

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

基于高分影像的城市水体遥感综合分级方法

杨子谦, 刘怀庆, 吕恒, 李云梅, 朱利, 周亚明, 李玲玲, 毕顺



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年5月

第42卷 第5期
Vol.42 No.5

目次

北京冬季 PM _{2.5} 中有机气溶胶的化学特征和来源解析	徐楠, 王甜甜, 李晓, 唐荣志, 郭松, 胡敏 (2101)
北京地区 2019 年 2~3 月供暖结束后两次污染过程特征分析	尹晓梅, 蒲维维, 王继康, 刘湘雪, 乔林 (2110)
北京 2019 年冬季一次典型霾污染特征与成因分析	廉涵阳, 杨欣, 张普, 陈义珍, 杨小阳, 赵好希, 何友江, 赵丹婷 (2121)
青岛沿海地区夏季和冬季新粒子生成特征对比	孙悦, 朱玉姣, 孟赫, 刘兵, 刘玉虹, 董灿, 姚小红, 王文兴, 薛丽坤 (2133)
太原市城乡居民采暖季室内灰尘中重金属的污染特征及其生态风险评价	黄浩, 徐子琪, 严俊霞, 赵秀阁, 王丹璐 (2143)
西安市新装修公共场所空气污染物浓度分析及健康风险评价	范洁, 樊灏, 沈振兴, 党文鹏, 郑伟, 王志华, 付毅 (2153)
超低排放典型燃烧源颗粒物及水溶性离子排放水平与特征	胡月琪, 王铮, 郭建辉, 冯亚君, 丁萌萌, 颜旭 (2159)
合肥市夏季大气颗粒物中微生物群落的高通量测序分析	姜少毅, 孙博文, 代海涛, 王润芳, 马大卫, 朱仁斌 (2169)
郑州市细颗粒物时空差异及管控措施影响	董喆, 袁明浩, 苏方成, 张剑飞, 孙佳葆, 张瑞芹 (2179)
2016~2019 年江西省臭氧污染特征与气象因子影响分析	钱悦, 许彬, 夏玲君, 陈燕玲, 邓力琛, 王欢, 张根 (2190)
天山北坡城市群气溶胶光学特性时空分布特征	张喆, 王建丽, 王瑾杰, 陈香月, 刘兴涛, 阿提干·吾斯曼 (2202)
基于高分影像的城市水体遥感综合分级方法	杨子谦, 刘怀庆, 吕恒, 李云梅, 朱利, 周亚明, 李玲玲, 毕顺 (2213)
太湖水体 Chl-a 预测模型 ARIMA 的构建及应用优化	李娜, 李勇, 冯家成, 单雅洁, 钱佳宁 (2223)
松花湖水水质空间差异及富营养化空间自相关分析	丁洋, 赵进勇, 张晶, 付意成, 彭文启, 陈渠昌, 李艳艳 (2232)
会仙岩溶湿地丰平枯水期地表水污染及灌溉适用性评价	朱丹尼, 邹胜章, 李军, 樊连杰, 赵一, 谢浩, 朱天龙, 潘民强, 徐利 (2240)
京杭大运河中下游段天然水化学变化特征及驱动因素	程中华, 邓义祥, 卓小可, 代丹, 于涛 (2251)
次降雨过程中不同土地利用配置对径流中氮流失的影响	罗义峰, 陈方鑫, 周豪, 龙翼, 严冬春, 谭文浩, 李丹丹, 陈晓燕 (2260)
碳氮同位素解析典型岩溶流域地下水中硝酸盐来源与归趋	任坤, 潘晓东, 梁嘉鹏, 彭聪, 曾洁 (2268)
冰封状态下里湖冰-水中浮游细菌群落结构差异	李文宝, 杨旭, 田雅楠, 杜蕾 (2276)
城市再生水河道沉积物细菌群落空间变化分析: 以京津冀北运河为例	邱莹, 靳燕, 苏振华, 邱琰茗, 赵栋梁, 郭道宇 (2287)
太湖春夏两季反硝化与厌氧氨氧化速率的空间差异及其影响因素	赵锋, 许海, 詹旭, 朱广伟, 郭宇龙, 康丽娟, 朱梦圆 (2296)
三峡库区典型支流水库浮游动植物群落结构特征及其与环境因子的关系	陈莎, 谢青, 付梅, 江韬, 王永敏, 王定勇 (2303)
铁硫改性生物炭去除水中的磷	桑倩倩, 王芳君, 赵元添, 周强, 蔡雨麒, 邓颖, 田文清, 陈永志, 马娟 (2313)
钢渣对水体中磷的去除性能及机制解析	罗晓, 张峻搏, 何磊, 杨雪晶, 吕鹏翼 (2324)
BS-18 两性修饰膨润土对四环素和诺氟沙星复合污染的吸附	王新欣, 孟昭福, 刘欣, 王腾, 胡啸龙, 孙秀贤 (2334)
Ag ₃ PO ₄ /g-C ₃ N ₄ 复合光催化剂的制备及其可见光催化性能	高闯闯, 刘海成, 孟无霜, 郝双玲, 薛婷婷, 陈国栋, Joseph Acquah (2343)
可见光驱动下罗丹明 B 自活化过硫酸盐降解双酚 A	张怡晨, 白雪, 石娟, 金鹏康 (2353)
铁钛共掺杂氧化铝诱导表面双反应中心催化臭氧氧化去除水中污染物	张帆, 宋阳, 胡春, 吕来 (2360)
硫化铁铜双金属复合材料的制备及除铬机制	屈敏, 王源, 陈辉霞, 王兴润, 徐红彬 (2370)
电催化-生物电化学耦合系统处理青霉素废水的机制	曲有鹏, 吕江维, 董跃, 冯玉杰, 张杰 (2378)
缺氧/好氧交替连续流的生活污水好氧颗粒污泥运行及污染物去除机制	李冬, 杨敬畏, 李悦, 李帅, 张诗睿, 王文强, 张杰 (2385)
反硝化除磷污泥聚集体内原位除磷活性及有机物浓度的影响	吕永涛, 姜晓童, 徒彦, 王旭东, 潘永宝, 刘爽, 崔双科, 王磊 (2396)
基于臭氧旁路处理的污泥原位减量技术工艺	薛冰, 刘宾寒, 韦婷婷, 王先恺, 陈思思, 董滨 (2402)
活性炭对城市有机固废厌氧消化过程抗生素抗性基因行为特征的影响	马佳莹, 王盼亮, 汪冰寒, 苏应龙, 谢冰 (2413)
6 种农业废弃物初期碳源及溶解性有机物释放机制	凌宇, 闫国凯, 王海燕, 董伟羊, 王欢, 常洋, 李丛宇 (2422)
中国典型农田土壤有机碳密度的空间分异及影响因素	李成, 王让会, 李兆哲, 徐扬 (2432)
不同水分条件和微生物生物量水平下水稻土有机碳矿化及其影响因子特征	刘琪, 李宇虹, 李哲, 魏晓梦, 祝贞科, 吴金水, 葛体达 (2440)
青藏高原林地土壤的氮转化特征及其影响因素分析: 以祁连山和藏东南地区为例	何芳, 张丽梅, 申聪聪, 陈金全, 刘四义 (2449)
基于物元可拓模型的兰州市主城区公园表土重金属污染评价	胡梦琨, 李春艳, 李娜娜, 吉天琪, 郑登友 (2457)
长期施用化肥和有机肥对稻田土壤重金属及其有效性的影响	夏文建, 张丽芳, 刘增兵, 张文学, 蓝贤瑾, 刘秀梅, 刘佳, 刘光荣, 李祖章, 王萍 (2469)
川南山区土壤与农作物重金属特征及成因	韩伟, 王成文, 彭敏, 王乔林, 杨帆, 徐仁廷 (2480)
宁东能源化工基地核心区表层土壤中多环芳烃的空间分布特征、源解析及风险评价	杨帆, 罗红雪, 钟艳霞, 王幼奇, 白一茹 (2490)
重金属钝化剂阻控生菜 Cd 吸收的功能稳定性和适用性	庞发虎, 吴雪姣, 孔雪菲, 曾宪, 王晓宇, 陈兆进, 姚伦广, 韩辉 (2502)
典型污染稻田水分管理对水稻镉累积的影响	张雨婷, 田应兵, 黄道友, 张泉, 许超, 朱捍华, 朱奇宏 (2512)
油茶果壳改性生物炭吸附性能及其耦合淹水对土壤 Cd 形态影响	蔡彤, 杜辉辉, 刘孝利, 铁柏清, 杨宇 (2522)
土地利用变化对松花江下游湿地土壤真菌群落结构及功能的影响	徐飞, 张拓, 怀宝东, 隋文志, 杨雪 (2531)
渔业复垦塌陷地抗生素抗性基因与微生物群落	程森, 路平, 冯启言 (2541)
3 种常用除草剂对细菌抗生素耐药性的影响	李曦, 廖汉鹏, 崔鹏, 白玉丹, 刘晨, 文畅, 周顺桂 (2550)
污水再生利用微生物控制标准及其制定方法探讨	陈卓, 崔琦, 曹可凡, 陆韻, 巫寅虎, 胡洪营 (2558)
《环境科学》征订启事 (2439)	
《环境科学》征稿简则 (2479)	
信息 (2152, 2231, 2286)	

Ag₃PO₄/g-C₃N₄ 复合光催化剂的制备及其可见光催化性能

高闯闯¹, 刘海成^{1,2*}, 孟无霜¹, 郝双玲¹, 薛婷婷¹, 陈国栋¹, Joseph Acquah¹

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009; 2. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 南京 210098)

摘要: 采用简单的原位沉淀法合成了可见光驱动型光催化剂 Ag₃PO₄/g-C₃N₄。利用 X-射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)、X-射线能谱(XPS)以及紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)等表征手段对合成的样品进行了表征。与单一的 Ag₃PO₄ 和 g-C₃N₄ 相比, Ag₃PO₄/g-C₃N₄ 复合材料对左氧氟沙星表现出了更高的催化效率。根据能带分析和自由基捕获试验, 提出了 Ag₃PO₄/g-C₃N₄ 复合材料 Z 型异质结构的作用机制。

关键词: Ag₃PO₄/g-C₃N₄; 可见光; 左氧氟沙星; 光降解; Z 型异质结构

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)05-2343-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202009132

Preparation of Ag₃PO₄/g-C₃N₄ Composite Photocatalysts and Their Visible Light Photocatalytic Performance

GAO Chuang-chuang¹, LIU Hai-cheng^{1,2*}, MENG Wu-shuang¹, HAO Shuang-ling¹, XUE Ting-ting¹, CHEN Guo-dong¹, Joseph Acquah¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Key Laboratory of Comprehensive Management and Resource Development of Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: The visible light-driven photocatalyst Ag₃PO₄/g-C₃N₄ was synthesized by a simple in-situ precipitation method. The synthesized samples were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy. Compared with that of single Ag₃PO₄ and g-C₃N₄, the Ag₃PO₄/g-C₃N₄ composite had a higher catalytic efficiency for levofloxacin. According to the energy band analysis and free radical capture experiment, the mechanism of the Z-type heterostructure of the Ag₃PO₄/g-C₃N₄ composite was proposed.

