixiang0627@163.com

研究进一步发现, 含氮前驱物复合和煅烧过程对缺陷态 TiO_2 中氧空位的空间分布具有显著影响, Ti^{3+} 由体相向表面的迁移使缺陷重构的氧化钛在光催化还原水产氢反应中提高了光催化活性 13 倍. 鉴于氧空位引起的材料表面活性位点变化, 可以预见其将显著影响着类芬顿反应中 $\cdot\text{OH}$ 的产生过程, 而氧空位重排过程对催化效率的影响仍然知之甚少.

基于此, 本研究主要评价了氧空位重构后的 P25 类芬顿光催化剂对亚甲基蓝 (MB) 染料的去除效能, 研究了氧空位重构过程对类芬顿光催化耦合体系反应的影响, 采用自由基捕获等方法探讨了协同反应降解 MB 的主要机制.

1 材料与方法

1.1 实验试剂

二氧化钛光催化剂采用德国德固赛公司生产的 P25; 亚甲基蓝 (MB)、过氧化氢 (H_2O_2)、盐酸 (HCl) 为分析纯, 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na)、苯醌 (BQ)、叔丁醇 (TBA) 为优级纯, 均购于国药集团化学试剂有限公司; 磷钨酸 ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、单氰胺 (Cyanamide)、六水合氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 为分析纯, 购于百灵威科技有限公司; DMPPO (5,5-dimethyl-1-pyrrolin-N-oxide) 购于 Sigma-Aldrich 公司.

1.2 材料制备

1.2.1 P25 光催化剂氧空位的产生及缺陷重构

采用氢气气氛下煅烧还原的方法制备富含缺陷态的氧化钛光催化剂^[15]. 取一定量的 P25 放置于石英舟中, 在 H_2/Ar 混合气体条件下流速为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的水平管式炉中, 以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升温到 450°C 反应 4 h, 冷却后得到所需产生大量氧空位的粉末 (P25-Vo). 为了实现氧空位的重构, 将 P25-Vo 和单氰胺以一定的比例加入到 30 mL 水中, 水浴加热搅干后将得到的粉末置于加盖的坩埚中, 在马弗炉中以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率加热到 550°C , 保温 4 h 后冷却至室温, 将得到的白色固体用玛瑙瓷研钵研磨成粉末, 缺陷重构后的样品标记为 P25-Vo-R.

1.2.2 氧化钛/含铁多酸类芬顿光催化剂的制备

采用浸渍法制备含铁多酸/P25 类芬顿光催化剂^[11]. 将 3 mg $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 100 mL pH 为 1 的水中, 加入 14 mg $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 强烈搅拌溶解, 形成 $\text{Fe}(\text{III})\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ 溶液. 向上述溶液中加入 100 mg 以上制备的光催化剂, 超声水浴下分散 0.5 h. 60°C 持续搅拌 12 h 后, 将悬浮液

进行抽滤分离、水洗干燥, 得到含铁多酸/P25 纳米复合材料 (Fe-POM/P25-Vo-R).

1.3 催化剂的结构表征

采用德国 Bruker 公司 D8 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 测定催化剂的晶体结构; 通过日本电子株式会社场发射扫描电镜 (FE-SEM, JSM-7600F, JEOL) 和高分辨率透射电镜 (HR-TEM, JEOL-2100f) 观察样品的形貌. 利用 XPS 光谱仪 (ESCALab220I-XL) 进行了 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析. 电子自旋共振 (ESR) 分析和电子顺磁共振 (EPR) 是由 Bruker E500 光谱仪进行测定. 使用美国 Varian Gary 5000 型紫外-可见-近红外分光光度计 (UV-vis DRS) 对催化剂的光吸收能力进行表征.

1.4 光催化实验方法

以亚甲基蓝 (MB) 为模拟污染物分子, 对合成催化剂的光催化降解能力进行评价. 在 100 mL 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的染料溶液中加入 50 mg 催化剂和 50 mmol H_2O_2 , 悬浮液在黑暗中超声分散 30 min 后磁力搅拌 1.5 h, 以达到吸附/解吸附平衡. 随后, 以氙灯 (北京中教金源 CEL-HXF300 型) 为光源开始光催化降解, 光强为 $200 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. 反应中采用循环冷水保持恒温条件, 在固定时间间隔用 5 mL 注射器取一定量水样, 用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤. 采用紫外可见分光光度计 (U-3900, 日本) 在波长为 664 nm 处测定溶液的光吸收, 确定染料污染物浓度并绘制 $(c/c_0)-t$ 曲线.

2 结果与讨论

2.1 样品的形貌和结构表征

首先采用 XRD 分析了样品的晶相结构. 从图 1 可以看出, P25 和 Fe-POM/P25-Vo-R 光催化剂呈现出相类似的衍射图谱. 在 25.4° 、 37.8° 、 48.2° 、 53.8° 、 55.08° 、 62.7° 、 68.8° 和 70.4° 的峰归结为

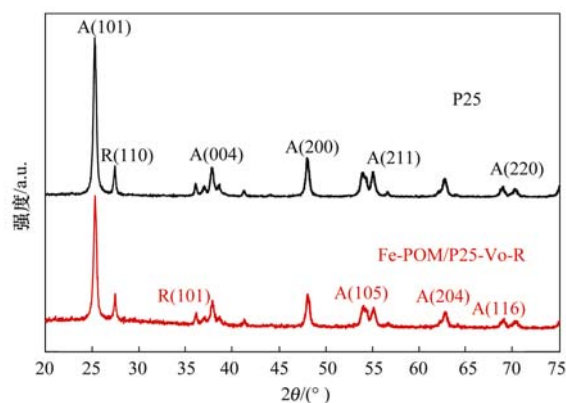


图1 P25 纳米粒子和 Fe-POM/P25-Vo-R 的 X 射线衍射谱
Fig. 1 X-Ray diffraction patterns of P25 nanoparticles and the Fe-POM/P25-Vo-R

锐钛矿型 TiO_2 (JCPDS 21-1272), 而 27.6° 和 36.3° 则对应于金红石相的 TiO_2 (JCPDS 89-4921). 氧空位的形成和重构过程对催化剂的晶体结构影响不大, 这与前期研究结果相一致. 此外, 由于含铁多酸分子相对含量较低且高度分散, 没有在谱图中出现相对应的衍射峰值.

图2是复合多酸分子前后 P25 光催化剂的 SEM 图像, 从图2(a)中可以看到, P25 氧化钛为粒径较为均匀的纳米颗粒, 复合磷钨酸铁 Fe-POM/P25-Vo-R 仍然保持原始形貌[图2(b)], 说明缺陷重构和复合过程对颗粒形貌没有明显影响, 这与 XRD 的结论相一致.

