

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第3期

Vol.33 No.3

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

典型排放源黑碳的稳定碳同位素组成研究	陈颖军,蔡伟伟,黄国培,李军,张干(673)
天山典型冰川区雪冰中碳质气溶胶浓度特征研究	王圣杰,张明军,王飞腾,李忠勤(679)
兰州市夏秋季颗粒物谱分布特征研究	赵素平,余晔,陈晋北,刘娜,何建军(687)
不同交通状况下道路边大气颗粒物数浓度粒径分布特征	杨柳,吴焯,宋少洁,郝吉明(694)
南京市夏季大气气溶胶新粒子生成事件分析	王红磊,朱彬,沈利娟,康汉青,刁一伟(701)
西北干旱区降水中 $\delta^{18}\text{O}$ 变化特征及其水汽输送	李小飞,张明军,李亚举,王圣杰,黄小燕,马潜,马雪宁(711)
海南东部河口和近岸海域总溶解态无机砷的分布及季节变化	曹秀红,任景玲,张桂玲,张金娥,杜金洲,朱德弟(720)
大辽河口痕量元素砷的河口混合行为	简慧敏,姚庆祯,于立霞,田琳(727)
渤海湾表层沉积物各形态重金属的分布特征与生态风险评价	徐亚岩,宋金明,李学刚,袁华茂,李宁(732)
青岛近岸表层海水中 PAHs 的分布特征及物源初步解析	李先国,邓伟,周晓,唐旭利,魏新运,王岩(741)
广西乐业大石围天坑群多环芳烃的干湿沉降	孔祥胜,祁士华,黄保健,张原,李杰(746)
上海宝山区城市土壤铅污染来源的同位素判别	董辰寅,张卫国,王冠,马鸿磊,刘圆,刘莹,叶雷平,俞立中(754)
溶质迁移模型在地下水有机污染源识别中的应用	王树芳,王丽亚,王晓红,林沛,刘久荣,辛宝东,贺国平(760)
地下水污染风险评价中特征污染物量化方法探讨	王俊杰,何江涛,陆燕,刘丽雅,张小亮(771)
用于地下水回灌的再生水预处理工艺研究	高清端,张薛,赵璇,赵刚(777)
菲律宾蛤仔养殖对胶州湾沉积物-水界面生源要素迁移的影响	邓可,刘素美,张桂玲,陆小兰,张经(782)
南京市九乡河流域景观格局空间分异对河流水质的影响	胡和兵,刘红玉,郝敬峰,安静(794)
上海都市农业村域地表水非点源氮素的时空分异特征	王楠,毛亮,黄海波,张进忠,周培(802)
不同粒径地表街尘中重金属在径流冲刷中的迁移转化	何小艳,赵洪涛,李叙勇,连宾,王小梅(810)
新型人工湿地对工业区降雨径流的净化研究	何丽君,马邕文,王金泉,李东亚,王艳(817)
改性膨润土应急截留液态有机物的性能及机制	李宇,刘贤君,张兴旺,雷乐成(825)
卵圆卡盾藻香港株过氧化氢产生的影响因素研究	江涛,吴霓,钟艳,江天久(832)
芽孢杆菌 B1 胞外活性物质对球形棕囊藻的溶藻特性研究	李蕾,赵玲,尹平河(838)
底泥对洋河水库微囊藻和鱼腥藻生长影响的研究	储昭升,张玉宝,金相灿,徐颖,杨红君(844)
新型无极准分子光源深度处理水相中含 N-杂环化合物	叶招莲,汪斌,路娟娟,李峰,张仁熙(849)
La/Ce 掺杂钛基二氧化铅电极的制备及电催化性能研究	郑辉,戴启洲,王家德,陈建孟(857)
DTT 对三苯基甲染料脱色的研究	潘涛,刘大伟,任随周,郭俊,孙国萍(866)
pH 及络合剂对亚铁活化 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化去除活性艳蓝的影响研究	张成,王金泉,马邕文,王艳,黄明智,兰明(871)
臭氧降解高浓度腐殖酸动力学	郑可,周少奇,杨梅梅(879)
采用体积信息熵表征颗粒污泥系统稳定性及其稳定机制	李志华,姬晓琴,李胜,谢磊,赵海龙,王晓昌(885)
活性污泥的理化性质与絮凝调理投药量的关系	李婷,王毅力,冯晶,徐萌(889)
不同颗粒龄的好氧颗粒污泥性能的研究	周曼,杨昌柱,濮文虹,罗应东,龚建宇(896)
颗粒粒径与数量对硝化与反硝化过程的影响	李志华,曾金锋,李胜,姬晓琴,王晓昌(903)
氧化沟不同曝气模式对氮磷去除性能的优化与比较	郭昌梓,彭党聪,陈雪梅,王丹(910)
生物沥浸的酸化效应对城市污泥脱水性能的影响	朱海风,周立祥,王电站(916)
2 种不同生物接触氧化工艺性能差异的微生物生态研究	钱殷,全向春,裴元生,马景赞,陶锟(922)
微生物群落对土壤微生物呼吸速率及其温度敏感性的影响	范分良,黄平容,唐勇军,李兆君,梁永超(932)
干旱沙区人工固沙植被演变过程中土壤有机碳氮储量及其分布特征	贾晓红,李新荣,周玉燕,李元寿(938)
密云水库上游流域土壤有机碳和全氮密度影响因素研究	王淑芳,王效科,欧阳志云(946)
外加营养源作用下微生物黏结剂对土壤团聚体的影响	莫艳华,汤佳,张仁铎,李方舟(952)
低分子量腐殖酸改性蒙脱土对黄曲霉素的吸附作用	姚佳佳,康福星,高彦征(958)
液固比对土壤洗涤去除多环芳烃效果的影响	吴威,姜林,陈家军,彭胜(965)
基于 PPI 的土地利用优化研究	武晓峰,李婷(971)
若尔盖高原湿地藻类多样性研究	陈曦,刘如钢,王艳芬,张洪勋(979)
3 种杀真菌剂对 AM 真菌侵染和黄芩生长的影响	贺学礼,王平,马丽,孟静静(987)
崇明东滩夏季沉积物厌氧氨氧化菌群落结构与空间分布特征	郑艳玲,侯立军,陆敏,谢冰,刘敏,李勇,赵慧(992)
厌氧条件下 2,2',4,4'-四溴联苯醚的微生物降解	卢晓霞,陈超琪,张姝,欧阳,尹力,吴蔚(1000)
重金属对白腐菌降解十溴联苯醚的影响	熊士昌,尹华,彭辉,何宝燕,龙焰,叶锦韶,张娜,彭素芬(1008)
有机农药滴滴涕和毒死蜱生物降解机制的分子模拟研究	林玉珍,曾光明,张斌,陈明,蒋敏,张嘉超,鲁伦慧,刘利锋(1015)
高效木薯渣分解复合菌群 RXS 的构建及其发酵特性研究	何江,毛忠贵,张庆华,张建华,唐蕾,张宏建(1020)
四环素类抗生素污染畜禽粪便的厌氧消化特征	童子林,刘元璐,胡真虎,袁守军(1028)
上推流厌氧反应器连续干发酵猪粪产沼气试验研究	陈闯,邓良伟,信欣,郑丹,刘刈,孔垂雪(1033)
《环境科学》征稿简则(878) 《环境科学》征订启事(1007) 信息(759, 770, 870, 1027)	

La/Ce 掺杂钛基二氧化铅电极的制备及电催化性能研究

郑辉,戴启洲*,王家德,陈建孟

(浙江工业大学生物与环境工程学院,浙江 杭州 310032)

摘要: 采用电沉积法制备了稀土 La、Ce 改性的钛基二氧化铅(Ti/PbO₂)电极. 利用 SEM 和 XRD 分析了电极的表面形貌和晶体结构,结果表明,稀土 La、Ce 掺杂后改变了电极表面的微观结构和晶面取向,使电极表面变得更加致密、均匀;用 LS 和 CV 测试了电极的电化学性能,分析表明,稀土 La、Ce 的掺杂提高了电极的析氧过电位和峰电流密度,改善了电极的催化性能. 用所制备的不同掺杂量下的改性电极降解亚甲基蓝模拟染料废水(methylene blue, MB),结果表明,当 La、Ce 掺杂量分别为 8.0 g·L⁻¹ 和 5.0 g·L⁻¹ 时,电极对 MB 及其 COD 的去除率达到最佳,分别为 83.85%、79.95% 和 79.18%、76.21%,显示了良好的去除效果和催化性能,并在此基础上进一步分析了 MB 可能的降解路径和机制.