Key words: Ag₃PO₄/g-C₃N₄; visible light; levofloxacin; photodegradation; Z-scheme mechanism

随着工业水平的提高与医疗水平的进步,越来越多的抗生素进入到了自然水体中。抗生素广泛应用于人类和动植物的疾病治疗,但由于代谢的不彻底,相当一定数量的抗生素长期存留在水环境中,诱导耐药菌的产生,并引起生态系统的紊乱^[1]。若不及时处理,甚至对人类的生命健康造成威胁。传统的水处理技术(混凝沉淀和过滤消毒等)在面对抗生素等难降解污染物时表现出不足^[2]。

光催化技术是一项清洁型的环保技术,能够有效降解有机污染物。Ag₃PO₄ 是一种可见光驱动型光催化剂,具有较小的禁带宽度(2.5 eV),具有对可见光高效的利用并具有极强的降解能力。但是 Ag₃PO₄ 具有较大的弊端,由于 Ag 较为活泼,在光反应过程中 Ag₃PO₄ 极易发生光腐蚀,严重影响化学稳定性,同时由于 Ag₃PO₄ 较高的电子空穴复合率,大幅降低光催化性能^[3]。为改善其缺陷,构建 Z 型异质结构是一种有效的方法,光生电子从具有较低电势的导带(CB)转移至 Z 型异质结构中具有较高电势的半导体中,产

生高氧化性的空穴(h⁺)以及高还原性的电子(e⁻),从而减少光生电子空穴对的复合概率,提高光催化性能^[4]。Bu 等^[5]利用原位沉积法制备的 Z 型异质结构 Ag₃PO₄/Ag/WO_{3-x} 复合光催化剂延长了光生电子空穴对寿命,提高了光降解性能。

寻找一种合适带隙宽度的半导体与 Ag₃PO₄ 构建 Z 型异质结构是至关重要的。g-C₃N₄ 是具有 2.7 eV 的带隙宽度,且剥离后的 g-C₃N₄ 有利于电子转移的层状结构,与 Ag₃PO₄ 的能带结构相匹配^[6]。Ag₃PO₄ 与 g-C₃N₄ 形成 Z 型异质结构后可显著改善 Ag₃PO₄ 在可见光下的光催化性能,是一种有效的方法。

因此,通过简单的原位沉淀法将 Ag₃PO₄ 生长

收稿日期: 2020-09-13; 修订日期: 2020-11-11

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(2017B20514); 苏州科技大学国家自然科学基金基金培育项目(XKZ2019007); 江苏省研究生科研创新计划项目(KYCX19_2023)

作者简介: 高闯闯(1996~),男,硕士研究生,主要研究方向为水处理与回用技术, E-mail: 13523554046@163.com

* 通信作者, E-mail: hhua306@sohu.com

于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上,合成了一种复合光催化剂,并应用于抗生素左氧氟沙星的降解研究.减少了电子空穴对的重组以及拓宽可见光吸收,从而提高了对左氧氟沙星的降解性能,并根据自由基捕获试验和能带分析推测了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂的 Z 型异质结构催化机制.

1 材料与方法

1.1 主要试剂与材料

三聚氰胺 (Melamine 分析纯,国药集团化学试剂有限公司);硝酸银 (AgNO_3 ,分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司);磷酸氢二钠 (Na_2HPO_3 ,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);无水乙醇 (Ethanol absolute,分析纯,无锡市晶科化工有限公司);左氧氟沙星 (LVF,分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司).

1.2 主要仪器

紫外可见分光光度计 (TU-1900,北京普析通用仪器有限责任公司);长弧氙灯 (GXZ500,上海季光特种照明厂);X-射线衍射仪 (D8advance,德国布鲁克公司);傅里叶红外光谱仪 (VERTEX70,德国布鲁克公司);扫描电子显微镜 (Quanta FEG 250,美国 FEI 公司);X-射线光电子能谱仪 (ESCALAB 250xi,美国 Thermo);紫外可见漫反射光谱仪 (UV2700,日本岛津);总有机碳测试仪 (TOC-L,德国耶拿分析仪器有限公司).

1.3 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂的制备

1.3.1 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄片的制备

称取 10 g 三聚氰胺固体于陶瓷坩埚中,然后放置于气氛炉中以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速度升至 550°C 保温 3 h,冷却至室温后,研钵中研磨至粉末得到黄色块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 并储存备用.称取一定量的块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 平铺于瓷舟中,然后转移至气氛炉中以 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速度升至 550°C 保温 2 h,冷却室温后得到白色 $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

1.3.2 Ag_3PO_4 的制备

用量筒量取 150 mL 无水乙醇于 300 mL 烧杯中,然后称取 2.54 g 硝酸银固体加入无水乙醇中,搅拌 1 h 使其完全溶解得到 A 液;称取 1.790 7 g 磷酸氢二钠溶解于 50 mL 去离子水中得到 B 液,然后将 B 液逐滴滴加至 A 液中,搅拌 5 h 使其充分反应,去除透明上清液,将反应得到的黄色沉淀于真空干燥箱中 60°C 干燥 12 h,研磨至粉末得到磷酸银颗粒,储存备用.

1.3.3 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂的制备

称取不同质量的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄片 (0.3、0.6、0.9

和 1.2 g) 分散于 150 mL 无水乙醇中,超声 1 h 使其分散均匀.之后向上述悬浮液中加入 2.54 g 硝酸银固体颗粒并搅拌 1 h 使其完全溶解并混合均匀;然后向得到的混合溶液中滴加 50 mL 溶解了 1.790 7 g 磷酸氢二钠溶液,搅拌 5 h 之后使其反应完全,收集其沉淀于真空干燥箱中 60°C 干燥 12 h,研磨至粉末得到不同 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 质量的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 粉末,分别记为 0.3CNAg、0.6CNAg、0.9CNAg 和 1.2CNAg,储存备用.

1.4 材料表征

利用 XRD 对材料的物相组成以及晶型进行分析;利用 SEM 对材料的形貌进行分析;FT-IR 分析材料的化学键组成成分;XPS 对样品的元素种类、价态进行分析;UV-Vis DRS 对材料的吸收光类型以及禁带宽度进行分析.

1.5 光催化性能测试

称取 0.1 g 的光催化材料投加进 100 mL 浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 模拟目标污染物溶液中,打开磁力搅拌器,于暗环境下搅拌 30 min 以达到吸附平衡.加载 420 nm 截至滤光片,之后打开氙灯,每隔 5 min 用移液枪吸取 3 mL 反应溶液,以备测试.

将从反应溶液吸取的 3 mL 样液置于 5 mL 注射器中,并用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的尼龙滤膜进行过滤,收集滤液置于 5 mL 离心管中以待测.

目标污染物的测定采用分光光度法.将左氧氟沙星目标污染物样品分别于 293 nm 的波长下检测吸光度确定其浓度.

1.6 自由基捕捉试验

采用异丙醇 (IPA)、乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na) 以及对苯醌 (BQ) 分别作为羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)、空穴 (h^+) 以及超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 的捕获剂.光催化降解试验中,加入催化剂之后,再分别加入 1 mmol 的不同自由基捕获剂,搅拌 30 min 后进行光降解,测定添加不同捕获剂后的目标样液浓度以确定起主要作用的活性物质.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 X-射线衍射分析

如图 1 所示,在 2θ 为 $20^\circ\sim 90^\circ$ 的范围内, Ag_3PO_4 样品在 20.884° 、 29.695° 、 33.292° 、 36.587° 、 42.485° 、 47.791° 、 52.695° 、 55.021° 、 57.283° 、 61.642° 、 69.913° 、 71.897° 、 73.867° 和 87.226° 处出现了明显的特征峰,分别对应于纯 Ag_3PO_4 的 (110)、(200)、(210)、(211)、(220)、(310)、(222)、(320)、(321)、(400)、(420)、

(421)、(332)和(520)晶面,并于立方相 Ag_3PO_4 标准卡(JCPDS No. 06-0505)和先前的报道一致^[7,8]. 其次,在 2θ 为 12.65° 和 27.53° 可以观察到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 薄片的两个较为明显的衍射峰,分别对应于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的(100)和(002)晶面^[9]. 与此同时未观察到其他杂质的衍射峰,表明所制备的样品纯度较高. 此外,从 0.9CNAg 的 XRD 图谱中可以较为明显地观察到 Ag_3PO_4 的特征衍射峰,其中由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的含量较低,导致其衍射峰强度较弱^[10],表明 Ag_3PO_4 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 均存在于 0.9CNAg 复合材料中.