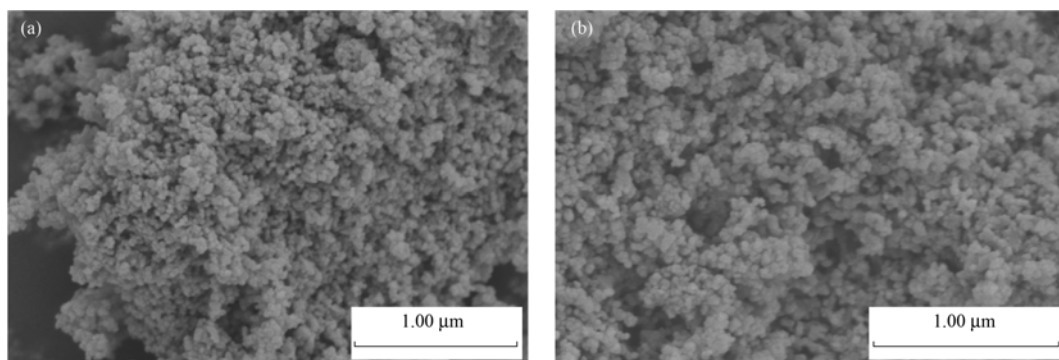


图2 P25 和 Fe-POM/P25-Vo-R 的扫描电镜图

Fig. 2 Scanning electron microscopy of P25 and Fe-POM/P25-Vo-R

由图3(a)可以看出, P25 纳米颗粒的平均粒径为 20 nm, 其中 0.350 nm 和 0.325 nm 的晶格条纹分别与锐钛矿 TiO_2 的 (101) 晶面和金红石 TiO_2 的 (110) 晶面对应. H_2 还原处理使得纳米粒子晶格条纹变得模糊, 边缘出现明显的非晶壳层, 证明氧空位缺陷结构的形成[图3(b)]^[16~19]. 不同的是, 复合氰胺二次煅烧后的氧化钛晶格条纹得到较好的恢复, 并且非晶壳层区域减少, 这与前期研究中氧化钛氧空位重构的现象相一致[图3(c)]^[15]. 图3

(d) 显示的是 Fe-POM/P25-Vo-R 复合材料的典型 TEM 图像, 催化剂保持了纳米颗粒的主要形貌, 唯一不同的是颗粒表面出现明显的簇状分子沉积, 结合 EDS 能谱分析中检测到的 Fe、W 和 O 信号可知(图4), 直径小于 1 nm 的簇状结构为磷钨酸铁分子, 团簇结构的高度均匀分散表明复合催化剂具有良好的界面接触^[20].

利用 UV-vis 对氧空位生成及重构过程对催化剂光学吸收能力的影响进行了研究. 图5(a)中,

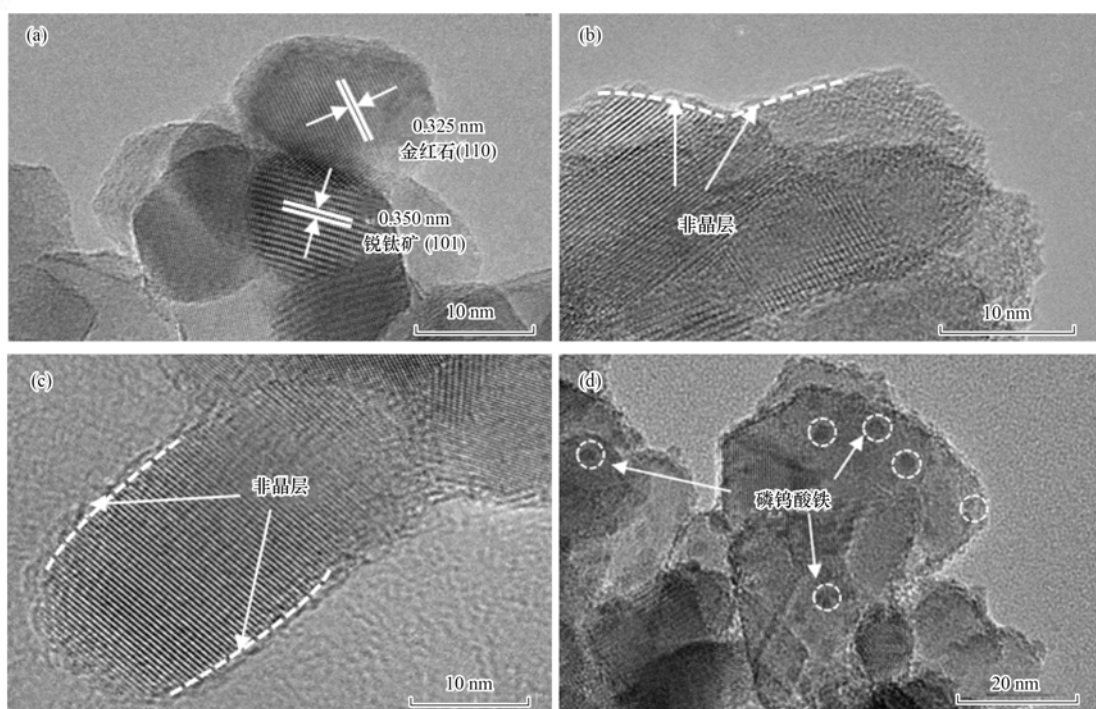


图3 P25、P25-Vo、P25-Vo-R 和 Fe-POM/P25-Vo-R 的透射电镜图

Fig. 3 Transmission electron microscopy of P25, P25-Vo, P25-Vo-R and Fe-POM/P25-Vo-R

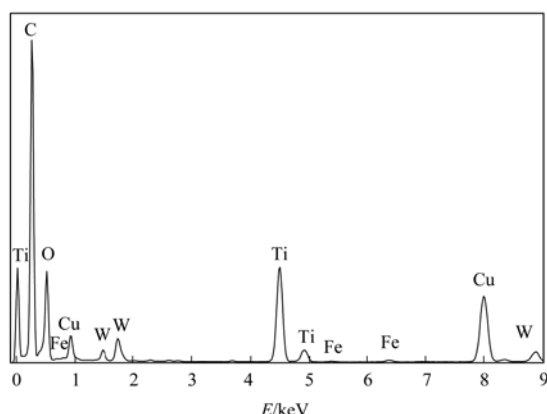


图4 Fe-POM/P25-Vo-R 的 X 射线能谱

Fig. 4 Energy dispersive spectrum for Fe-POM/P25-Vo-R

P25 的光吸收带边位于 390 nm 附近, 与氧化钛 3.2 eV 的光学带宽相一致. 氢气还原处理使 P25-Vo 中形成大量缺陷能级, 因此其在可见光区产生明显的吸收, 带边吸收向可见光区移动^[21]. 二次煅烧处理