关键词: 二氧化铅; 掺杂; 降解; 亚甲基蓝; 镧; 铈

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)03-0857-09

Preparation and Electro-catalytic Characterization on La/Ce Doped Ti-base Lead Dioxide Electrodes

ZHENG Hui, DAI Qi-zhou, WANG Jia-de, CHEN Jian-meng

(College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: Ti-base lead dioxide electrodes (Ti/PbO₂) doped with rare earth La, Ce were prepared by the electrode position. The surface morphology and crystal structure of the electrodes was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), the results showed that, microstructure and crystal orientation of electrode surface changed after doping rare earth La, Ce, which made the electrode surface more dense and uniform. The electrochemical properties of the electrodes were tested by linear sweeping (LS) and cyclic voltammogram (CV), the experimental results show that, La, Ce doping improved the electrode overpotential of oxygen evolution and the peak current density, promoted the catalytic performance of the electrode. Different doping amount of modified electrodes were used to degrade methylene blue simulative dyeing wastewater, the results showed that, electrodes doped La and Ce respectively 8.0 g·L⁻¹ and 5.0 g·L⁻¹ have the best degradation efficiency and catalytic activity, for example, the removal of MB and its COD respectively researches 83.85%, 79.95% and 79.18%, 76.21%. The possible degradation pathways and mechanisms were also discussed.

Key words: lead dioxide; doped; degradation; methylene blue; La; Ce

作为一种清洁的水处理工艺,电化学废水处理技术因其具有设备体积小、无二次污染产生、不消耗或很少消耗化学试剂、易与其它处理方法相结合等特性而受到广泛关注,呈现出良好的应用前景^[1~3]. 由于电极/溶液界面的特殊性质和对工艺设备的简单要求,使得很多在其它条件下不能进行或者能进行但所需条件十分苛刻的反应得以在常温常压下顺利进行,但是不同材料的电极对有机物的降解效果却大不相同. 因此如何改善电极材料的表面性能,探究降解的作用机制,赋予电极所期望的电催化性能,便成为当今研究的热点之一.

自从 1968 年荷兰人 Beer^[4]开发了以 Ti(钛)为基体的 PbO₂(二氧化铅)电极以来,Ti 基 PbO₂ 电极(Ti/PbO₂)因其具有较高的析氧电位、良好的耐腐蚀性能和较低的价格等特性,迅速获得人们的青睐,因而广泛应用于电镀、冶炼、废水处理、阴极防腐等

领域^[5]. 随着 Ti 基 PbO₂ 电极的不断研究与发展^[6,7],人们逐渐发现在强酸性溶液中,由析氧反应产生的活性氧可与 Ti 基体生成不导电的 TiO₂,使电极失去活性,导致电极涂层剥落. 电极涂层的脱落或溶解,大大缩短了电极的使用寿命,影响了电极在废水处理中的实际应用. 为了克服上述缺点,可以将一些离子或氧化物,如 F⁻、Fe³⁺、Bi⁵⁺、TiO₂^[8~10] 直接掺杂到 PbO₂ 活性层中或在基体和活性层之间添加结构稳定的 SnO₂ + Sb₂O₃ 中间层^[11]. 选择耐腐蚀、结构稳定的涂层材料,已成为国内外研究的一个热

收稿日期: 2011-04-23; 修订日期: 2011-07-06

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(Y5090272); 浙江省重大科技专项(2008C13014-6); 浙江省重点科技创新团队项目(2011R09048-04); 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20113317120004)

作者简介: 郑辉(1986~),男,硕士研究生,主要研究方向为水处理技术.

* 通讯联系人, E-mail: qzdai@zjut.edu.cn

点^[12~14]. Zhou 等^[15]将氟树脂掺杂到 β -PbO₂ 镀层中,可以明显增加电极的使用寿命.

然而, Ti/PbO₂ 电极普遍存在催化性能不够理想、导电性能差、稳定性和活性难以协同等问题,开发既有良好稳定性又有较好催化活性的电极成为电化学研究领域的重点之一. 本研究在前期实验的基础上^[16],在添加氟树脂的同时,在电极活性镀层中掺杂一些特殊的稀土元素,不仅可以改变电极的导电性和稳定性,而且会改善电极的电催化活性,增强对有机污染物的降解能力. 深入研究电极材料的结构与电化学氧化的关系对高效催化电极的制备与应用及有毒污染物的降解转化有着重要的理论意义和应用前景.

作为高新技术材料,稀土元素有着多方面的催化和助催化能力,其催化性能已被研究证实^[17~26],研究表明经稀土掺杂的电极能产生多方面的影响,如电极的导电性、电极涂层热分解的温度、电极的析氧电位等,并且稀土氧化物的能带结构与电催化活性直接相关. 而稀土元素掺杂量的多少对降解有机污染物的效果在国内外鲜有报道. 本研究对自制的未掺杂和稀土 La、Ce 掺杂的 Ti/PbO₂ 电极进行了形貌表征、结构分析和电化学性能测试,并以亚甲基蓝 (methylene blue, MB) 为模拟染料废水,考察了不同的 La、Ce 掺杂量下的改性电极对有机污染物的降解性能,并在这一基础上进一步分析了 MB 的可能降解路径和机制. 以上研究成果对制备高性能稀土改性的二氧化铅电极具有重要的意义.

1 材料与方法

1.1 电极制备

1.1.1 电极的粗化处理

首先将 1 cm × 7 cm × 1 mm 的 Ti 基体分别用 240 目和 600 目砂纸打磨抛光,使之呈银白色金属光泽. 打磨的目的是使金属粗糙表面平坦、光滑. 然后用蒸馏水冲洗干净. 再用质量分数 10% 的 NaOH 热碱液脱油、水洗,除去 Ti 基体表面的油污. 再用体积比为 1:2 的盐酸水溶液在 80℃ 下刻蚀 0.5 h. 处理后的 Ti 基体表面形成凹凸不平的均匀麻面状.

1.1.2 电极底层的制备

涂液组成: 32 g SbCl₃, 150 g SnCl₄·5H₂O, 50 mL 浓盐酸, 300 mL 的 *n*-C₄H₉OH. 用刷子或毛笔将涂层溶液均匀地涂刷至 Ti 基体表面,在 100~150℃ 的管式电炉中烘 20 min,重复 5~7 次,再在 500℃ 的管式电炉中热分解 2 h,重复涂覆烘干和高温分解一

次,得到镀有锡锑氧化物底层的电极.