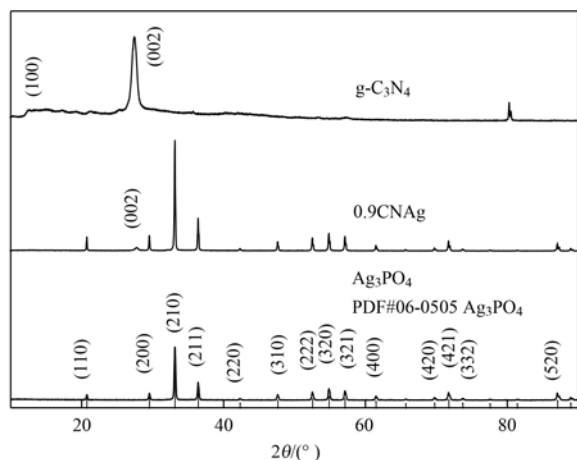


图1 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 Ag_3PO_4 和 0.9CNAg 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{g-C}_3\text{N}_4$, Ag_3PO_4 , and 0.9CNAg

2.1.2 傅里叶红外光谱分析

图2为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 Ag_3PO_4 以及 0.9CNAg 的傅里叶红外光谱图谱. 从中可以较为明显地看到,在样品中位于 560 cm^{-1} 和 1012 cm^{-1} 处的两个特征峰,主要是由于 PO_4^{3-} 中的 P—O 键的伸缩振动所致^[11,12]. 在 813 cm^{-1} 处的特征峰是由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的三—S—三嗪环振动所致^[13], 位于 1240 、 1319 、 1409 、 1462 、 1574 和 1638 cm^{-1} 处的特征峰是由于 C=N 双键或 C—N 单键的伸缩振动导致,位于 $3000\sim3500\text{ cm}^{-1}$ 附近的宽峰是来自于 —NH 以及所吸附的水中—OH 的伸缩振动^[14,15]. 结果表明,本试验较为成功地制备了 0.9CNAg 的复合光催化剂.

2.1.3 扫描电子显微镜分析

如图3(a)所示,直接对三聚氰胺高温处理后所制得的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 呈块状,具有较大的尺寸. 根据图3(b),首先可以明显看到,块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 经过热剥离之后变为结构较为松散的层状结构,在层状结构下,电子转移的途径缩短,更有利于电子的转移^[16]; 其次,热剥离后的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面更为粗糙,可以为 Ag_3PO_4 提供较大的附着面积. 如图3(c)和3(d),使用沉淀法制备的 Ag_3PO_4 呈球状且尺寸较大,约为 $0.3\sim3\text{ }\mu\text{m}$,同时也可较为明显地观察到所制备

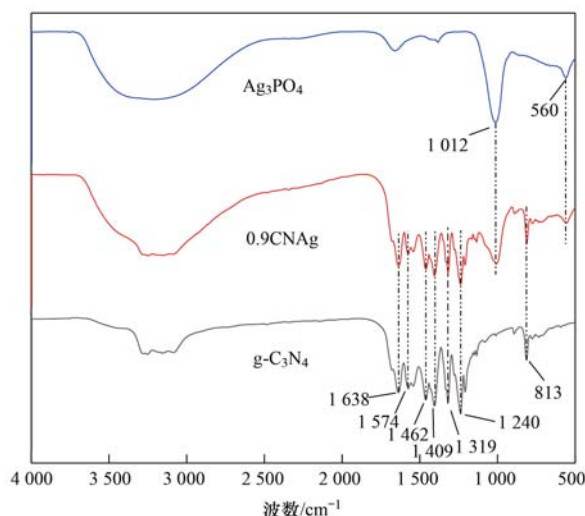


图2 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 Ag_3PO_4 和 0.9CNAg 的傅里叶红外光谱

Fig. 2 Fourier infrared spectra of $\text{g-C}_3\text{N}_4$, Ag_3PO_4 , and 0.9CNAg

的 Ag_3PO_4 略有团聚、分散性较差. 图3(e)和3(f)为 0.9CNAg 复合光催化剂,可清楚地看到 Ag_3PO_4 在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面与间隙较为均匀地分布,减少了 Ag_3PO_4 的团聚,促进电子的转移. 同时,相当一部分的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面裸露,有利于污染物的吸附降解. 结果表明,所制备的 0.9CNAg 复合材料中,绝大部分 Ag_3PO_4 成功地生长在层状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上.

2.1.4 X-射线能谱分析

图4(a)是 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 Ag_3PO_4 以及 0.9CNAg 的全谱扫描,在 0.9CNAg 复合材料中可以清晰地看到 Ag_3PO_4 的 O 1s、Ag 3d 和 P 2p 的峰位置以及 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中的 N 1s 和 C 1s 的峰位置,证实了 FT-TR 的表征结果. 图4(b)是 C 1s 的高分辨率光谱,可以清晰地看到在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 0.9CNAg 的样品中,位于 284.8 eV 和 288.3 eV 有两个明显的特征峰,分别是作为结合能校准的标准参考碳 C—C 键(284.8 eV)与 sp^2 杂化碳(N—C=N)^[17~19],位于 286.3 eV 的第3个较弱的特征峰为 C—O 键^[20]. 除此之外,可以较为明显地观察到 0.9CNAg 复合光催化剂的峰强弱于纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,说明复合材料中 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的含量较少. 这一结论也可以通过 N 1s 的高分辨光谱中得到.

如图4(c)所示,结合能为 398.26 eV 左右的强峰归因于 C—N=C 中的 sp^2 杂化 N 原子; 结合能为 399.7 eV 左右的峰与第三系氮 N—(C)₃ 以及两个 C 原子 sp^2 键合的 N 原子有关,从而形成了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的基本结构, 400.8 eV 结合能位置的峰值可能是由于 C—N—H 基团所引起的^[21~23]. XPS 表征数据分析可得所制的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品中存在类石墨相的 sp^2 键合结构. 同时从图中可以明显地看到 N 1s 的峰值从 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 398.26 eV 与 399.72 eV 变为了 0.9CNAg 复合材料中的 398.79 eV 和 399.92 eV ,说

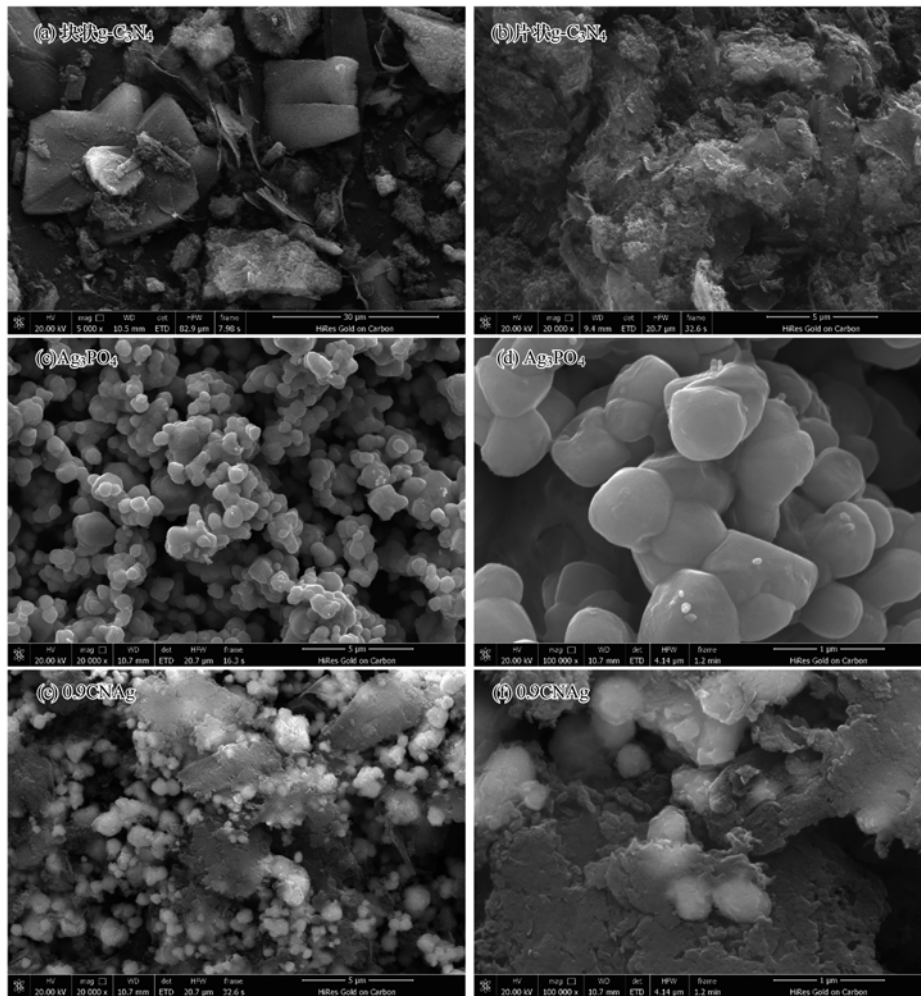


图3 $g-C_3N_4$ 、 Ag_3PO_4 和 0.9CNAg 的 SEM 图谱

Fig. 3 SEM spectra of $g-C_3N_4$, Ag_3PO_4 , and 0.9CNAg

明了 N 原子可能通过化学键或者强静电力与某些物质发生了作用。

Ag 元素的高分辨率光谱如图 4(d) 所示, 从中可知在 Ag 3d 产生了两个单独的峰, 分别为 267.88 eV 与 273.88 eV, 对应于 Ag^+ 典型的 Ag 3d_{5/2} 轨道和 Ag 3d_{3/2} 轨道^[24,25], 表明 Ag^+ 氧化态的存在; 并未观察到有其他峰的存在, 说明未参与光降解试验的样品中不存在 Ag^0 金属态。同时也可看出 0.9CNAg 的 Ag 3d 向结合能更高的位置发生了位移, 说明了 $g-C_3N_4$ 与 Ag_3PO_4 结合后存在较强的化学作用力, 形成了较强的界面接触。

如图 4(e) 所示, 在 Ag_3PO_4 与 0.9CNAg 的样品中, P 2p 均在 133.12 eV 结合能处出现峰值, 表明了 P^{5+} 氧化态的存在^[26]。由图 4(f) 可知纯 Ag_3PO_4 的 O 1s 在 530.41 eV 与 532.31 eV 处有两个峰值, 分别对应于晶格氧 O^{2-} 和材料表面发生化学反应的 H_2O/OH^- ^[27], 在 0.9CNAg 复合材料中, O 1s 的峰值有较为明显地下降, 表明 $g-C_3N_4$ 与 Ag_3PO_4 之间可能存在某种化学键。