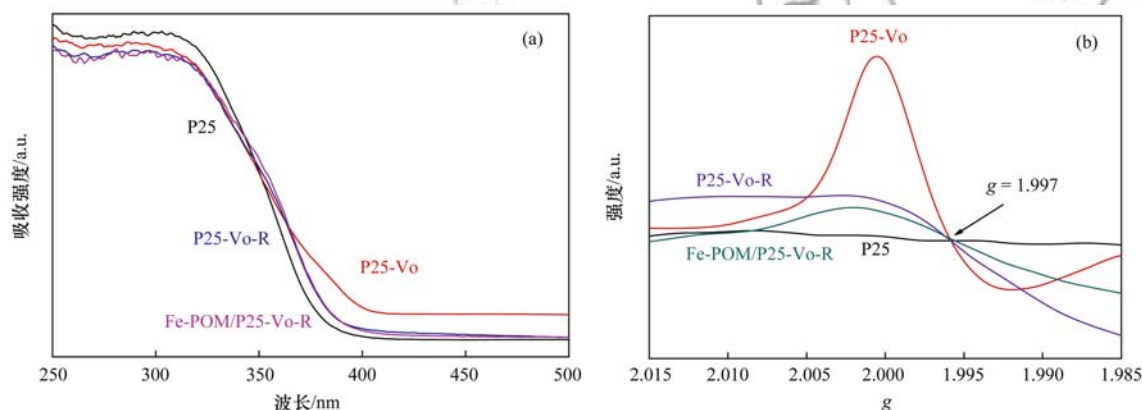


图5 P25、P25-Vo、P25-Vo-R 和 Fe-POM/P25-Vo-R 的紫外可见吸收光谱和电子顺磁共振谱

Fig. 5 Ultraviolet-visible spectroscopy and electron paramagnetic resonance spectra of P25, P25-Vo, P25-Vo-R, and Fe-POM/P25-Vo-R

本研究进一步采用 XPS 对缺陷重构过程进行了深入解析. 如[图 6(a)]所示, 原始 P25 的 Ti2p 谱中, 458.5 eV 和 464.1 eV 处的峰值分别对应于 Ti2p_{3/2} 和 Ti2p_{1/2}. 在复合 Fe-POM 前, 增加缺陷 Ti2p 峰没有明显地变化, 虽然 HR-TEM 和 ESR 技术为氧空位的形成和重排提供了具体证据, 但 TiO₂ 光催化剂的 Ti 谱中没有观察到 Ti³⁺ 对应的峰. 很有可能是表面 Ti³⁺ 容易被大气中的氧分子中和, 这与之前的报道一致^[26]. 因此, TiO₂ 的 Ti 谱中没有观察到 Ti³⁺ 对应的峰. 然而, 当含有缺陷的 P25 与 Fe-POM 纳米颗粒复合时, 可以明显地看到 Ti 2p 向更高结合能方向偏移. 这一现象表明, TiO₂ 与 Fe-POM 形成异质结后, 氧空位引起的自由电子被多酸金属分子有效捕获. 这个电荷转移过程对于多酸分子的电子结构具有明显影响, 原始多酸纳米颗粒高分辨率 W 4f 谱中, 在 37.8 eV 和 35.7 eV 处存在两个明显的对称峰, 分别对应 W 4f_{7/2} 和 W 4f_{5/2} [图 6

后催化剂的可见光吸收消失, 带边也移回初始状态, 验证了氧空位的修复重构过程.

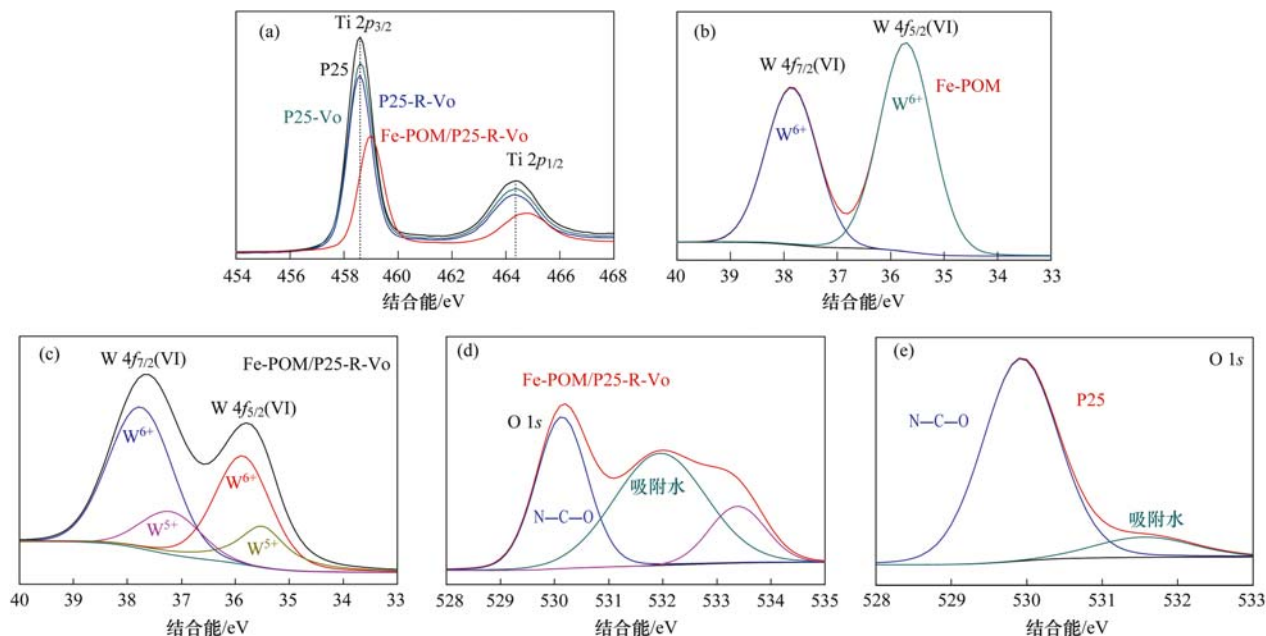
为了弄清缺陷调控过程对催化剂微观结构的影响, EPR 被广泛用于表征氧化物中氧空位的存在^[22, 23]. 如图 5(b) 中, 原始 P25 未检测到明显的 EPR 信号. 氢气氛围煅烧样品在 g 值为 1.997 处出现强的顺磁吸收峰, 该峰来自于未配对电子, 样品中出现了大量的 Ti³⁺^[24, 25], 表明在热还原过程中形成了大量的氧空位缺陷. 有趣的是, 单氰胺复合处理后 P25-Vo-R 样品的 EPR 信号显著降低, 氧空位缺陷数量减少, 但此时材料的氧空位缺陷数量比原始 P25 多, 这与笔者前期的结果相一致^[15]. 这种缺陷重构界面无疑将对复合催化剂界面电荷转移产生影响, Fe-POM/P25-Vo-R 的 EPR 信号进一步降低表明重构后氧化钛表面的电子有效地转移到了类芬顿试剂表面.