1.1.3 碱性电镀 α -PbO₂ 层^[27]

碱性电镀液组成: 0.11 mol·L⁻¹ 的 PbO + 0.35 mol·L⁻¹ 的 NaOH, 槽电压 1~2 V, 将上述步骤处理后的电极置于 PbO 溶于 NaOH 溶液的饱和溶液中,温度为 50~60℃,电流密度为 0.3~0.5 A·dm⁻²,电镀时间 30~60 min,为此过程可用纯铅板做阴极.

1.1.4 酸性电镀 β -PbO₂ 层^[27]

酸性电镀液组成: 0.35 mol·L⁻¹ 的 HNO₃, 0.025~0.035 mol·L⁻¹ 的 KF, 质量分数 60% 的聚四氟乙烯乳液 6~7 mL·L⁻¹. 加入一定量的 La₂O₃、CeO₂, 通氮气曝气下加热至 (80 ± 2)℃, 槽电压 2.6~3.0 V, pH 值 0.5~1.5, 电流密度为 5~6 A·dm⁻² 下电镀 1.5 h, 电镀过程中用碳酸铅调节铅离子浓度, 用过氧化氢消除电镀时产生的 NO₂⁻ 离子. 制备后可以分别得到 Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/PTFE + La + β -PbO₂ 电极 (简称 La/PbO₂ 电极) 和 Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/PTFE + Ce + β -PbO₂ 电极 (简称 Ce/PbO₂ 电极).

1.2 分析方法

SEM 分析采用 HITACHI5570 电子扫描显微镜,扫描电压为 15 kV; XRD 采用日本 Rigaku 公司的 D/MAX-2500PC 型 X 射线衍射仪进行 CuK α 辐射,工作电压为 40 kV,管电流为 300 mA,连续扫描方式采样,扫描速度为 4(°)·min⁻¹,范围为 20°~90°. 线性扫描和循环伏安试验采用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE),辅助电极为光亮的铂丝电极,工作电极分别为自制的 PbO₂ 电极、La/PbO₂ 电极和 Ce/PbO₂ 电极,电化学工作站为 CHI600C 型 (上海辰华仪器有限公司). MB 的去除率采用 U-2910 型紫外、可见分光光度分析 (Hitachi High-Technologies corporation Tokyo Japan),检测波长为 663 nm; 化学需氧量 (COD) 的检测采用 CTL-12 型化学需氧量测定仪,检测波长为 440 nm. 小分子酸检测采用戴安 Dionex ICS-2000 分析,中间产物的检测采用 GC7890/MS5975 分析.

2 结果与讨论

2.1 电极涂层形貌及结构分析

2.1.1 电极涂层形貌分析

图 1 分别为 PbO₂ 电极、La/PbO₂ 电极和 Ce/PbO₂ 电极的 SEM 图. 由图 1(a) 可见,未掺杂稀土的电极表面颗粒分布不均匀,晶面取向不明显,且电极表面有明暗不一的现象. 在相同的放大倍数下,镀层掺杂稀土后电极表面的微观结构得到了明显的改

善,图 1(b) 电极表面多为棱角分明的球形或椭球形颗粒,图 1(c) 表面覆盖了大量鹅卵石般的细小颗粒,从图比较可见掺杂 La 后电极表面的颗粒半径明显要大于未掺杂电极和掺杂 Ce 的电极,这是因为 La^{3+} 的离子半径均大于 Ce^{4+} 、 Sn^{4+} 和 Sb^{3+} 的离子半

径,掺杂稀土后,这些具有催化作用的物质出现了向电极表面富集的现象^[28,29],增大了电极的比表面积,增加了电极表面的吸附点和活性点位数,有利于有机污染物在吸附迁移的过程中得到更有效地降解。

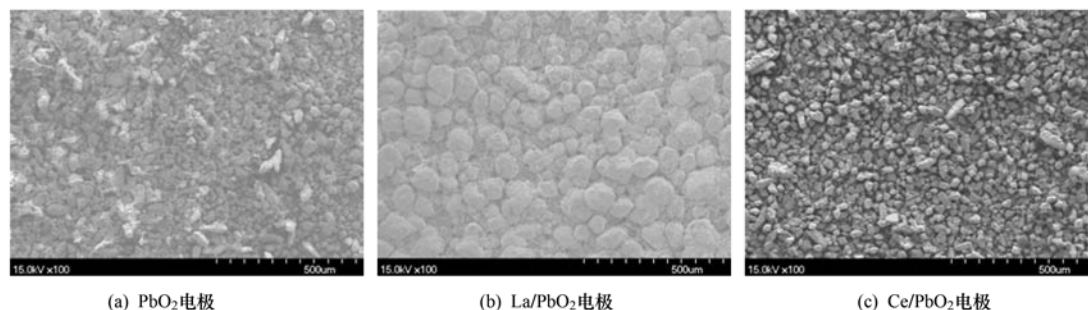


图 1 PbO_2 电极、 La/PbO_2 电极和 Ce/PbO_2 电极的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of PbO_2 electrode, La/PbO_2 electrode and Ce/PbO_2 electrode

经稀土掺杂后电极表面形成了一层致密的氧化物沉积层,能有效地阻止新生态氧的扩散和 $\alpha\text{-PbO}_2$ 晶粒的连续生长,同时均匀、致密的表面可有效地防止形成 TiO_2 绝缘层,使结晶应力分散,改善了镀层表面的微观电流分布,提高了电极的催化活性和稳定性,延长电极的使用寿命。

2.1.2 电极涂层晶向结构分析

图 2 分别为 PbO_2 电极、 La/PbO_2 电极和 Ce/PbO_2 电极表面镀层的 XRD 谱图。从中可见,3 种电极在 2θ 为 17.66° 、 36.56° 、 62.80° 、 86.13° 、 88.68° 附近出现了明显的 $\beta\text{-PbO}_2$ 衍射峰,没有出现 $\alpha\text{-PbO}_2$ 和 TiO_2 的衍射峰,说明均匀、致密的中间层和活性层很好地抑制了 $\alpha\text{-PbO}_2$ 、 TiO_2 晶体的连续生长。由图 2(b)、2(c) 可见,电极掺杂 La、Ce 后分别在 2θ 为 25.63° 、 49.50° 、 62.80° 等附近出现明显的 La 衍射峰;在 2θ 为 49.50° 、 61.16° 、 75.01° 、 84.49° 等附近出现明显的 Ce 衍射峰,掺杂后稀土颗粒不仅均匀地覆盖在了电极表面,还牢固地镶嵌在了 PbO_2 镀层中,说明在电镀液中掺杂适量的稀土氧化物改变了电极的沉积方式,改善了电极表面的微观结构。

由图 2(b)、2(c) 与图 2(a) 比较可知,掺杂稀土后 $\beta\text{-PbO}_2$ 衍射峰的强度明显变弱,La 的掺杂使 $\beta\text{-PbO}_2$ 衍射峰减弱得更加明显,说明掺杂后稀土元素向电极表面富集,这大大提高了活性物质与有机污染物的接触面积,改善了电极的催化性能,这与 SEM 的分析一致。观察发现,稀土掺杂后 $\beta\text{-PbO}_2$ 的晶面从以 111 和 200 面为主变为以 311 和 111 面为