2.1.5 紫外可见漫反射吸收光谱分析

如图 5(a) 所示, $g-C_3N_4$ 的最大吸收边约为 456 nm, Ag_3PO_4 的最大吸收边约为 525 nm, 0.9CNAg 复合材料的最大吸收边约为 541 nm, 说明用原位沉淀法将 $g-C_3N_4$ 与 Ag_3PO_4 结合后, 能够较为明显地提升可见光吸收范围, 在相同光源照射下能够产生更多的活性物质。所制备的复合材料较 $g-C_3N_4$ 与 Ag_3PO_4 颜色更深, 可能是吸光度产生红移的原因之一。

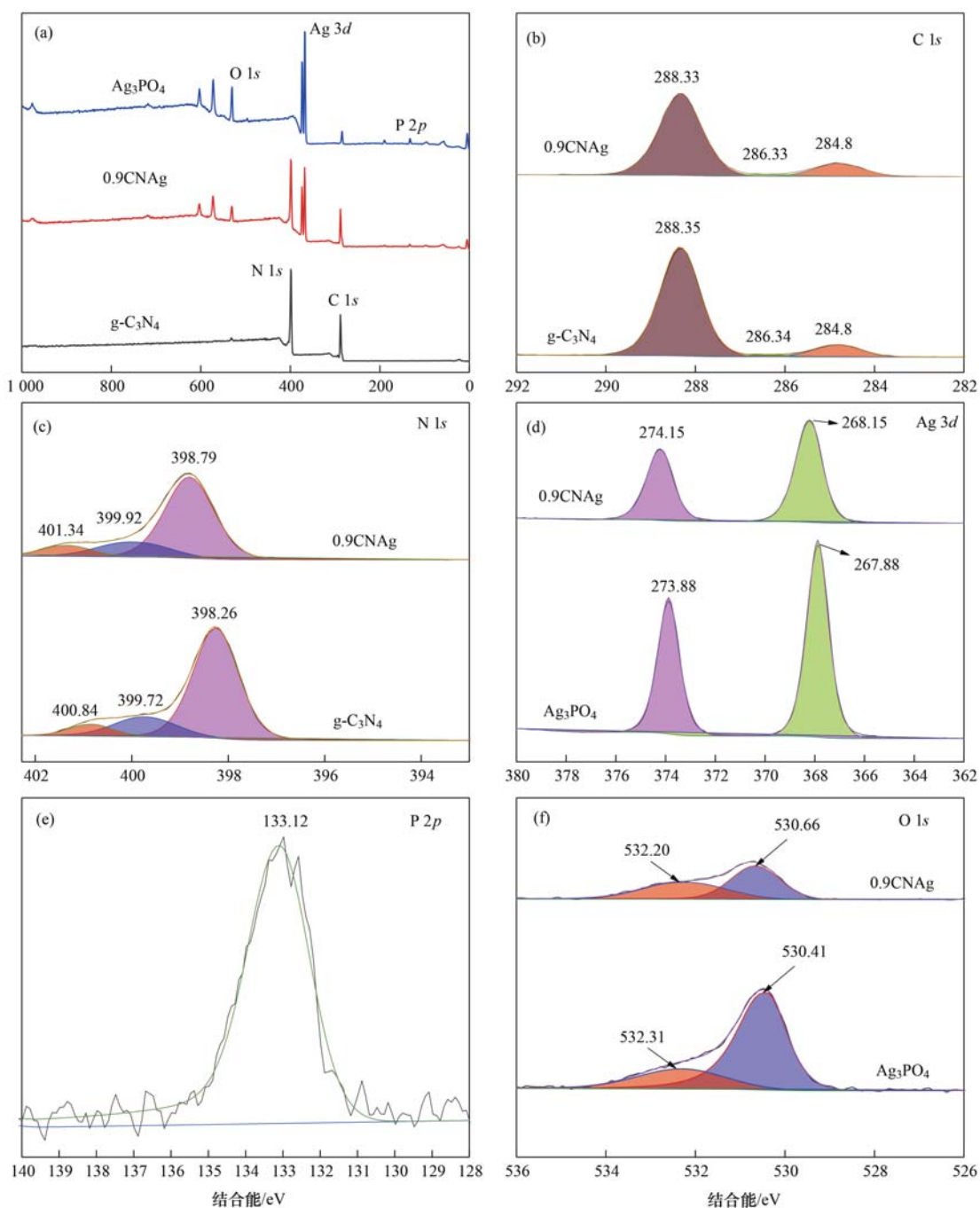
为进一步探究其原因, 利用 Kubelka-Muck 函数方程(1)计算样品的带隙宽度。

$$F(r) = k/S = (1 - r)^2/2r \quad (1)$$

式中, k 表示样品的吸收系数; S 表示样品的反射系数; r 表示样品漫反射率; h 表示普朗克常量; v 表示入射光频率。以 $[F(r) \times E]^{(n/2)}$ 为 Y 轴, 以 $h\nu$ 为 X 轴作图, 并作切线可得样品材料的禁带宽度。

$g-C_3N_4$ 与 Ag_3PO_4 分别为直接带隙型半导体与间接带隙型半导体, 因此 n 值分别为 4 和 1。

由图 5(b) 和 5(c) 可知, $g-C_3N_4$ 与 Ag_3PO_4 的禁

图4 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 Ag_3PO_4 与 0.9CNAg 的 XPS 图谱Fig. 4 XPS spectra of $\text{g-C}_3\text{N}_4$, Ag_3PO_4 , and 0.9CNAg

带宽度约为 2.88 eV 与 2.45 eV。块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的禁带宽度大约为 2.7 eV, 经热剥离后 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的吸收边会发生一定程度的蓝移, 相应地禁带宽度会变大^[28]。如图 5(d) 所示, 利用 XPS 价带谱确定了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 VB(E_{VBM}) 最大值为 1.58 eV, Ag_3PO_4 的 VB(E_{VBM}) 最大值为 2.68 eV。利用公式: $E_{\text{CBM}} = E_{\text{VBM}} - E_{\text{g}}$ 来计算 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 Ag_3PO_4 的最小 CB(E_{CBM})^[29], 可得 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 Ag_3PO_4 的 CB(E_{CBM}) 分别为 -1.3 eV 与 0.23 eV。

2.2 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂对左氧氟沙星的降解

利用光降解左氧氟沙星的方法, 测定了所制备的 Ag_3PO_4 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 以及不同配比的 CNAg 光催化剂的性能。如图 6 所示, 经过前 30 min 的暗吸附过程, 0.3CNAg、0.6CNAg 和 0.9CNAg 复合材料的吸附能力明显强于单一的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 Ag_3PO_4 , 说明当 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 Ag_3PO_4 结合后提高了对左氧氟沙星的吸附能力, 可能是因为两者结合后比表面积的提高, 有利于污染物的吸附。

在光催化降解阶段, 由图 6 可以看出 0.3CNAg、0.6CNAg、0.9CNAg 复合材料对 LVF 的催化能力显著高于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 Ag_3PO_4 , 且 0.9CNAg 对 LVF 的降

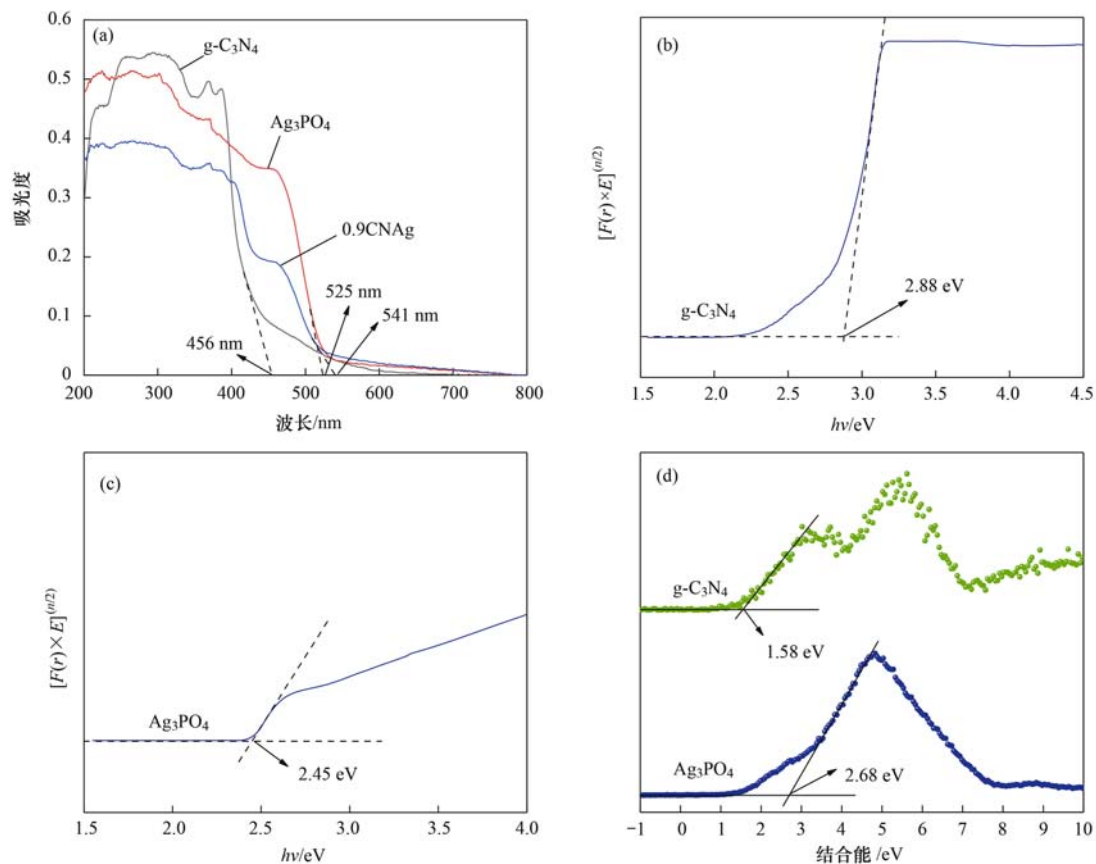


图5 $g-C_3N_4$ 、 Ag_3PO_4 与 0.9CNAg 的 DRS 图谱、禁带宽度和价带谱

Fig. 5 UV-Vis DRS, energy gap, and XPS valence band spectra of $g-C_3N_4$, Ag_3PO_4 , and 0.9CNAg

解率达到最高的 90.3%, 高于 $g-C_3N_4$ 的 25% 与 Ag_3PO_4 的 80%. 为了进一步探究不同光催化剂对 LVF 降解的反应动力学, 利用伪一级动力学公式 (2) 对试验数据进行拟合^[30].

$$-\ln(c_t/c_0) = kt \quad (2)$$

式中, c_0 表示目标污染物 LVF 初始浓度, $mg \cdot L^{-1}$; t 表示光照时间, min; c_t 表示不同光照时间下的目标污染物 LVF 浓度, $mg \cdot L^{-1}$; k 表示反应速率常数.