(b)]. 而在图 6(c) 的 Fe-POM/P25-Vo-R W 4f 谱中, 两个峰呈现出明显的非对称形态, 经过分峰拟合发现, 除了 W⁶⁺ 的两个峰外, 在 35.4 eV 和 37.2 eV 低结合能处分别出现了额外的峰, 这表明电子从重构氧化钛向多酸分子的界面转移促使复合催化剂中形成还原态 W⁵⁺. 需要指出的是, 本研究发现 W⁵⁺ 可以作为新的活性位点提高类芬顿催化效率, 多酸分子的引入也使得 TiO₂ 光催化表面活性氧的生成能力得到了提升^[11]. 相对于原始 P25, Fe-POM/P25-Vo-R 的 O1s 谱中, 533.5 eV 处峰的出现表明, 催化剂表面氧空位处活性氧物种数量显著提高[图 6(d)], 而这些活性氧物种将在光催化降解反应中对催化活性发挥重要作用^[27, 28].

2.2 类芬顿光催化剂降解染料活性及机制研究

2.2.1 光催化活性评价

模拟太阳光下有机污染物降解对不同结构类芬顿光催化剂的催化活性进行了评价. 如图 7(a) 所



图(e)为(d)的局部放大

图 6 P25、P25-Vo、P25-Vo-R 和 Fe-POM/P25-Vo-R 的 X 射线光电子能谱

Fig. 6 X-ray photoelectron spectroscopy of P25, P25-Vo, P25-Vo-R, and Fe-POM/P25-Vo-R

示,在纯光催化下,原始 P25 在降解亚甲基蓝(MB)的反应中光活性较差,12 min 后降解率仅达到 15%。氧空位生成及重构对催化剂性能有一定程度的提升。虽然在光催化体系中加入 H_2O_2 有助于提高 P25-Vo-R 的活性,但其染料脱色能力仍非常有限。而 Fe-POM 与 H_2O_2 的共存则显著提高了催化性能,降解率在 6 min 达到 99%,说明光催化与类芬顿反应间具有协同效应。与原始 P25 相比,增强染料的去除率达 13 倍,显示了类芬顿光催化剂的巨大潜力。

本文进一步研究了实验条件对复合催化剂性能的影响。如图 7(b)所示,Fe-POM/P25-Vo-R/ H_2O_2 在暗态下没有明显的降解染料活性,表明光照对于界面耦合作用的发挥具有重要影响。Fe-POM/P25-Vo-R/ H_2O_2 在光照下平均降解速率常数是 Fe-

POM/P25/ H_2O_2 的 5.3 倍,Fe-POM/P25-Vo-R 的光照下活性是 Fe-POM/P25-Vo 催化剂的 1.6 倍,表明 P25 光催化剂的氧空位调制确实具有其独特的界面电荷转移,能够显著提高类芬顿催化剂的活性。

2.2.2 光催化降解机制

为了揭示类芬顿光催化反应的机制,研究进行了自由基猝灭实验。分别在反应溶液中加入乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、苯醌(BQ)、叔丁醇(TBA)作为 h^+ 、 $O_2^{\cdot-}$ 和 $\cdot OH$ 的猝灭剂^[29]。如图 8(a)所示,添加 BQ 导致 MB 的降解得到显著抑制。相对而言,TBA 和 EDTA-2Na 则导致 MB 去除率一定程度地下降。因此, $O_2^{\cdot-}$ 是 Fe-POM/P25-Vo-R 催化剂氧化降解污染物的主导活性物种,同时 $\cdot OH$ 和光生空穴发挥了次要作用。以上研究表明复合催化剂表面吸附还原态活性氧物种得到明显增强,这也

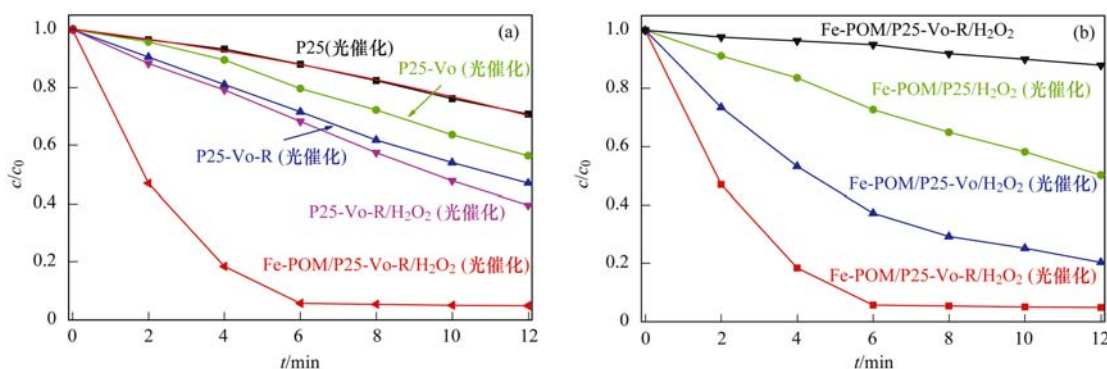


图 7 不同反应体系下光催化剂对亚甲基蓝的降解效率

Fig. 7 Degradation efficiency of MB by photocatalyst in different reaction systems

与 $O_2^{\cdot-}$ 主导的光催化降解机制相吻合。

利用荧光光谱(PL)研究了异质结构界面附近的电荷转移行为。如图8(b)所示, P25 在 PL 光谱的 410 nm 左右呈现出明显荧光发射。氧空位重构后样品的 PL 峰明显减弱, 表明该样品内部光生载流子复合明显减弱。因此, 重构后的氧空位可以作为电子快速传输通道, 使得光生载流子更容易到达纳米颗粒表面参与化学反应^[30]。Fe-POM 的负载进一步降低了发射峰强度, 说明 Fe-POM/P25-Vo-R 中的载流子可以被有效分离, 即光生电子可以进一步从 P25-Vo-R 转移到 POM 分子。因此, 缺陷调制

的 P25 在光还原反应中表现出优异的活性, 这与 ESR 测试中 Fe-POM/P25-Vo-R 生成 $O_2^{\cdot-}$ 的信号显著增加的结果相一致[图9(a)]^[31]。