主,这充分说明了掺杂后电极的晶体结构和晶面取向发生了明显的变化。同时发现,在 2θ 为 25.63° 附近,La 能够很好地与 Pb 结合形成 LaPb_3 的立方型固熔物而牢固地镶嵌在二氧化铅镀层中,图 2(b) 中 LaPb_3 的衍射峰强度最大,这可能是固熔物 LaPb_3 对 La/PbO_2 电极的整体催化活性起到了比较关键的作用。 TiO_2 、 PbO_2 、 CeO_2 和 La_2O_3 均为金红石结构,晶格常数相近而形成半导体固熔体。电极底层与基体表面、中间层形成固熔体,在界面上可以阻止活性氧穿过电极表层向内部扩散,也可以阻止绝缘物质 TiO_2 的生成,减小镀层间的内应力,从而提高电极的稳定性,延长寿命。

因稀土具有特殊的 4f 电子结构,而极易发生极化形变,从而以填隙或置换的方式进入锡铈氧化物晶格内部,由于稀土离子半径一般大于 Sn^{4+} 、 Sb^{3+} 的离子半径,当稀土元素进入锡铈氧化物晶格内部,会发生晶格膨胀,引起电荷不平衡,在半导体材料内出现杂质缺陷,形成新的局部能级,这种现象类似于在半导体材料中添加 Si、P 等杂质形成半导体能带,这些能带为电子的传输提供了一个能级较低的通道,从而提高电极催化性能。

2.2 电极的电化学性能

2.2.1 电极线性扫描分析

在有机污染物的电化学氧化降解过程中,阳极析氧反应的难易直接决定了该过程的电流效率。图 3 为 PbO_2 电极、 La/PbO_2 电极和 Ce/PbO_2 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 介质中的析氧性能。扫描范围

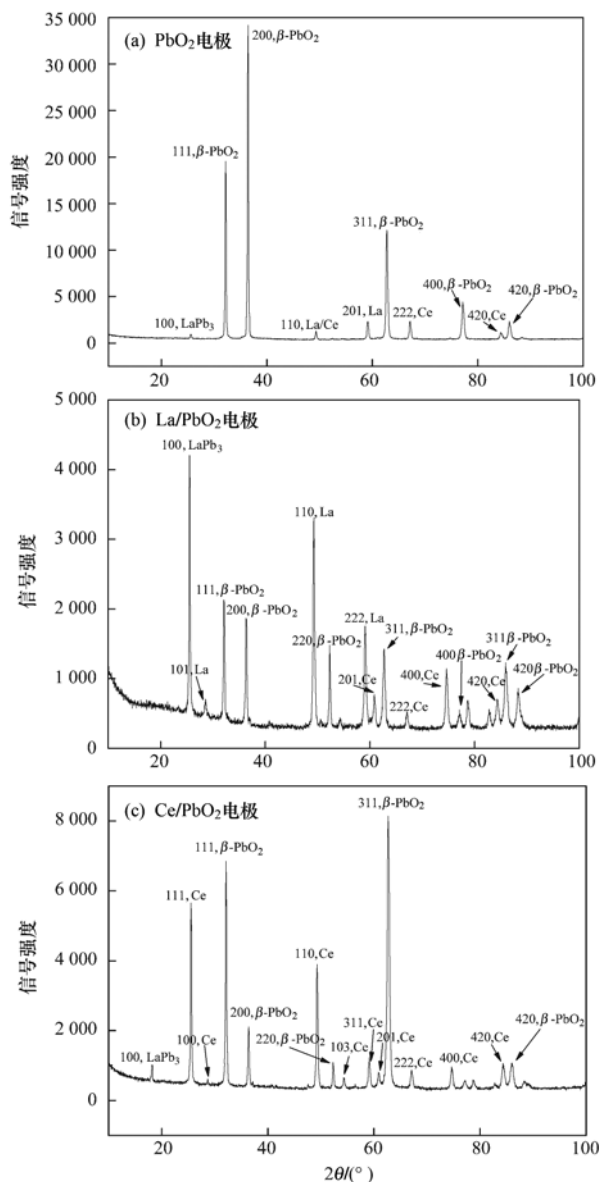


图2 PbO_2 电极、 La/PbO_2 电极和 Ce/PbO_2 电极的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectrums of PbO_2 electrode, La/PbO_2 electrode and Ce/PbO_2 electrode

为 $0 \sim 2 \text{ V}$, 扫描速率为 $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

由图3可见, La/PbO_2 电极和 Ce/PbO_2 电极的析氧过电位均高于 PbO_2 电极, 分别达到了 1.6 V (vs. SCE) 和 1.65 V (vs. SCE), 而 PbO_2 电极在 1.25 V (vs. SCE) 时已有明显的析氧现象. 结合前面的分析结果, 电极表面的微观结构和晶面取向的变化可能直接导致了两者析氧活性的不同. 3种电极在 $1.8 \sim 2.0 \text{ V}$ (vs. SCE) 附近均出现一个氧化峰, 说明3种电极反应过程是基本类似的. La/PbO_2 电极和 Ce/PbO_2 电极的氧化峰电流密度分别在 $-60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 左右和 $-70 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 左右, 相比于 PbO_2

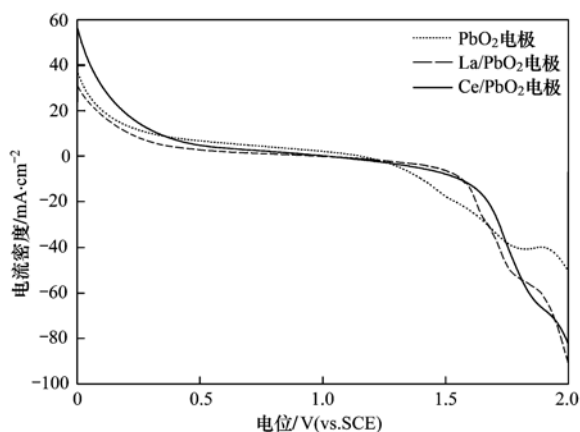


图3 PbO_2 电极、 La/PbO_2 电极和 Ce/PbO_2 电极的线性扫描曲线

Fig. 3 Linear sweeping curves of PbO_2 electrode, La/PbO_2 electrode and Ce/PbO_2 electrode

电极的 $-40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 左右要大很多, 说明经稀土掺杂后的电极在电流密度较大的理想范围内能产生更多的活性氧化基团, 更好地降解有机污染物. 在电化学氧化降解有机污染物的过程中, 析氧反应是作为一个主要竞争副反应在很大程度上影响降解过程中的电流效率. 析氧电位低时, 通过电极的电流大部分用于氧的析出, 因此, 低的析氧电位将导致低的电流效率, 从而降低有机物的降解速率. 电极的析氧电位越高, 抑制氧析出的能力越强, 使得有机物能在较宽的电位范围内优先在阳极上得到氧化降解, 对难降解有机物的氧化能力越强, 从而提高电流的效率, 这与以上分析的结果一致. 因此, 较 PbO_2 电极而言, 有机物在 La/PbO_2 电极和 Ce/PbO_2 电极上有更宽的氧化电位范围和较强的处理有机物的能力.