从表 1 可以看出 0.9CNAg 的反应动力学常数为 0.06377 min^{-1} , 是 Ag_3PO_4 动力学常数 (0.04924 min^{-1}) 的 1.3 倍, $g-C_3N_4$ 反应动力学常数 (0.00232 min^{-1}) 的 27.4 倍, 同时也高于样品 0.3CNAg (0.05795 min^{-1})、0.6CNAg (0.06341 min^{-1}) 以及 1.2CNAg (0.04942 min^{-1}).

综上所述, 将适量 $g-C_3N_4$ 与 Ag_3PO_4 复合后能够显著提高光催化能力, 且 $g-C_3N_4$ 的量在复合材料中起着至关重要的作用, $g-C_3N_4$ 的量过少或过多均未能达到理想的效果. 当 $g-C_3N_4$ 的量过少时, Ag_3PO_4 未能均匀地分布在 $g-C_3N_4$ 上, 且过少的 $g-C_3N_4$ 转移电子的能力较弱; 当 $g-C_3N_4$ 的量过多时, $g-C_3N_4$ 因为屏蔽效应削弱了 Ag_3PO_4 捕获光子的能力, 同时过多的 $g-C_3N_4$ 可能形成光生电子空穴的复

合中心^[31].

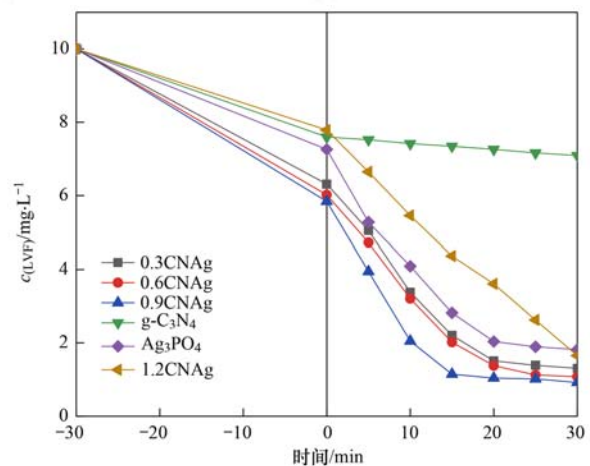


图6 Ag_3PO_4 、 $g-C_3N_4$ 以及不同配比的 CNAg 光催化剂对左氧氟沙星的降解曲线

Fig. 6 Degradation curve of levofloxacin by Ag_3PO_4 , $g-C_3N_4$, and CNAg photocatalysts with different ratios

通过进一步了解 Ag_3PO_4 与 0.9CNA 的光催化性能, 在进行光降解试验的同时进行了对 LVF 的矿化试验, 如图 7 可知, Ag_3PO_4 与 0.9CNA 对 LVF 的矿化率分别为 51.2% 与 77.3%. 由于中间产物的产生, LVF 的降解程度高于 LVF 的矿化程度, 同时可看出 0.9CNAg 的矿化效果显著高于 Ag_3PO_4 , 进一

表 1 不同光催化剂对 LVF 的光催化降解动力学拟合参数

Table 1 Fitting parameters of photocatalytic degradation kinetics

光催化剂样品	伪一级反应动力学方程	相关系数 R^2	动力学常数 k/min^{-1}
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	$-\ln(c_t/c_0) = 0.00232 \times t - 0.0006099$	0.99915	0.00232
Ag_3PO_4	$-\ln(c_t/c_0) = 0.04924 \times t + 0.0949$	0.97313	0.04924
0.3CNAg	$-\ln(c_t/c_0) = 0.05795 \times t + 0.04732$	0.97382	0.05795
0.6CNAg	$-\ln(c_t/c_0) = 0.06341 \times t + 0.02559$	0.98182	0.06341
0.9CNAg	$-\ln(c_t/c_0) = 0.06377 \times t + 0.24121$	0.93020	0.06377
1.2CNAg	$-\ln(c_t/c_0) = 0.04942 \times t + 0.09885$	0.98288	0.04942

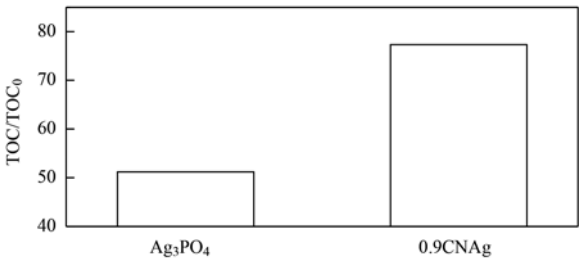


图 7 Ag_3PO_4 与 0.9CNAg 对 LVF 的矿化试验

Fig. 7 Mineralization test of Ag_3PO_4 and 0.9CNAg on LVF

步说明了成功制备了 Ag_3PO_4 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的复合材料。

2.3 循环试验研究

如图 8 所示, 0.9CNA 在循环 4 次以后, 0.9CNAg 对于 LVF 仍保持 78% 的降解率; 而 Ag_3PO_4 在 4 次循环以后降解率降至 31%, 并能发现 4 次循环之后的 Ag_3PO_4 颜色已明显变暗, 发生了严重的光腐蚀现象, 说明随着循环试验的进行, 大部分的 Ag_3PO_4 被还原为单质 Ag, 由于 Ag_3PO_4 的导带能级要比 Ag 的费米能级更负, 因此 Ag_3PO_4 表面被还原出来的 Ag 单质会捕获电子, 从而参与反应. 随着 Ag 离子逐渐被还原, Ag_3PO_4 实际含量越来越少, 从而导致整个 Ag_3PO_4 体系催化性能大幅下降. 对照 0.9CNAg, 光降解率的降幅远小于 Ag_3PO_4 , 并根据 2.1.4 节的结论, 说明大量的 Ag_3PO_4 是与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 有较强的界面接触的, 电子可能被转移, 从而明显抑制了 Ag_3PO_4 的光腐蚀, 提升光催化稳定性.

2.4 自由基捕获试验

为深入探究所制备的光催化剂对污染物的降解机制, 分别采用异丙醇 (IPA)、乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na) 以及对苯醌 (BQ) 分别作为 $\cdot\text{OH}$ 、空穴 (h^+) 以及 $\cdot\text{O}^{2-}$ 的捕获剂, 考察了降解过程中的主要活性基团^[32]. 由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的实际降解效果较弱, 采用了光照 2 h 的降解率, 如图 9 所示, 加入 3 种不同的自由基捕获剂之后, 3 种光催化剂对于 LVF 的降解率都有不同程度地降低, 加入 EDTA-2Na 后, 0.9CNAg、 Ag_3PO_4 以及 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对于 LVF 的降解率由 90.2%、80.9% 和 43% 降至 22.5%、12.8% 和 28.9%; 加入 BQ 之后, 0.9CNAg 对 LVF 的降解率

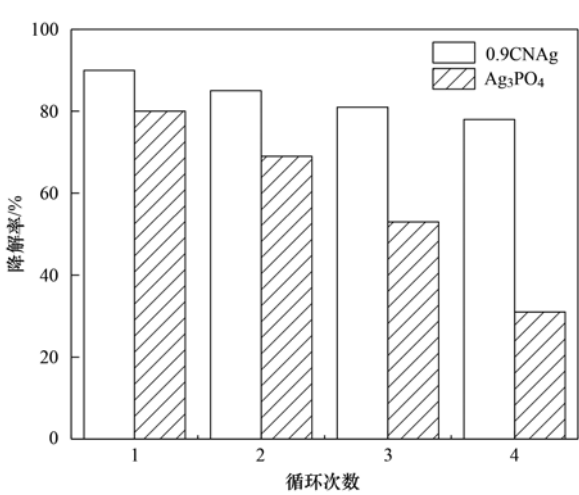


图 8 0.9CNAg 与 Ag_3PO_4 的循环再利用试验

Fig. 8 Regeneration cycles of 0.9CNAg and Ag_3PO_4

降至 46.4%, Ag_3PO_4 对 LVF 的降解率降至 16.8%, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对 LVF 的降解率降至 31.6%; 加入 IPA 之后, 0.9CNAg 对 LVF 的降解率降至 53.7%, Ag_3PO_4 对 LVF 的降解率降至 72.8%, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对 LVF 的降解率降至 34.4%. 可知, 对 Ag_3PO_4 、0.9CNAg 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 而言, 活性基团的影响程度为: $\text{h}^+ > \cdot\text{O}^{2-} > \cdot\text{OH}$.

同时也可看出, 加入相同物质的量的自由基捕获剂, 0.9CNAg 的活性降低显著性较 Ag_3PO_4 以及 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 更低, 说明了 0.9CNAg 复合材料在降解过程中产生了更多的 h^+ 、 $\cdot\text{O}^{2-}$ 以及 $\cdot\text{OH}$.

2.5 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂光催化反应机制

根据 UV-Vis DRS 以及价带谱分析得出的结论, 该试验中所制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的价带 VB (E_{VBM}) 为 1.58 eV, 导带 CB (E_{CBM}) 为 -1.3 eV; Ag_3PO_4 的价带 VB (E_{VBM}) 为 2.68 eV, 导带 CB (E_{CBM}) 为 0.23 eV.