催化剂的稳定性对于其反应应用至关重要, 因此通过循环降解实验对 Fe-POM/P25-Vo-R 的催化稳定性进行了评价。如图9(b)所示, 4 次光催化循环实验后, Fe-POM/P25-Vo-R 的催化活性没有明显的降低, 催化剂仅仅由于表面吸附染料能力的降低导致降解效率的轻微下降。因此, 本研究所制备的 Fe-POM/P25-Vo-R 具有较高的光催化活性和稳定性。

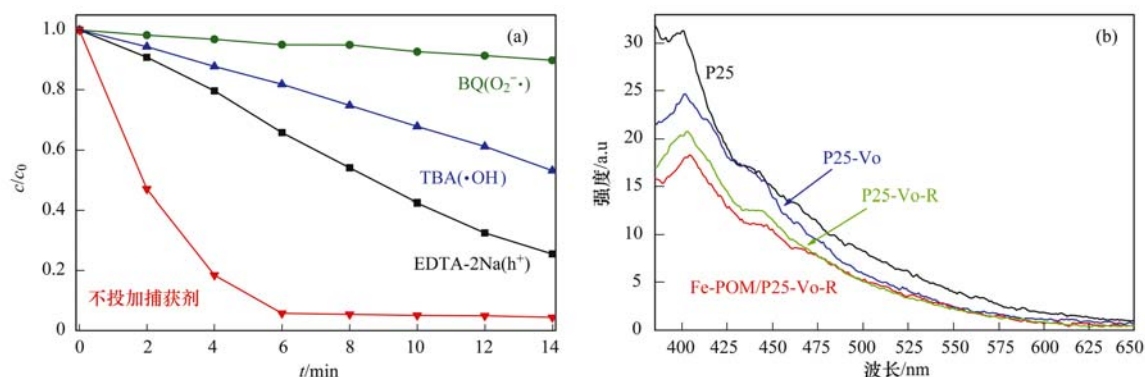


图8 不同自由基清除剂对 Fe-POM/P25-Vo-R 降解 MB 的影及不同样品的荧光吸收谱

Fig. 8 Degradation of MB dyes over Fe-POM/P25-Vo-R in the presence of different scavengers and photoluminescence spectra of the different samples

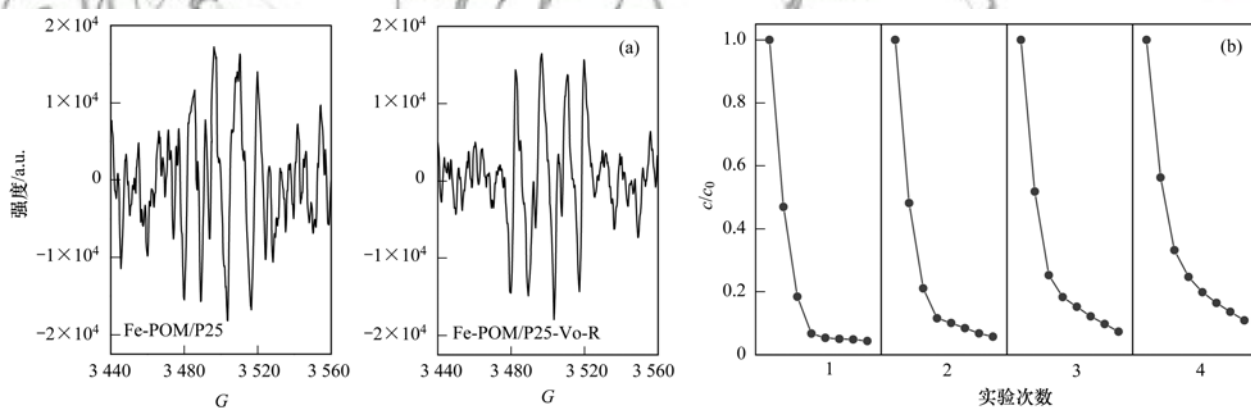


图9 不同样品水溶液中 DMPO $O_2^{\cdot-}$ 加合物的电子自旋共振谱及 Fe-POM/P25-Vo-R 在 4 个循环内的催化稳定性

Fig. 9 Electron spin-resonance spectroscopy of DMPO $O_2^{\cdot-}$ adducts in aqueous solution of the different samples and catalytic stability of the Fe-POM/P25-Vo-R within the four cycle runs

图10 对类芬顿光催化反应所遵循的反应机制进行了阐释。首先, 氧化钛中氧空位的生成和重构能够在一定程度上提高光催化降解 MB 的效率。依据前期研究结果^[15], 氧空位能够显著增强氧气分子在缺陷位点的表面吸附, 从而有利于电子还原氧气生成 $O_2^{\cdot-}$, 而自由基猝灭实验表明, $O_2^{\cdot-}$ 恰恰是光催化反应中的主要氧化活性物种。重构的贡献则为进一步提升光生电荷的表面分离, 降低载流子复合几率^[32]。另一方面, 在 H_2O_2 和 Fe-

POM 共同存在的条件下, 氧空位的形成和重构使复合催化剂降解 MB 活性得到了显著提高, 研究表明缺陷重构有利于形成多酸/氧化钛强界面耦合作用, 从而诱导含铁多酸分子表面 W^{5+} 活性位点的生成, 类芬顿反应活性的提升使得催化剂产生 $\cdot OH$ 能力得到增强。光生电子从 P25 到 Fe-POM 的高效转移则能够加速 Fe^{3+}/Fe^{2+} 的循环, 从而借助光催化与类芬顿反应间的协同作用高效降解去除污染物^[33]。

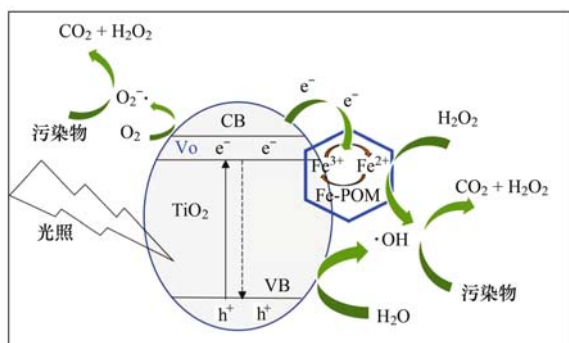


图 10 光辅助-类芬顿反应去除污染物的原理

Fig. 10 Schematic illustration of the photo-assisted Fenton-like reaction for contaminant removal