2.2.2 电极循环伏安分析

图4为 PbO_2 电极、 La/PbO_2 电极和 Ce/PbO_2 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 介质中的 CV 图. 以自制的上述3种电极为工作电极, 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 扫描范围为 $0 \sim 2 \text{ V}$, 扫描速率为 $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

由图4可以看出, Ce/PbO_2 电极在 0.75 V 附近出现一个 $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 左右的氧化峰, La/PbO_2 电极在 0.8 V 附近出现一个 $22 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 左右的氧化峰, 而 PbO_2 电极在 0.85 V 附近出现一个 $12 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 左右的氧化峰, 可以发现经稀土掺杂后电极的氧化峰位出现了一定的正移, 氧化峰值出现了明显的增大, 说明掺杂后电极有更宽的氧化峰位和更大的产生 $\cdot\text{OH}$ 的能力, 有利于有机污染物的降解. 在电化

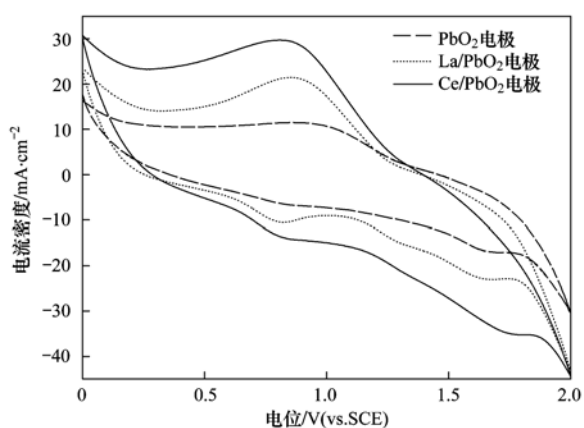


图4 PbO₂ 电极、La/PbO₂ 电极和 Ce/PbO₂ 电极的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammogram curves of PbO₂ electrode, La/PbO₂ electrode and Ce/PbO₂ electrode

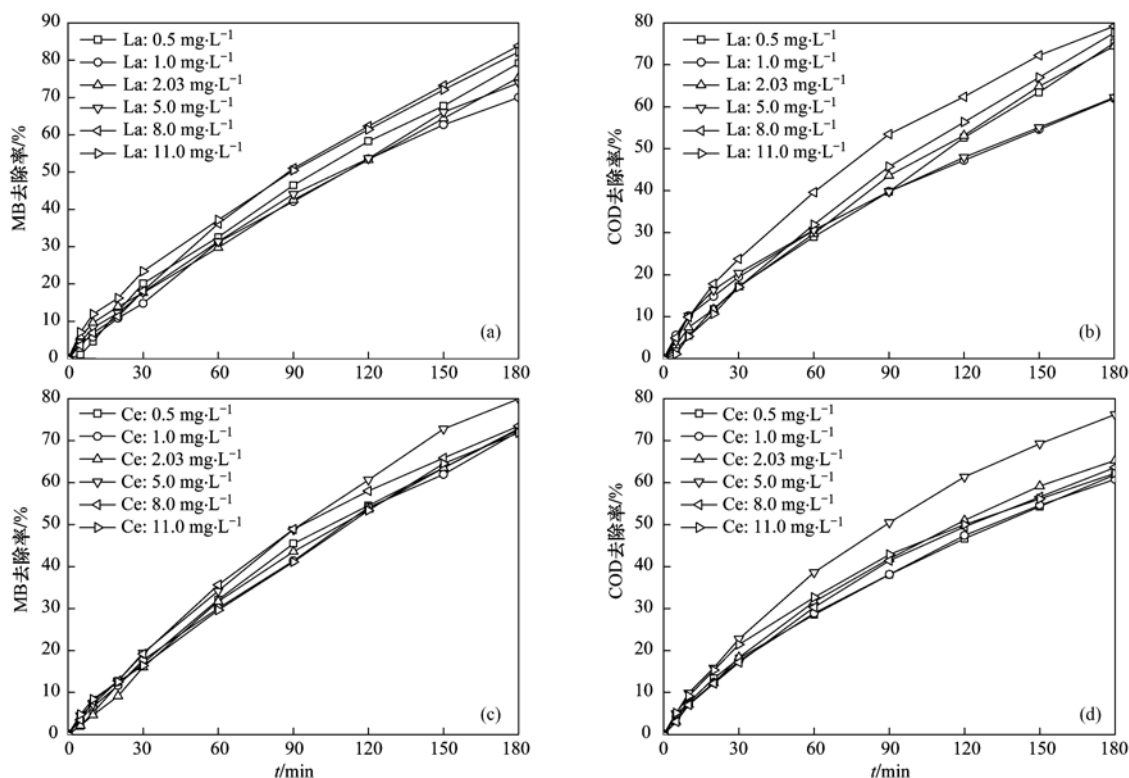
学催化过程中,电极氧化峰或还原峰的电流密度值越大,说明电极表面积减小,表面变得均匀、致密,微观结构良好,导电性能优良,在降解有机污染物的过程中能够提供更多的活性点和吸附点位数,能产生更多的活性催化物质,改善电极的催化性能. 逆向扫描发现,3种电极在0.6~0.8 V和1.5~1.8 V之

间均出现一个还原峰,掺杂稀土电极的还原峰电流密度值明显的大于未掺杂电极,且 Ce/PbO₂ 电极还原峰电流密度值最大,这是因为掺杂稀土后影响了电极表面的晶体结构和颗粒的电子效应,改善了电极的化学吸附和催化性能^[30],这与 SEM 和 XRD 分析的结果一致.

2.3 稀土掺杂量对电极性能的影响

图5(a)、5(b)是不同 La 掺杂量下,La/PbO₂ 电极对 200 mg·L⁻¹ MB 及其 COD 的降解情况. 图5(c)、5(d)是不同 Ce 掺杂量下,Ce/PbO₂ 电极对 200 mg·L⁻¹ MB 及其 COD 的电催化氧化降解情况. 从 MB 的降解效果来看,La 的质量浓度为 8.0 g·L⁻¹ 时,其对 MB 和 COD 的去除率达到最佳,分别为 83.85% 和 79.18%; Ce 的质量浓度为 5.0 g·L⁻¹ 时,其对 MB 和 COD 的去除效果达到最佳,分别为 79.95% 和 76.21%. 当掺杂稀土含量低于或者超过这一最佳值时,电极的稳定性和催化性能均出现不同程度的下降,对 MB 的降解效果也出现一定的下降趋势.

由于不同的稀土元素其固态电子构型存在差别,致使其在原子半径、电极电位、离子晶体的晶格能、化合物熔沸点等方面存在差异,使得在掺杂后得



图(a)和(b)为不同 La 掺杂量的电极对 MB 及其 COD 的降解,图(c)和(d)为不同 Ce 掺杂量的电极对 MB 及其 COD 的降解

图5 不同 La,Ce 掺杂量对 MB 及其 COD 去除率的影响

Fig. 5 Effect of La(Ce) doping amount in PbO₂ electrodes on MB and its COD remove rate

到的涂层晶粒大小不一,表面形貌各有差异,从而使得添加不同稀土的电极在涂层表面积、中间层与活性层的机械楔力、活性层的催化性能、电极的稳定性和寿命等方面存在差异.图 5 反映出的 La/PbO₂ 电极和 Ce/PbO₂ 电极对 MB 降解效果的差异及其最优掺杂量的确定,本质上是由掺杂不同的稀土所引起的.

经稀土修饰后,稀土元素进入电极的晶格内部,使晶格膨胀,形成局部能级,改变电极表面的微电流结构,改善电极的催化性能.活性层表面上杂质元素含量将会有上升的趋势,且随着稀土掺杂量的升高这种趋势会表现得更为明显^[31].对于半导体氧化物而言,杂质浓度很高时将会形成杂质能带,导致半导体禁带宽度的变化,引起自身性质的改变^[31].即当掺杂量增加到一程度后,在电极材料内形成空位、空穴等缺陷,这些缺陷极大地影响了电极材料的性能,而且掺杂量增加使得中间层晶格遭到破坏而有序上升,发生杂质的淀析,从而降低电极的催化性能^[33~35].因此,随着 La、Ce 的掺杂量逐渐增加,电极的催化性能在达到最佳后又开始下降,宏观表现为对 MB 和 COD 的去除率先升高后降低.