对于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 来说, 导带电位 E_{CBM} (-1.3 eV) 较 $\text{O}_2/\cdot\text{O}^{2-}$ (-0.33 eV vs. NHE) 的更负^[33], 说明在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 导带上的光生电子可以将吸附在材料表面的 O_2 还原为 $\cdot\text{O}^{2-}$, 并可能按照以下途径 [反应式 (3) ~ (6)] 进一步生成 $\cdot\text{OH}$ ^[34]:

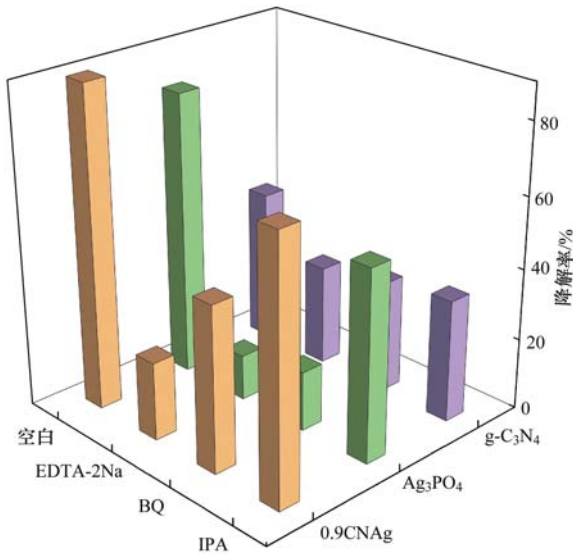
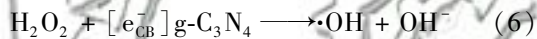
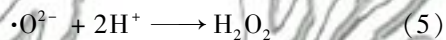
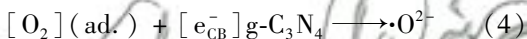
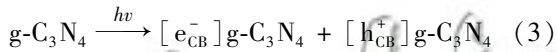


图9 加入 IPA、BQ 和 EDTA-2Na 不同的自由基捕获剂后左氧氟沙星的降解率

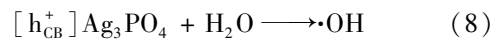
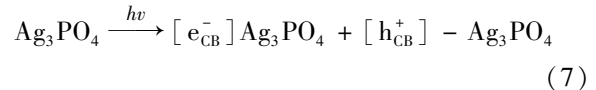
Fig. 9 Degradation rate of levofloxacin after adding IPA, BQ, and EDTA-2NA



$g-C_3N_4$ 的价带电位 E_{VBM} 为 1.58 eV, 由于其电位比 $\cdot OH/H_2O$ (2.4 eV vs. NHE) 更负, 因此 $g-C_3N_4$ 的光生空穴并不能将 H_2O 氧化为 $\cdot OH$ ^[35,36].

对 Ag_3PO_4 而言, E_{CBM} 电位 (0.23 eV) 较 $O_2/\cdot O_2^-$ (-0.33 eV vs. NHE) 更正, 因此 Ag_3PO_4 的光生电子不能将吸附 O_2 还原为 $\cdot O_2^-$; 但是在 2.3 小节的结论中发现 Ag_3PO_4 也产生了较多的 $\cdot O_2^-$ 信号, 可能

是由于光反应过程中, Ag_3PO_4 表面被还原生成了单质银, 单质银从 Ag_3PO_4 的导带捕获电子, 与表面的吸附氧反应生成 $\cdot O_2^-$ ^[37]; Ag_3PO_4 的价带 VB (E_{VBM}) 为 2.68 eV, 其电位比 $\cdot OH/H_2O$ (2.4 eV vs. NHE) 更正. 因此 Ag_3PO_4 的光生空穴可按照反应式 (7) 和 (8) 将 H_2O 氧化为 $\cdot OH$ ^[37]:



根据自由基捕获试验可得, $[h_{CB}^+]g-C_3N_4$ 与 $[h_{CB}^+]Ag_3PO_4$ 在降解过程中起主要作用, 说明 Ag_3PO_4 与 $g-C_3N_4$ 的光生空穴直接参与了污染物的降解.

在光降解过程中, 0.9CNAg 中未结合的少量 Ag_3PO_4 参与反应后, 由于其较弱的稳定性极易被光腐蚀从而失去光催化性能; 单独地投加 0.1 g 的 $g-C_3N_4$ 除去吸附作用, 单降解率仅有 10% 左右, 0.1 g 的 0.9CNAg 样品中未结合的 $g-C_3N_4$ 的量实际更少, 其单独的光降解作用更弱. 因此大多数的 $Ag_3PO_4/g-C_3N_4$ 复合材料占据了光催化过程的主导地位.

一般而言, 两种不同材料的结合一般形成 II 型异质结构和 Z 型异质结构.

按照 II 型异质结构的理论模型, 如图 10(a) 所示, 由于 Ag_3PO_4 与 $g-C_3N_4$ 都具有较小的禁带宽度, 均能在可见光下产生电子空穴对. 根据能带分析得, 首先, $g-C_3N_4$ 价带电位比 $\cdot OH/H_2O$ (2.4 eV vs. NHE) 更负能级, 产生的空穴并不能将 H_2O 氧化为 $\cdot OH$; 由于 $g-C_3N_4$ 价带电位低于 Ag_3PO_4 的价带电

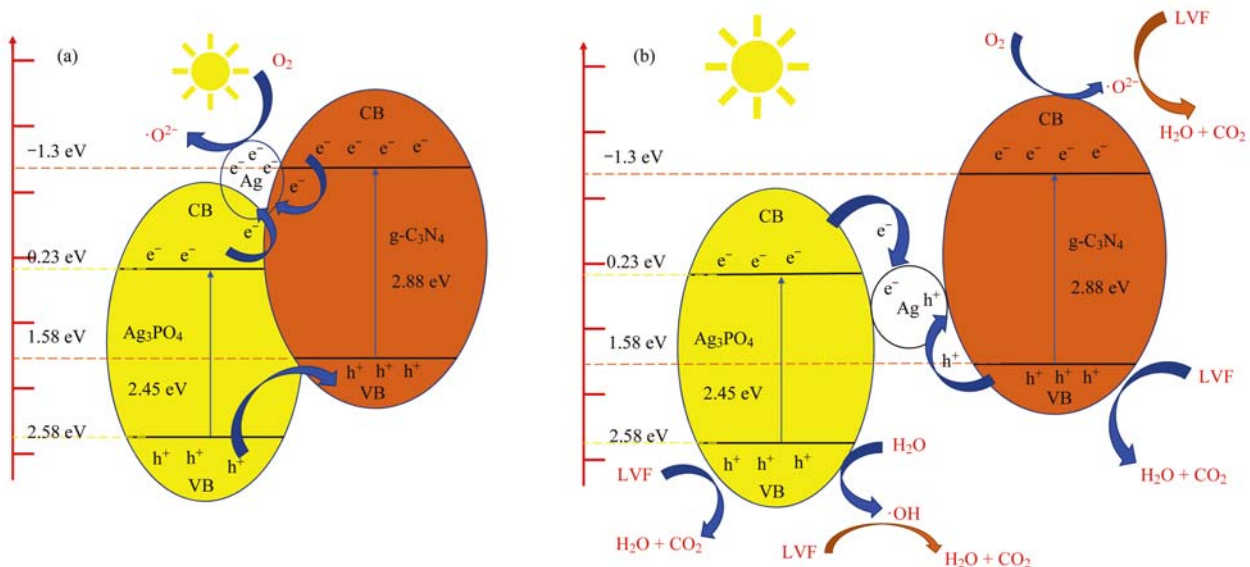


图10 II型异质结构和Z型异质结构CNAg电子空穴转移路径

Fig. 10 Electron-hole transfer path of CNAg with type II heterostructure and Z-type heterostructure

位,产生的空穴会转移至 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的价带,因此 Ag_3PO_4 价带空穴也并不能将 H_2O 氧化为 $\cdot\text{OH}$ 。其次, Ag_3PO_4 导带 E_{CBM} 电位 (0.23 eV) 较 $\text{O}_2/\cdot\text{O}^{2-}$ (-0.33 eV vs. NHE) 的电负性小,因此, Ag_3PO_4 的光生电子不能将吸附 O_2 还原为 $\cdot\text{O}^{2-}$; 由于 Ag 单质在光照过程中会发生还原,形成了电子捕获中心, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的低能级导带的电子和 Ag_3PO_4 导带电子均会被 Ag 单质捕获,参与吸附 O_2 的还原反应,随着反应进行大量的 Ag 离子被还原, Ag_3PO_4 的量会迅速减少,因此产生的 $\cdot\text{O}^{2-}$ 十分有限且稳定性较差,与 2.3 节和 2.4 节结论不符。另有研究表明,由于库仑效应的存在,电子的传递会受到影响^[38]。由上可得,根据 II 型异质结构理论模型产生的 $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{O}^{2-}$ 数量较少,但根据 4.5 节可看出, 0.9CNAg 产生的 $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{O}^{2-}$ 信号较 Ag_3PO_4 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 更强,因此 0.9CNAg 复合材料更符合 Z 型异质结构理论模型。

如图 10(b) 所示, Ag_3PO_4 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在可见光的激发下产生电子空穴对,不可避免地部分 Ag 离子被光生电子还原为 Ag 单质,由于 Ag_3PO_4 导带比 Ag 的费米能级更负, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的价带比 Ag 的费米能级更正,因此 Ag_3PO_4 导带的光生电子更有可能转移至 Ag,同时 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的价带空穴更有可能转移至金属 Ag 与电子结合,抑制了 Ag_3PO_4 电子空穴对的复合,由于 Ag_3PO_4 导带电子被转移,同时也抑制了 Ag_3PO_4 的光腐蚀。 Ag_3PO_4 的价带空穴能将 LVF 直接矿化为 CO_2 和 H_2O ,同时也能够将 H_2O 氧化为 $\cdot\text{OH}$ 参与 LVF 的降解; $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 产生的导带电子将 O_2 还原为 $\cdot\text{O}^{2-}$,参与 LVF 的降解,并且由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的价带空穴被 Ag_3PO_4 的导带电子所占据,抑制了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 导带电子的复合。

3 结论

(1) 通过 XRD、FT-IR、SEM 以及 XPS 等表征方法,确定了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂被成功合成。

(2) 根据左氧氟沙星的光降解试验、矿化试验以及循环试验,确定 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂具有比 Ag_3PO_4 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 更显著的光催化活性、矿化能力以及化学稳定性,其中当 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的量为 0.9 g 时对左氧氟沙星的光降解效果为最佳。