3 结论

(1) 通过在氢气环境中煅烧 P25 粉末得到富含大量氧空位的光催化剂, 采用单氰胺复合煅烧实现了催化剂氧空位缺陷的微观重构, 利用浸渍法合成出磷钨酸铁负载的缺陷重构型类芬顿光催化剂 Fe-POM/P25-Vo-R. 并且在微观形貌上, 缺陷重构和复合过程对颗粒形貌和尺寸没有明显影响。

(2) 在模拟自然光照光催化降解 MB 废水实验中, 与原始 P25 氧化钛相比, 缺陷重构型类芬顿类光催化剂降解亚甲基蓝染料能力得到 13 倍的提升, 表明缺陷调控为开发高效类芬顿光催化剂提供了有效手段。类芬顿光催化剂经过 4 次重复使用后, 光催化性能没有明显下降, 表明材料具有较高的光催化活性和稳定性。

(3) 复合催化剂形成多酸/氧化钛强界面耦合作用不仅有效促进光生电子从 P25 向含铁多酸分子的界面转移, 降低电子-空穴复合几率, 电荷转移也进一步激活类芬顿试剂表面活性位点, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 循环反应的加速使体系呈现出明显的协同效应, 从而提高光催化降解效率。

参考文献:

- [1] 徐琪, 周泽宇, 王洪涛. 石墨烯-TiO₂ 光催化剂复合板制备及其对五氯酚的催化降解[J]. 环境科学, 2016, **37**(8): 3079-3085.
Xu Q, Zhou Z Y, Wang H T. Generation of graphene-titanium dioxide nanotubes catalytic board and its photocatalysis capability to degrade pentachlorophenol[J]. Environmental Science, 2016, **37**(8): 3079-3085.
- [2] 许文泽, 杨春风, 李静, 等. 二氧化钛光催化氧化阿散酸[J]. 环境科学, 2016, **37**(1): 193-197.
Xu W Z, Yang C F, Li J, et al. Photocatalytic oxidation of p-arsanilic acid by TiO₂ [J]. Environmental Science, 2016, **37**(1): 193-197.
- [3] Du Y C, Liu W W, Qiang R, et al. Shell thickness-dependent microwave absorption of core-shell Fe₃O₄@C composites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, **6**(15): 12997-13006.
- [4] Wang N, Du Y C, Ma W J, et al. Rational design and synthesis of SnO₂-encapsulated α -Fe₂O₃ nanocubes as a robust and stable photo-Fenton catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, **210**: 23-33.
- [5] Doumic L I, Soares P A, Ayude M A, et al. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of a synthetic cotton-textile dyeing wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **277**: 86-96.
- [6] Ortega-Liébana M C, Sánchez-López E, Hidalgo-Carrillo J, et al. A comparative study of photocatalytic degradation of 3-chloropyridine under UV and solar light by homogeneous (photo-Fenton) and heterogeneous (TiO₂) photocatalysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, **127**: 316-322.
- [7] 汪快兵, 方迪, 徐峙晖, 等. 生物合成施氏矿物作为类芬顿反应催化剂降解甲基橙的研究[J]. 环境科学, 2015, **36**(3): 995-999.
Wang K B, Fang D, Xu Z H, et al. Biosynthetic schwertmannite as catalyst in Fenton-like reactions for degradation of methyl orange[J]. Environmental Science, 2015, **36**(3): 995-999.
- [8] Lee K T, Chuah X F, Cheng Y C, et al. Pt coupled ZnFe₂O₄ nanocrystals as a breakthrough photocatalyst for Fenton-like processes- photodegradation treatments from hours to seconds[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, **3**(36): 18578-18585.
- [9] Luo W, Zhu L H, Wang N, et al. Efficient removal of organic pollutants with magnetic nanoscaled BiFeO₃ as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst[J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(5): 1786-1791.
- [10] Yoon M, Oh Y, Hong S, et al. Synergistically enhanced photocatalytic activity of graphitic carbon nitride and WO₃ nanohybrids mediated by photo-Fenton reaction and H₂O₂ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, **206**: 263-270.
- [11] An X Q, Wu S Q, Tang Q W, et al. Strongly coupled polyoxometalates/oxygen doped g-C₃N₄ nanocomposites as Fenton-like catalysts for efficient photodegradation of sulfosalicylic acid[J]. Catalysis Communications, 2018, **112**: 63-67.
- [12] An X Q, Zhang L, Wen B, et al. Boosting photoelectrochemical activities of heterostructured photoanodes through interfacial modulation of oxygen vacancies [J]. Nano Energy, 2017, **35**: 290-298.
- [13] Jin H, Tian X K, Nie Y L, et al. Oxygen vacancy promoted heterogeneous Fenton-like degradation of ofloxacin at pH 3.2-9.0 by Cu substituted magnetic Fe₃O₄@FeOOH nanocomposite[J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(21): 12699-12706.
- [14] Wei T C, Zhu Y N, Gu Z A, et al. Multi-electric field modulation for photocatalytic oxygen evolution: Enhanced charge separation by coupling oxygen vacancies with faceted heterostructures[J]. Nano Energy, 2018, **51**: 764-773.
- [15] An X Q, Hu C Z, Lan H C, et al. Oxygen vacancy mediated construction of anatase/brookite heterophase junctions for high-efficiency photocatalytic hydrogen evolution [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, **5**(47): 24989-24994.
- [16] Zhang H, Cai J M, Wang Y T, et al. Insights into the effects of surface/bulk defects on photocatalytic hydrogen evolution over TiO₂ with exposed {001} facets [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, **220**: 126-136.
- [17] Yuan W T, Wang Y, Li H B, et al. Real-time observation of reconstruction dynamics on TiO₂(001) surface under oxygen via an environmental transmission electron microscope [J]. Nano Letters, 2016, **16**(1): 132-137.
- [18] Chen X B, Liu L, Yu P Y, et al. Increasing solar absorption for

- photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals[J]. *Science*, 2011, **331**(6018): 746-750.
- [19] Lü X J, Chen A P, Luo Y K, *et al.* Conducting interface in oxide homojunction: Understanding of superior properties in black TiO₂[J]. *Nano Letters*, 2016, **16**(9): 5751-5755.
- [20] Liu J H, Xie S Y, Geng Z B, *et al.* Carbon nitride supramolecular hybrid material enabled high-efficiency photocatalytic water treatments [J]. *Nano Letters*, 2016, **16**(10): 6568-6575.
- [21] Li J L, Zhang M, Guan Z J, *et al.* Synergistic effect of surface and bulk single-electron-trapped oxygen vacancy of TiO₂ in the photocatalytic reduction of CO₂ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **206**: 300-307.
- [22] Su T, Yang Y L, Na Y, *et al.* An insight into the role of oxygen vacancy in hydrogenated TiO₂ nanocrystals in the performance of dye-sensitized solar cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(6): 3754-3763.
- [23] Das T K, Ilaiyaraja P, Sudakar C. Template assisted nanoporous TiO₂ nanoparticles: The effect of oxygen vacancy defects on photovoltaic performance of DSSC and QDSSC[J]. *Solar Energy*, 2018, **159**: 920-929.
- [24] Coronado J M, Maira A J, Conesa J C, *et al.* EPR study of the surface characteristics of nanostructured TiO₂ under UV irradiation[J]. *Langmuir*, 2001, **17**(17): 5368-5374.
- [25] Xiong L B, Li J L, Yang B, *et al.* Ti³⁺ in the surface of titanium dioxide: Generation, properties and photocatalytic application[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2012, **2012**: 831524.
- [26] Zhao Y F, Chen G B, Bian T, *et al.* Defect-rich ultrathin ZnAl-layered double hydroxide nanosheets for efficient photoreduction of CO₂ to CO with water[J]. *Advanced Materials*, 2015, **27**(47): 7824-7831.
- [27] Fang G D, Deng Y M, Huang M, *et al.* A mechanistic understanding of hydrogen peroxide decomposition by vanadium minerals for diethyl phthalate degradation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(4): 2178-2185.
- [28] Lian Z C, Wang W C, Li G S, *et al.* Pt-enhanced mesoporous Ti³⁺/TiO₂ with rapid bulk to surface electron transfer for Photocatalytic hydrogen evolution[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(20): 16959-16966.
- [29] 王阿楠, 滕应, 骆永明. 二氧化钛 (P25) 光催化降解二苯砷酸的研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(10): 3800-3806.
- Wang A N, Teng Y, Luo Y M. Photo-catalytical degradation of diphenylarsinic acid by TiO₂ (P25) [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(10): 3800-3806.
- [30] Gesenhues U. Al-doped TiO₂ pigments: Influence of doping on the photocatalytic degradation of alkyd resins [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001, **139**(2-3): 243-251.
- [31] Kong X C, Xu Y M, Cui Z D, *et al.* Defect enhances photocatalytic activity of ultrathin TiO₂ (B) nanosheets for hydrogen production by plasma engraving method[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **230**: 11-17.
- [32] Wang Y B, Zhao X, Cao D, *et al.* Peroxymonosulfate enhanced visible light photocatalytic degradation bisphenol A by single-atom dispersed Ag mesoporous g-C₃N₄ hybrid[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **211**: 79-88.
- [33] Xia L G, Bai J, Li J H, *et al.* High-efficient energy recovery from organics degradation for neutral wastewater treatment based on radicals catalytic reaction of Fe²⁺/Fe³⁺-EDTA complexes [J]. *Chemosphere*, 2018, **201**: 59-65.