2.4 中间产物降解分析

用所制备的电极降解 300 mg·L⁻¹ 的 MB,并对其中间产物进行分析,在电化学氧化降解 MB 的过程中产生了大量的中间产物,主要包括苯甲酸、乙酸、乙二酸、甲酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、氯离子等,同时溶液中还存在大量的作为电解质的硫酸根离子.本研究中选取苯甲酸、乙酸、乙二酸、甲酸、氯离子来说明中间产物的变化过程.图 6 是反应过程中苯甲酸、乙酸、乙二酸、甲酸、氯离子的变化情况.

由图 6 可知,在对 MB 降解 3 h 的过程中苯甲酸

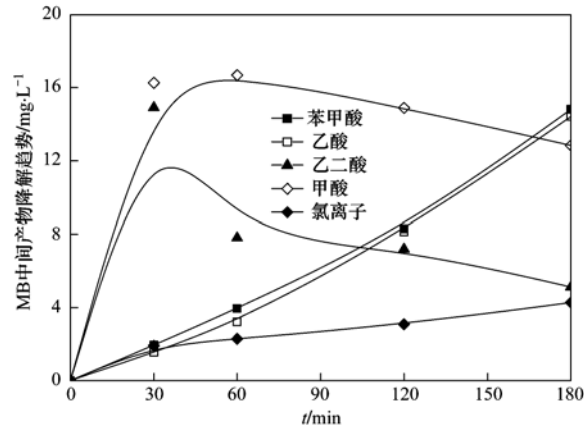


图 6 MB 主要中间产物的变化趋势

Fig. 6 Evolution of main degradation intermediates during MB degradation

和乙酸浓度逐渐增加,随着降解的进行两者浓度同步增加,2 条曲线的平行效果良好,且苯甲酸的浓度同比于乙酸的浓度要大一些,这可能是因为降解过程中先产生苯甲酸,再生成乙酸,乙酸是由苯甲酸的进一步降解所产生的.3 h 后苯甲酸和乙酸的浓度分别达到 14.82 mg·L⁻¹ 和 14.43 mg·L⁻¹.随着降解的进行氯离子的浓度也逐渐增大,其增加的趋势相对平稳一些,浓度相对较小,这可能是由于 MB 分子结构中只含一个氯离子,溶液中氯离子的整体含量偏少,3 h 后氯离子的最终浓度为 4.28 mg·L⁻¹.

乙二酸和甲酸的浓度均先上升后下降,开始的前 30~60 min,乙二酸和甲酸浓度的增加速率要大于它们的降解速率,此时间内两者浓度得到了较大的积累.在降解 30 min 时,乙二酸的浓度达到了 14.92 mg·L⁻¹,随后的 30 min 左右乙二酸下降了近一半,达到了 7.82 mg·L⁻¹,60 min 后,乙二酸开始

表 1 各序号所表示的各种中间产物

序号	中间产物
M ₁	<chem>Nc1ccc(cc1)-c2nc(N)s2</chem>
M ₂	<chem>CN(C)c1ccc(cc1)C(=O)c2ccc(NC)cc2</chem>
M ₃	<chem>COc1ccc(cc1)/C=C/c2ccc(NC)cc2</chem>
M ₄	<chem>O=C1OC(=O)N1c2ccccc2</chem>
M ₅	<chem>Cc1ccc2c(c1)c(c[nH]2)-c3ccccc3</chem>
M ₆	<chem>CC(C)c1ccc(cc1)/C=C/C(=O)O</chem>
M ₇	<chem>CC(=O)N(C)C=C</chem>
M ₈	<chem>Cc1ccc(cc1)N=C=O</chem>
M ₉	<chem>CC(=O)C(=O)O</chem>

平稳地下降;而甲酸在反应 60 min 时才基本达到最大值 $16.69 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,随后甲酸的含量缓慢下降.之后,甲酸浓度与乙二酸浓度曲线基本保持平行,且甲酸含量大致是乙二酸含量的 2 倍.3h 后乙二酸和甲酸分别达到 $5.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $12.85 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.这充分说明了在降解过程中绝大部分的甲酸是由乙二酸降解产生的,甲酸浓度的大小直接取决于溶液中乙二酸含量的多少.

通过 GC-MS、IC 等分析手段,检测到了很多中间产物,包括碱性嫩黄、对二甲氨基肉桂酸、*N*-甲基-*N*-乙烯基乙酰胺、丙酮酸、苯甲酸、乙酸、乙二酸、甲酸、氯离子等中间产物,基于观察到的中间产物,提出了 MB 降解过程中可能的途径,具体路径如图 7 所示,各序号所对应中间产物如表 1 所示.

在电化学降解过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 、 O_3 、 $\text{HO}_2\cdot$ 等强氧化性活性基团经过电子转移、亲电加成、电子进攻等使 MB 的硫碳单键、硫碳双键或者碳氮双键、碳氮单键断裂,转化为中间产物 M_1 、 M_2 、 M_3 ,同时 MB 中的硫元素可能以 SO_4^{2-} 的形式被氧化.随着降解

反应的继续进行,中间产物 M_1 的苯环开环,甲基、氨基可能被氧化为酮基,部分氨基可能以氨气的形式释放,同时硫元素以 SO_4^{2-} 的形式进入反应液中.当中间产物 M_2 、 M_3 转化为中间产物 M_5 、 M_6 时,由于碳氮键的断裂,或碳碳键的断裂使得苯环各自独立、乙二酸含量增加,从而溶液中苯甲酸、乙酸、甲酸等的含量也大量增加,这与 IC 分析的结果一致.之后,产生的中间产物在强氧化活性物质的作用下经开环、断键被氧化成酸、酮而转化为 M_7 、 M_8 、 M_9 ,在转化为上述中间产物的过程中,同时产生大量的苯甲酸、乙二酸、乙酸、甲酸等小分子物质.随着反应的进行,在 $\cdot\text{OH}$ 、新生态氧等的作用下,以上的中间产物最终都将被矿化为 CO_2 和 H_2O .

3 结论

(1) SEM 和 XRD 的分析表明,与未掺杂电极相比,经稀土掺杂后电极表面出现了大量棱角分明的球形或鹅卵石般的颗粒,使电极表面的微观结构发生了变化,有利于有机污染物在吸附迁移的过程中