(3) 通过 UV-Vis DRS 以及 XPS 价带谱确定了 Ag_3PO_4 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 0.9CNAg 的吸收光最大波长,以及 Ag_3PO_4 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 禁带宽度和能级位置。并根据自由基捕获试验,得出 h^+ 和 $\cdot\text{O}^{2-}$ 是 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂对左氧氟沙星的降解过程中主要的活性物质,从而分析出了 Z 型异质结构的光催化降解

机制。

参考文献:

- [1] González-Pleiter M, Gonzalo S, Rodea-Palomares I, *et al.* Toxicity of five antibiotics and their mixtures towards photosynthetic aquatic organisms: implications for environmental risk assessment [J]. *Water Research*, 2013, **47** (6): 2050-2064.
- [2] Kohtani S, Kawashima A, Miyabe H. Stereoselective organic reactions in heterogeneous semiconductor photocatalysis [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2019, **7**, doi: 10.3389/fchem.2019.00630.
- [3] Wang Q Y, Cai J, Zhang L N. In situ synthesis of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{cellulose}$ nanocomposites with photocatalytic activities under sunlight [J]. *Cellulose*, 2014, **21** (5): 3371-3382.
- [4] Li L W, Feng H G, Wei X F, *et al.* Ag as cocatalyst and electron-hole medium in CeO_2 QDs/ $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{Se}$ Z-scheme heterojunction enhanced the photo-electrocatalytic properties of the photoelectrode [J]. *Nanomaterials*, 2020, **10** (2), doi: 10.3390/nano10020253.
- [5] Bu Y Y, Chen Z Y, Sun C J. Highly efficient Z-Scheme $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}/\text{WO}_3-x$ photocatalyst for its enhanced photocatalytic performance [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **179**: 363-371.
- [6] Chen J Y, Xiao X Y, Wang Y, *et al.* Fabrication of hierarchical sheet-on-sheet $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites with enhanced photocatalytic activity [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **777**: 325-334.
- [7] Lwin H M, Zhan W Q, Jia F F, *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis of $\text{MoS}_2-\text{Ag}_3\text{PO}_4$ nanocomposites as visible light photocatalyst for the degradation of tetracycline hydrochloride [J]. *Environmental Technology*, 2020, doi: 10.1080/21622515.2020.1782478.
- [8] Tab A, Bellal B, Belabed C, *et al.* Visible light assisted photocatalytic degradation and mineralization of Rhodamine B in aqueous solution by Ag_3PO_4 [J]. *Optik*, 2020, **214**, doi: 10.1016/j.ijleo.2020.164858.
- [9] Gu X Y, Mei J, Lai J H, *et al.* Synthesis of Z-Scheme heterojunction $\text{ZnNb}_2\text{O}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposite as a high efficient photo-catalyst for the degradation of 2,4-DCP under simulated sunlight [J]. *Materials Research Bulletin*, 2020, **130**, doi: 10.1016/j.materresbull.2020.110939.
- [10] Wang H R, Lei Z, Li L, *et al.* Holey $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheet wrapped Ag_3PO_4 photocatalyst and its visible-light photocatalytic performance [J]. *Solar Energy*, 2019, **191**: 70-77.
- [11] Song Y H, Zhao H Z, Chen Z G, *et al.* The $\text{CeO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ photocatalyst with stability and high photocatalytic activity under visible light irradiation [J]. *Physica Status Solidi (A)*, 2016, **213** (9): 2356-2363.
- [12] Zhang X R, Chen C, Jiang C Y, *et al.* Construction and mechanism of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ Z-Scheme heterojunction with enhanced photocatalytic activity [J]. *Catalysis Letters*, 2020, doi: 10.1007/s10562-020-03349-y.
- [13] Wu X T, Liu C G, Li X F, *et al.* Effect of morphology on the photocatalytic activity of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalysts under visible-light irradiation [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, **32**: 76-81.
- [14] Wang W J, An T C, Li G Y, *et al.* Earth-abundant $\text{Ni}_2\text{P}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ lamellar nanohydris for enhanced photocatalytic hydrogen evolution and bacterial inactivation under visible light irradiation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **217**: 570-

- 580.
- [15] Zhang Q, Gao X, Wang Y F, *et al.* Ternary Z-scheme photocatalyst of Ag_3PO_4 with nitrogen-doped graphene and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for efficient removal of tetracycline[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2019, **104**, doi: 10.1016/j.mssp.2019.104689.
 - [16] Jing L, Zhu R X, Lee Phillips D, *et al.* Effective prevention of charge trapping in graphitic carbon nitride with nanosized red phosphorus modification for superior photo(electro)catalysis[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, **27**(46), doi: 10.1002/adfm.201703484.
 - [17] Yan Y X, Yang H, Yi Z, *et al.* Design of ternary $\text{CaTiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{AgBr}$ Z-scheme heterostructured photocatalysts and their application for dye photodegradation[J]. *Solid State Sciences*, 2020, **100**, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2019.106102.
 - [18] Feng Z, Zeng L, Zhang Q L, *et al.* In situ preparation of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ complex and its elevated photoactivity in Methyl Orange degradation under visible light [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, **87**: 149-162.
 - [19] Zhong Q D, Lan H Y, Zhang M M, *et al.* Preparation of heterostructure $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ nanorods for high photocatalytic activity on different pollutants (MB, RhB, Cr(VI) and eosin) [J]. *Ceramics International*, 2020, **46**(8): 12192-12199.
 - [20] Cheng F X, Yan J, Zhou C J, *et al.* An alkali treating strategy for the colloidization of graphitic carbon nitride and its excellent photocatalytic performance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, **468**: 103-109.
 - [21] Zhang Z Z, Pan Z W, Guo Y F, *et al.* In-situ growth of all-solid Z-scheme heterojunction photocatalyst of $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ and high efficient degradation of antibiotic under visible light[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **261**, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118212.
 - [22] Ge L, Han C C, Liu J, *et al.* Enhanced visible light photocatalytic activity of novel polymeric $\text{g-C}_3\text{N}_4$ loaded with Ag nanoparticles[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, **409-410**: 215-222.
 - [23] Xu H, Yan J, Xu Y H, *et al.* Novel visible-light-driven $\text{AgX}/\text{graphite-like C}_3\text{N}_4$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) hybrid materials with synergistic photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **129**: 182-193.
 - [24] Cao W R, Gui Z Y, Chen L F, *et al.* Facile synthesis of sulfate-doped Ag_3PO_4 with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **200**: 681-689.
 - [25] Guo J H, Shi H X, Huang X B, *et al.* $\text{AgCl}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$: a stable Ag-Based nanocomposite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for the degradation of parabens[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, **515**: 10-17.
 - [26] Chen X J, Yu C M, Zhu R L, *et al.* Ag_3PO_4 deposited on CuBi_2O_4 to construct Z-Scheme photocatalyst with excellent visible-Light catalytic performance toward the degradation of diclofenac sodium[J]. *Nanomaterials*, 2019, **9**(7), doi: 10.3390/nano9070959.
 - [27] Cai L, Jiang H, Wang L X. Enhanced photo-stability and photocatalytic activity of Ag_3PO_4 via modification with BiPO_4 and polypyrrole[J]. *Applied Surface Science*, 2017, **420**: 43-52.
 - [28] Niu P, Zhang L L, Liu G, *et al.* Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, **22**(22): 4763-4770.
 - [29] Ji M X, Chen R, Di J, *et al.* Oxygen vacancies modulated Bi-rich bismuth oxyiodide microspheres with tunable valence band position to boost the photocatalytic activity[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, **533**: 612-620.
 - [30] Li C M, Chen G, Sun J X, *et al.* Ultrathin nanoflakes constructed erythrocyte-like Bi_2WO_6 hierarchical architecture via anionic self-regulation strategy for improving photocatalytic activity and gas-sensing property [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **163**: 415-423.
 - [31] Li C M, Yu S Y, Dong H J, *et al.* Z-scheme mesoporous photocatalyst constructed by modification of Sn_3O_4 nanoclusters on $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets with improved photocatalytic performance and mechanism insight[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **238**: 284-293.
 - [32] Li B L, Song H Y, Han F Q, *et al.* Photocatalytic oxidative desulfurization and denitrogenation for fuels in ambient air over $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites under visible light irradiation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **269**, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.118845.
 - [33] Wang S M, Li D L, Sun C, *et al.* Synthesis and characterization of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ composites with significantly enhanced visible-light photocatalytic activity for triphenylmethane dye degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **144**: 885-892.
 - [34] Li Y, Zhou Y Z, Zeng W W, *et al.* Acid-Exfoliated $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets coated silver nanoparticles with tunable loading: an efficient catalyst for visible light photocatalytic reaction [J]. *ChemistrySelect*, 2017, **2**(31): 9947-9952.
 - [35] Chen Y F, Huang W X, He D L, *et al.* Construction of heterostructured $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ microspheres with enhanced photocatalysis performance under visible-light irradiation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**(16): 14405-14414.
 - [36] Liu Y P, Chen P, Chen Y, *et al.* In situ ion-exchange synthesis of $\text{SnS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets heterojunction for enhancing photocatalytic activity [J]. *RSC Advances*, 2016, **6**(13): 10802-10809.
 - [37] Tian J, Yan T J, Qiao Z, *et al.* Anion-exchange synthesis of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ core/shell composites with enhanced visible and NIR light photocatalytic performance and the photocatalytic mechanisms[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **209**: 566-578.
 - [38] Zhou P, Yu J G, Jaroniec M. All-solid-state Z-scheme photocatalytic systems[J]. *Advanced Materials*, 2014, **26**(29): 4920-4935.