CONTENTS

Health Benefit Evaluation for Air Pollution Prevention and Control Action Plan in China	WU Wei-ling, XUE Wen-bo, WANG Yan-li, <i>et al.</i> (2961)
Scenario Simulation Study Constrained by the Ambient Air Quality Standards in Nanjing	XIE Fang-jian, SHI Zhi-hao, LI Jing-yi, <i>et al.</i> (2967)
Characteristics and Source Analysis of Water-Soluble Ions in PM _{2.5} in Zhengzhou	YANG Liu-ming, WANG Shen-bo, HAO Qi, <i>et al.</i> (2977)
Relationship Between Atmospheric Visibility and PM _{2.5} Concentrations and Distributions	WANG Ji-kang, ZHANG Heng-de, GUI Hai-lin, <i>et al.</i> (2985)
Characteristics of VOCs Emitted from the Rubber Tire Manufacturing Industry Based on the Inverse-Dispersion Calculation Method	BAI Hong-xiang, WEI Wei, WANG Ya-ting, <i>et al.</i> (2994)
Stable Carbon Isotope Compositions and Source Apportionments of Volatile Aromatic Compounds in the Urban Atmosphere of Taiyuan, China	LI Ying-hui, YAN Yu-long, LI Zhi-sheng, <i>et al.</i> (3001)
Spectral Distribution and Pollution Characteristics of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Air of an Office Building Clustered Area	WANG Lin, DENG Ya-jia, LIAO Xiao-yong, <i>et al.</i> (3008)
Characterizing Chromophoric Dissolved Organic Matter in Key Lakes in the Middle Reaches of the East Route of the South-North Water Diversion Project	ZHANG Liu-qing, PENG Kai, ZHOU Lei, <i>et al.</i> (3018)
Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes in Different Water Bodies in Hilly and Gully Regions of the Loess Plateau	ZHANG He-hui-zi, YU Kun-xia, LI Zhan-bin, <i>et al.</i> (3030)
Analysis of Total Organic Carbon Source Differences Between New and Old Cascade Reservoirs using Carbon and Nitrogen Isotopes	WANG Cong-feng, HU Zi-long, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (3039)
Pollution Sources and the Stratification Effects on Water Quality in Lijiahe Reservoir	XU Jin, HUANG Ting-lin, LI Kai, <i>et al.</i> (3049)
Distribution and Potential Risk of Organochlorine Pesticides in the Soil of a Submerged Area Around Miyun Reservoir	WANG Xia, ZHANG Qing-zhuo, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (3058)
Distribution, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Waters of the Yinchuan Wetlands	TIAN Da-nian, DANG Li-hui, DING Run-mei, <i>et al.</i> (3068)
Comparison of the Geochemical Characteristics of Karst Springs of a Vertically Zoned Climate Region under Human Activity: A Case of Shuifang Spring and Bitan Spring in the Jinfo Mountain Area, Chongqing	XIE Guo-wen, YANG Ping-heng, SHENG Ting, <i>et al.</i> (3078)
Groundwater Chemical Characteristics and Analysis of Their Controlling Factors in an Alluvial Fan of Jianjiang River	TANG Jin-ping, ZHANG Qiang, HU Yang, <i>et al.</i> (3089)
Dynamics of Epilithic Algae Communities and Their Relationship with Environmental Factors During Storage and Non-storage Periods in the Three Gorges Reservoir	FU Jun-ke, LIU Li, HE Xin-yu, <i>et al.</i> (3099)
Influence of Rainfall on the <i>in situ</i> Growth of Dominant Algae Species in Xiangxi River	WENG Chuan-song, LIU De-fu, ZHANG Jia-lei, <i>et al.</i> (3108)
Decomposition of <i>Myriophyllum aquaticum</i> and the Associated Release of Nitrogen and Phosphorus	TONG Xiong, LUO Pei, LIU Feng, <i>et al.</i> (3118)
Optimization of the Parameters for Microalgae Immobilization and Analysis of Its Recovery Potential for Ammonia Nitrogen in Wastewater	LIU Xiang, WANG Jing-yao, WU Juan-juan, <i>et al.</i> (3126)
Ammonium Adsorption Characteristics in Aqueous Solution by Titanate Nanotubes	ZHANG Zheng, FENG Chang-sheng, ZHANG Xiao-nui, <i>et al.</i> (3135)
Application of Fenton-like Photocatalysts Based on Defect Reconstruction in Degradation of Dye Wastewater	TANG Qing-wen, AN Xiao-qiang, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> (3146)
Degradation of RBK5 with Peroxymonosulfate Efficiently Activated by N-Doped Graphene	YU Yong-bo, HUANG Wan, DONG Zheng-yu, <i>et al.</i> (3154)
Effect of Cu ²⁺ on Denitrification Using NO ₂ ⁻ as an Electron Acceptor	MAI Wen-ke, PENG Yong-zhen, JI Jian-tao (3162)
Start-up and Performance Optimization of a CANON Pilot Reactor	SUN Qing-hua, WU Di, ZHOU Jia-zhong, <i>et al.</i> (3169)
Effects of Aerobic Carbon Sources on Biofilm with Simultaneous Phosphate Removal and Enrichment	XU Lin-jian, PAN Yang, ZHANG Hao, <i>et al.</i> (3179)
Effect of Organic Characteristics on Sludge Settability in an AAO System	LIU Xiao-bo, YUAN Lin-jiang, CHEN Xi, <i>et al.</i> (3186)
Effect of Free Nitrous Acid on the Activity of Nitrifying Bacteria in Different Sludge Concentrations Under Anoxic Conditions	LÜ Xin-tao, ZHOU Tong, TIAN Xia-di, <i>et al.</i> (3195)
Stability of ZVI-dependent Autotrophic Denitrification by ANAMMOX Bacteria	ZHANG Wen-jing, HUANG Yong, BI Zhen, <i>et al.</i> (3201)
Effect of On-line NaClO Backwashing on Microbial Communities in an Inverted A ² O-MBR System	WANG Xu-dong, GAO Miao, WANG Ying-ying, <i>et al.</i> (3208)
Evaluation of Organic Matter Release and Economy for Various Pretreatments of Sewage Sludge	YUAN Yue, TAN Xue-jun, ZHENG She-yu (3216)
Model-based Optimization for the Coordinated Supply of Clear and Reclaimed Water in the Central Districts of Beijing, China	ZHANG Tian-yuan, TAN Qian, WANG Shu-ping (3223)
Occurrence and Removal of N-nitrosamines in the Wastewater Treatment Plants Using Different Treatment Processes	LIU Wang-rong, ZHAO Jiang-liang, YANG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (3233)
Occurrence of Tramadol and Fentanyl Use in Domestic Wastewater in Beijing	ZHOU Zi-lei, DU Peng, BAI Ya, <i>et al.</i> (3242)
Pollution Level and Ecological Risk of Typical Antibiotics in Guiyang Wastewater Treatment Plants	YANG Zhao, LI Jiang, ZHANG Sheng-hu, <i>et al.</i> (3249)
Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Various Livestock Feedlot Soils of the Hilly Purple Soil Region	CHENG Jian-hua, TANG Xiang-yu, LIU Chen (3257)
Effects of Tetracycline on Microbial Communities and Antibiotic Resistance Genes of Vermicompost from Dewatered Sludge	CHEN Jing-yang, XIA Hui, HUANG Kui, <i>et al.</i> (3263)
Fate of Antibiotic Resistance Genes and Virulence Genes in Enterococci During Anaerobic Digestion Process of Thermal Hydrolyzed Sludge	LI Hui-li, PEI Yuan-mei, LI Shan, <i>et al.</i> (3270)
Effect of Co-composting of Chicken Manure with Chinese Medicinal Herbal Residues on Antibiotic Resistance Genes	WU Jin-ping, CHEN Jian-wen, LIU Yong, <i>et al.</i> (3276)
Spatio-temporal Patterns of Microbial Communities and Their Driving Mechanisms in Subalpine Lakes, Ningwu, Shanxi	WANG Xue, LIU Jin-xian, CHAI Bao-feng, <i>et al.</i> (3285)
Community Structure Characteristics of <i>nirS</i> Denitrifying Bacteria of Spring Typical Parkland Waterbodies in Shijiazhuang City	ZHANG Yi-ran, LI Zai-xing, SUN Yue, <i>et al.</i> (3295)
Differential Responses of Rhizospheric <i>nirK</i> - and <i>nirS</i> -type Denitrifier Communities to Different Phosphorus Levels in Paddy Soil	ZHAN Yu, GAO Dan-dan, SHENG Rong, <i>et al.</i> (3304)
Comparison of Soil Bacterial Community Structure Between Paddy Fields and Dry Land in the Huixian Karst Wetland, China	JIA Yuan-hang, JIN Zhen-jiang, YUAN Wu, <i>et al.</i> (3313)
Cd Balance Analysis of a Typical Rice Paddy System in Central Hunan	JIANG Kai, DENG Xiao, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3324)
Effects of an Amendment on Cadmium Transportation in the Rhizosphere Soil-Rice System	LI Yi-chun, WANG Yan-hong, TANG Ming-deng, <i>et al.</i> (3331)
Isolation of Heavy Metal Immobilizing and Plant Growth-Promoting Bacteria and Its Effects on Reducing Heavy Metal Accumulation in Wheat	HAN Hui, WANG Xiao-yu, CAI Hong, <i>et al.</i> (3339)
Differences in the Cadmium-Enrichment Capacity and Subcellular Distribution and Chemical Form of Cadmium in Different Varieties of Pepper	PENG Qiu, LI Tao, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (3347)
Effect of Phosphorus Addition on N ₂ O Emissions from Rice-Rapeseed Rotation Soils	SUN Zheng, SU Rong-lin, XU Peng, <i>et al.</i> (3355)
Impact of Land Use Type on the Stability and Organic Carbon Content of Soil Aggregates in the Weibei Dryland	LIU Jie, MA Yan-ting, WANG Xian-ling, <i>et al.</i> (3361)
Vertical Distribution Characteristics of PAHs in Soils with Different Land Use Types During Rapid Urbanization	LU Yin-tao, XIANG Xin-xin, ZHANG Shi-chao, <i>et al.</i> (3369)
Pollution Levels, Sources, and Spatial Distribution of Phthalate Esters in Soils of the West Lake Scenic Area	LIAO Jian, DENG Chao, CHEN Yi, <i>et al.</i> (3378)
Impact of Biochar on Soil Bulk Density and Aggregates of Lou Soil	LI Qian-qian, XU Chen-yang, GENG Zeng-chao, <i>et al.</i> (3388)