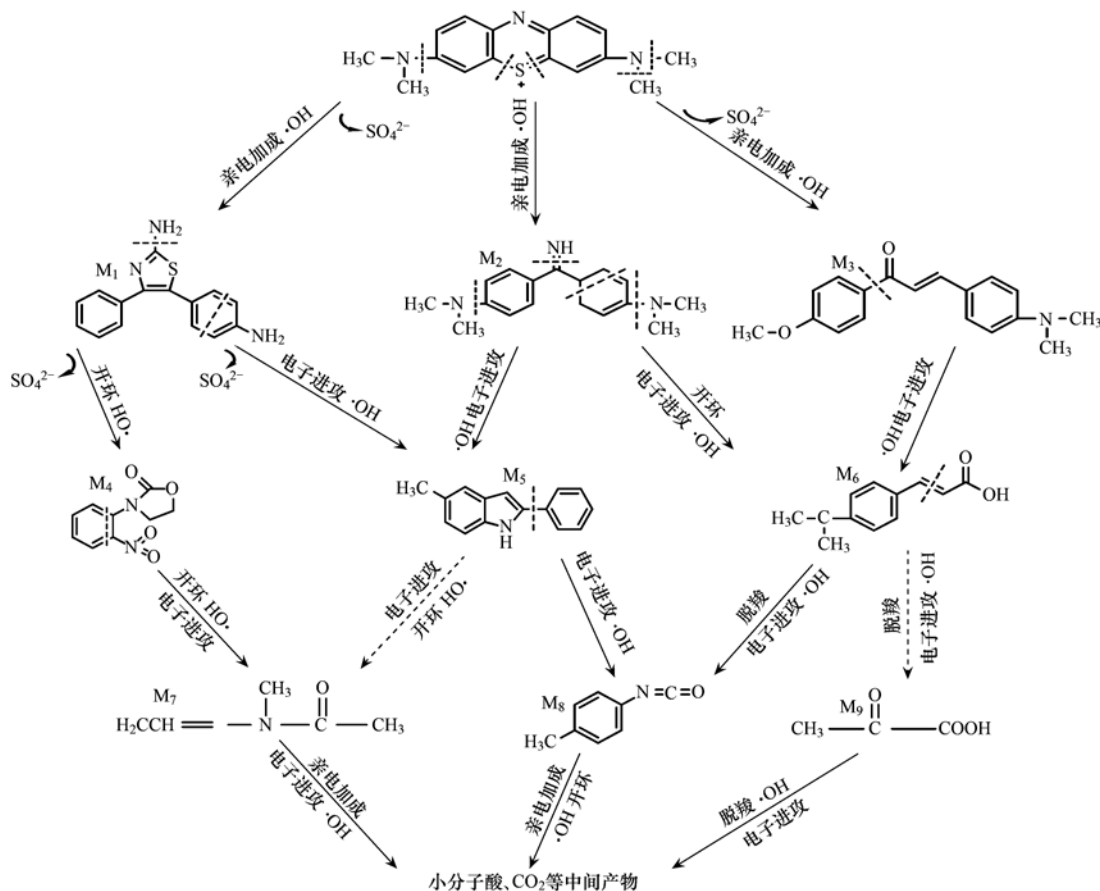


图 7 MB 大致的降解路径

Fig. 7 General degradation pathways of MB

得到更好地降解;利用电沉积法使掺杂的稀土元素镶嵌到二氧化铅镀层中或与 Pb 形成的立方固溶体改变了电极的晶面取向,减小了镀层间的内应力,从而改善了电极的催化性能,提高了电极的稳定性和使用寿命。

(2)通过 LS 和 CV 测试表明,与传统的 PbO₂ 电极相比,La/PbO₂ 电极和 Ce/PbO₂ 电极具有更高的析氧过电位和更大电流密度下的氧化峰和还原峰,使电极抑制氧析出的能力增强,导电性能得到了改善,电流效率和催化活性得到了提高,降解有机污染物的过程中能产生更多的活性基团,拥有更强的处理有机物的能力。

(3)稀土的掺杂量对电极的催化性能有较大的影响。La 和 Ce 的掺杂量分别为 8.0 mg·L⁻¹ 和 5.0 mg·L⁻¹ 时,La/PbO₂ 电极和 Ce/PbO₂ 电极对 MB 的降解效果明显,此时 MB 及其 COD 的去除率分别达到 83.85%、79.95% 和 79.18%、76.21%,而掺杂量的下降和升高都会影响电极的催化性能和 MB 的降解性能。稀土掺杂量少,电极的催化性能不能得到充分的体现;掺杂量过高又会破坏中间层的晶体结构,发生杂质淀析。

(4)在电化学降解过程中,经过电子转移、亲电加成、亲电进攻等一系列途径使 MB 先转变成大分子中间产物,然后这些大分子中间产物继续在·OH 等的强氧化作用下,开环、脱羧、断键等逐渐形成苯甲酸、乙酸、乙二酸、甲酸、氯离子等小分子物质,这些物质可能最终被降解为 CO₂ 和 H₂O。

参考文献:

- [1] Iniesta J, Michaud P A, Panizza M, *et al.* Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, **46**(23): 3573-3578.
- [2] Stucki S, Kötzt R, Carcer B, *et al.* Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes Part II: anode performance and applications [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1991, **21**(2): 99-104.
- [3] 冯玉杰,崔玉虹,孙丽欣,等. 电化学废水处理技术及高效电催化电极的研究与进展[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2004, **36**(4): 450-455.
- [4] Beer H B. Electrode and coating therefore [P]. US Patent, 3632498, 1968.
- [5] 张招贤. 钛电极工学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003. 200.
- [6] 汪文兵,龙晋明,郭忠诚. 钛基金属氧化物涂层电极的研究进展[J]. *电镀与涂饰*, 2006, **25**(7): 46-48.
- [7] 姜妍妍,郭忠诚,曹梅,等. 钛基二氧化铅电极的研究进展[J]. *表面技术*, 2010, **39**(4): 99-102.
- [8] Mohd Y, Pletcher D. The fabrication of lead dioxide layers on a titanium substrate[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, **52**(3): 786-793.
- [9] Velichenko A B, Amadelli R, Zucchini G L, *et al.* Electrosynthesis and physicochemical properties of Fe-doped lead dioxide electrocatalysts[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, **45**(25-26): 4341-4350.
- [10] Wang X, Huang W M, Li H T, *et al.* Comparison between performances of PbO₂ and F⁻ doped PbO₂ anodes for electrochemical degradation of aniline[J]. *Chemistry Research Chinese Universities*, 2010, **26**(6): 991-995.
- [11] 王雅琼,王鹏,沙红霞,等. RuO₂ 含量对 Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/RuO₂ + PbO₂ 阳极性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, **36**(3): 424-427.
- [12] Montilla F, Morallón E, De Battisti A, *et al.* Preparation and characterization of antimony-doped tin dioxide electrodes. Part 2. XRD and EXAFS characterization [J]. *Journal Physical Chemistry B*, 2004, **108**(16): 5044-5050.
- [13] Lee J, Varela H, Uhm S, *et al.* Electrodeposition of PbO₂ onto Au and Ti substrates [J]. *Electrochemistry Communications*, 2000, **2**(9): 646-652.
- [14] Shen P K, Wei X L. Morphologic study of electrochemically formed lead dioxide[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, **48**(12): 1743-1747.
- [15] Zhou M H, Dai Q Z, Lei L C, *et al.* Long life modified lead dioxide anode for organic wastewater treatment: Electrochemical characteristics and degradation mechanism [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(1): 363-370.
- [16] 周明华,戴启洲,雷乐成,等. 新型二氧化铅阳极电催化降解有机污染物的特性研究[J]. *物理化学学报*, 2004, **20**(8): 871-876.
- [17] 岳林海. 稀土元素掺杂 TiO₂ 催化剂光降解久效磷的研究[J]. *上海环境科学*, 1998, **17**(9): 17-19.
- [18] Feng Y J, Li X Y. Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution [J]. *Water Research*, 2003, **37**(10): 2399-2407.
- [19] 杨成,任杰,孙予罕. 稀土改性 Pd/Al₂O₃ 催化剂的性能: 甲醇分解的活性和选择性[J]. *中国稀土学报*, 2002, **20**(2): 176-178.
- [20] 葛欣,张惠良,范军. 铈钼氧化物对甲苯气相选择氧化制苯甲醛的催化性能[J]. *催化学报*, 1998, **19**(1): 42-46.
- [21] 邹忠,李颀,丁凤其,等. 稀土 Eu 掺杂对金属氧化物涂层阳极电催化性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2001, **11**(1): 91-94.
- [22] 祝万鹏,杨宏伟,殷彤,等. 稀土金属铈对湿式氧化催化剂性能的影响[J]. *环境化学*, 2004, **23**(4): 361-365.
- [23] 邓国才,殷永泉. 稀土对钨-钛苯酞催化剂活性的影响[J]. *中国稀土学报*, 1997, **15**(2): 119-122.
- [24] 于向阳,程继健,杨阳,等. 稀土元素掺杂对 TiO₂ 光催化性能的影响[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2000, **26**(3): 287-289.
- [25] 李灿,蒋宗轩,辛勤. 稀土氧化物的催化和表面化学 I. CeO₂ 和 Pr₆O₁₁ 的表面羟基及其反应活性的 TT-IR 光谱研究