CONTENTS

Chemical Characteristics and Source Apportionment of Organic Aerosols in Atmospheric PM _{2.5} in Winter in Beijing	XU Nan, WANG Tian-tian, LI Xiao, <i>et al.</i> (2101)
Characteristics of Two Pollution Episodes Before and After City Heating in Beijing from February to March of 2019	YIN Xiao-mei, PU Wei-wei, WANG Ji-kang, <i>et al.</i> (2110)
Analysis of Characteristics and Causes of a Typical Haze Pollution in Beijing in the Winter of 2019	LIAN Han-yang, YANG Xin, ZHANG Pu, <i>et al.</i> (2121)
New Particle Formation Events in Summer and Winter in the Coastal Atmosphere in Qingdao, China	SUN Yue, ZHU Yu-jiao, MENG He, <i>et al.</i> (2133)
Characteristics of Heavy Metal Pollution and Ecological Risk Evaluation of Indoor Dust from Urban and Rural Areas in Taiyuan City During the Heating Season	HUANG Hao, XU Zi-qi, YAN Jun-xia, <i>et al.</i> (2143)
Concentration Analysis and Health Risk Assessment of Air Pollutants in Newly Decorated Public Places in Xi'an	FAN Jie, FAN Hao, SHEN Zhen-xing, <i>et al.</i> (2153)
Emission Concentration and Characteristics of Particulate Matter and Water-Soluble Ions in Exhaust Gas of Typical Combustion Sources with Ultra-Low Emission	HU Yue-qi, WANG Zheng, GUO Jian-hui, <i>et al.</i> (2159)
High-Throughput Sequencing Analysis of Microbial Communities in Summertime Atmospheric Particulate Matter in Hefei City	JIANG Shao-yi, SUN Bo-wen, DAI Hai-tao, <i>et al.</i> (2169)
Spatiotemporal Variations in Fine Particulate Matter and the Impact of Air Quality Control in Zhengzhou	DONG Zhe, YUAN Ming-hao, SU Fang-cheng, <i>et al.</i> (2179)
Characteristics of Ozone Pollution and Relationships with Meteorological Factors in Jiangxi Province	QIAN Yue, XU Bin, XIA Ling-jun, <i>et al.</i> (2190)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Aerosol Optical Properties in Urban Agglomerations on the North Slope of the Tianshan Mountains	ZHANG Zhe, DING Jian-li, WANG Jin-jie, <i>et al.</i> (2202)
Comprehensive Classification Method of Urban Water by Remote Sensing Based on High-Resolution Images	YANG Zi-qian, LIU Huai-qing, LÜ Heng, <i>et al.</i> (2213)
Construction and Application Optimization of the Chl-a Forecast Model ARIMA for Lake Taihu	LI Na, LI Yong, FENG Jia-cheng, <i>et al.</i> (2223)
Spatial Differences in Water Quality and Spatial Autocorrelation Analysis of Eutrophication in Songhua Lake	DING Yang, ZHAO Jin-yong, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2232)
Pollution and Irrigation Applicability of Surface Water from Wet, Normal, and Dry Periods in the Huixian Karst Wetland, China	ZHU Dan-ni, ZOU Sheng-zhang, LI Jun, <i>et al.</i> (2240)
Changes in Water Chemistry and Driving Factors in the Middle and Lower Reaches of the Beijing-Hangzhou Grand Canal	CHENG Zhong-hua, DENG Yi-xiang, ZHUO Xiao-ke, <i>et al.</i> (2251)
Effects of Different Land Use Practices on Nitrogen Loss from Runoff During Rainfall Events	LUO Yi-feng, CHEN Fang-xin, ZHOU Hao, <i>et al.</i> (2260)
Sources and Fate of Nitrate in Groundwater in a Typical Karst Basin: Insights from Carbon, Nitrogen, and Oxygen Isotopes	REN Kun, PAN Xiao-dong, LIANG Jia-peng, <i>et al.</i> (2268)
Changes in the Bacterioplankton Community Between "Ice" and "Water" in the Frozen Dali Lake	LI Wen-bao, YANG Xu, TIAN Ya-nan, <i>et al.</i> (2276)
Analysis of the Spatial Changes in Bacterial Communities in Urban Reclaimed Water Channel Sediments; A Case Study of the North Canal River	QIU Ying, JIN Yan, SU Zhen-hua, <i>et al.</i> (2287)
Spatial Differences and Influencing Factors of Denitrification and ANAMMOX Rates in Spring and Summer in Lake Taihu	ZHAO Feng, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i> (2296)
Structural Characteristics of Zooplankton and Phytoplankton Communities and Its Relationship with Environmental Factors in a Typical Tributary Reservoir in the Three Gorges Reservoir Region	CHEN Sha, XIE Qing, FU Mei, <i>et al.</i> (2303)
Application of Iron and Sulfate-Modified Biochar in Phosphorus Removal from Water	SANG Qian-qian, WANG Fang-jun, ZHAO Yuan-tian, <i>et al.</i> (2313)
Analysis of the Performance and Mechanism of Phosphorus Removal in Water by Steel Slag	LUO Xiao, ZHANG Jun-bo, HE Lei, <i>et al.</i> (2324)
Adsorption of BS-18 Amphoterically Modified Bentonite to Tetracycline and Norfloxacin Combined Pollutants	WANG Xin-xin, MENG Zhao-fu, LIU Xin, <i>et al.</i> (2334)
Preparation of Ag ₃ PO ₄ /g-C ₃ N ₄ Composite Photocatalysts and Their Visible Light Photocatalytic Performance	GAO Chuang-chuang, LIU Hai-cheng, MENG Wu-shuang, <i>et al.</i> (2343)
Activation of Permonosulfate by Rhodamine B for BPA Degradation Under Visible Light Irradiation	ZHANG Yi-chen, BAI Xue, SHI Juan, <i>et al.</i> (2353)
Fe-Ti Co-Doped Alumina-Induced Surface Dual Reaction Center for Catalytic Ozonation to Remove Pollutants from Water	ZHANG Fan, SONG Yang, HU Chun, <i>et al.</i> (2360)
Preparation of Sulfidated Copper-Iron Bimetallic Compositing Material and Its Mechanism for Chromium Removal	QU Min, WANG Yuan, CHEN Hui-xia, <i>et al.</i> (2370)
Mechanisms of Penicillin Wastewater Treatment by Coupled Electrocatalytic and Bioelectrochemical Systems	QU You-peng, LÜ Jiang-wei, DONG Yue, <i>et al.</i> (2378)
Aerobic Granular Sludge Operation and Nutrient Removal Mechanism from Domestic Sewage in an Anaerobic/Aerobic Alternating Continuous Flow System	LI Dong, YANG Jing-wei, LI Yue, <i>et al.</i> (2385)
In-situ Phosphorus Removal Activity and Impact of the Organic Matter Concentration on Denitrifying Phosphorus Removal in Sludge Aggregates	LÜ Yong-tao, JIANG Xiao-tong, TU Yan, <i>et al.</i> (2396)
In-situ Sludge Reduction Technology Based on Ozonation	XUE Bing, LIU Bin-han, WEI Ting-ting, <i>et al.</i> (2402)
Effects of Activated Carbon on the Fate of Antibiotic Resistance Genes During Anaerobic Digestion of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste	MA Jia-ying, WANG Pan-liang, WANG Bing-han, <i>et al.</i> (2413)
Release Mechanisms of Carbon Source and Dissolved Organic Matter of Six Agricultural Wastes in the Initial Stage	LING Yu, YAN Guo-kai, WANG Hai-yan, <i>et al.</i> (2422)
Spatial Differentiation of Soil Organic Carbon Density and Influencing Factors in Typical Croplands of China	LI Cheng, WANG Rang-hui, LI Zhao-zhe, <i>et al.</i> (2432)
Characteristics of Paddy Soil Organic Carbon Mineralization and Influencing Factors Under Different Water Conditions and Microbial Biomass Levels	LIU Qi, LI Yu-hong, LI Zhe, <i>et al.</i> (2440)
Analysis of Nitrogen Transformation Characteristics and Influencing Factors of Forestland Soil in the Qinghai-Tibet Plateau; A Case Study of the Qilian Mountains and Southeast Tibet	HE Fang, ZHANG Li-mei, SHEN Cong-cong, <i>et al.</i> (2449)
Using the Matter-Element Extension Model to Assess Heavy Metal Pollution in Topsoil in Parks in the Main District Park of Lanzhou City	HU Meng-jun, LI Chun-yan, LI Na-na, <i>et al.</i> (2457)
Effects of Long-Term Application of Chemical Fertilizers and Organic Fertilizers on Heavy Metals and Their Availability in Reddish Paddy Soil	XIA Wen-jian, ZHANG Li-fang, LIU Zeng-bing, <i>et al.</i> (2469)
Characteristics and Origins of Heavy Metals in Soil and Crops in Mountain Area of Southern Sichuan	HAN Wei, WANG Cheng-wen, PENG Min, <i>et al.</i> (2480)
Spatial Distribution Characteristics, Source Apportionment, and Risk Assessment of Topsoil PAHs in the Core Area of the Ningdong Energy and Chemical Industry Base	YANG Fan, LUO Hong-xue, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (2490)
Functional Stability and Applicability of Heavy Metal Passivators in Reducing Cd Uptake by Lettuce	PANG Fa-hu, WU Xue-jiao, KONG Xue-fei, <i>et al.</i> (2502)
Effects of Water Management on Cadmium Accumulation by Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) Growing in Typical Paddy Soil	ZHANG Yu-ting, TIAN Ying-bing, HUANG Dao-you, <i>et al.</i> (2512)
Adsorption Properties of Oiltea Camellia Shell-Modified Biochar and Effects of Coupled Waterlogging on Soil Cd Morphology	CAI Tong, DU Hui-hui, LIU Xiao-li, <i>et al.</i> (2522)
Effects of Land Use Changes on Soil Fungal Community Structure and Function in the Riparian Wetland Along the Downstream of the Songhua River	XU Fei, ZHANG Tuo, HUAI Bao-dong, <i>et al.</i> (2531)
Distribution of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Communities in a Fishery Reclamation Mining Subsidence Area	CHENG Sen, LU Ping, FENG Qi-yan (2541)
Effects of Three Commonly Used Herbicides on Bacterial Antibiotic Resistance	LI Xi, LIAO Han-peng, CUI Peng, <i>et al.</i> (2550)
Discussion of Microbial Control Standards of Water Reclamation and Formulation Methods	CHEN Zhuo, CUI Qi, CAO Ke-fan, <i>et al.</i> (2558)