- [J]. 中国稀土学报, 1994, **12**(1): 24-29.
- [26] 阎建中, 曲久辉, 孙志民, 等. 热处理对 SnO_2/Ti 电化学催化降解 p-苯醌的影响[J]. 环境科学, 2004, **25**(1): 30-34.
- [27] Ma C A, Wang R K, Tong S P. Ceramic tubular lead dioxide coated electrodes and its properties[J]. Fine Chemicals, 1996, **13**: 96-99.
- [28] 冯玉杰, 崔玉虹, 王建军. Dy 改性 SnO_2/Sb 电催化电极的制备及表征[J]. 无机化学学报, 2005, **21**(6): 836-841.
- [29] 李善评, 曹翰林, 胡振. 稀土 La 掺杂 $\text{Ti}/\text{Sb}-\text{SnO}_2$ 电极的制备及性能研究[J]. 无机化学学报, 2008, **24**(3): 369-374.
- [30] 孙治荣, 葛慧, 张晓光, 等. 钛修饰电极的制备及电化性能比较[J]. 环境工程学报, 2008, **2**(11): 1571-1575.
- [31] West A R, 著. 苏勉曾, 译. 固体化学及其应用[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1989.
- [32] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生, 等. 半导体物理学[M]. (第四版). 北京: 国防工业出版社, 1979.
- [33] Makgae M E, Theron C C, Przybylowicz W J, *et al.* Preparation and surface characterization of $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$ thin films as electrode material for the oxidation of phenol[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, **92**(2-3): 559-564.
- [34] Liu Y, Li Z Y, Li J H. $\text{IrO}_2/\text{SnO}_2$ electrodes: prepared by sol-gel process and their electrocatalytic for pyrocatechol[J]. Acta Materialia, 2004, **52**(3): 721-727.
- [35] 王静, 冯玉杰. 制备方法对稀土 Gd 掺杂 SnO_2/Sb 电催化电极性能的影响[J]. 吉林大学学报(理学版), 2005, **43**(3): 546-550.

CONTENTS

Stable Carbon Isotope of Black Carbon from Typical Emission Sources in China	CHEN Ying-jun, CAI Wei-wei, HUANG Guo-pei, <i>et al.</i> (673)
Characteristics of Carbonaceous Aerosol Concentration in Snow and Ice of Glaciers in Tianshan Mountains	WANG Sheng-jie, ZHANG Ming-jun, WANG Fei-teng, <i>et al.</i> (679)
Size Distribution Properties of Atmospheric Aerosol Particles During Summer and Autumn in Lanzhou	ZHAO Su-ping, YU Ye, CHEN Jin-bei, <i>et al.</i> (687)
Particle Number Size Distribution near a Major Road with Different Traffic Conditions	YANG Liu, WU Ye, SONG Shao-jie, <i>et al.</i> (694)
Atmospheric Particle Formation Events in Nanjing During Summer 2010	WANG Hong-lei, ZHU Bin, SHEN Li-juan, <i>et al.</i> (701)
Characteristics of $\delta^{18}\text{O}$ in Precipitation and Moisture Transports over the Arid Region in Northwest China	LI Xiao-fei, ZHANG Ming-jun, LI Ya-ju, <i>et al.</i> (711)
Distributions and Seasonal Variations of Total Dissolved Inorganic Arsenic in the Estuaries and Coastal Area of Eastern Hainan	CAO Xiu-hong, REN Jing-ling, ZHANG Gui-ling, <i>et al.</i> (720)
Mixing Behavior of Arsenic in the Daliaohe Estuary	JIAN Hui-min, YAO Qing-zheng, YU Li-xia, <i>et al.</i> (727)
Variation Characteristics and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Surface Sediments of Bohai Bay	XU Ya-yan, SONG Jin-ming, LI Xue-gang, <i>et al.</i> (732)
Distribution of PAHs in Surface Seawater of Qingdao Coast Area and Their Preliminary Apportionment	LI Xian-guo, DENG Wei, ZHOU Xiao, <i>et al.</i> (741)
Atmospheric Deposition of PAHs in Dashiwei Karst Tiankeng Group in Leye, Guangxi	KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, HUANG Bao-jian, <i>et al.</i> (746)
Lead Isotope Signatures and Source Identification in Urban Soil of Baoshan District, Shanghai	DONG Chen-yin, ZHANG Wei-guo, WANG Guan, <i>et al.</i> (754)
Solute Transport Modeling Application in Groundwater Organic Contaminant Source Identification	WANG Shu-fang, WANG Li-ya, WANG Xiao-hong, <i>et al.</i> (760)
Quantitative Method of Representative Contaminants in Groundwater Pollution Risk Assessment	WANG Jun-jie, HE Jiang-tao, LU Yan, <i>et al.</i> (771)
Study on the Advanced Pre-treatments of Reclaimed Water Used for Groundwater Recharge	GAO Yu-tuan, ZHANG Xue, ZHAO Xuan, <i>et al.</i> (777)
Influence of <i>Ruditapes philippinarum</i> Aquaculture on Benthic Fluxes of Biogenic Elements in Jiaozhou Bay	DENG Ke, LIU Su-mei, ZHANG Gui-ling, <i>et al.</i> (782)
Influence of Spatial Difference on Water Quality in Jiuxiang River Watershed, Nanjing	HU He-bing, LIU Hong-yu, HAO Jing-feng, <i>et al.</i> (794)
Temporal and Spatial Variation of Non-Point Source Nitrogen in Surface Water in Urban Agricultural Region of Shanghai	WANG Nan, MAO Liang, HUANG Hai-bo, <i>et al.</i> (802)
Migration and Transformation of Heavy Metals in Street Dusts with Different Particle Sizes During Urban Runoff	HE Xiao-yan, ZHAO Hong-tao, LI Xu-yong, <i>et al.</i> (810)
Treatment Studies of Industrial Rainoff With a New Type of Constructed Wetland	HE Li-jun, MA Yong-wen, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (817)
Emergent Retention of Organic Liquid by Modified Bentonites: Property and Mechanism	LI Yu, LIU Xian-jun, ZHANG Xing-wang, <i>et al.</i> (825)
Production of Peroxide Hydrogen in <i>Chattonella ovata</i> Hong Kong Strain	JIANG Tao, WU Ni, ZHONG Yan, <i>et al.</i> (832)
Characteristics Study of Extracellular Active Substance of <i>Bacillus</i> sp. B1 on <i>Phaeocystis globosa</i>	LI Qiang, ZHAO Ling, YIN Ping-he (838)
Effects of Sediment on the Growth of <i>Microcystis</i> and <i>Anabaena</i> in Yanghe Reservoir	CHU Zhao-sheng, ZHANG Yu-bao, JIN Xiang-can, <i>et al.</i> (844)
New-Type Electroless Excilamp for Advanced Treatment on Nitrogen-Heterocyclic Compounds (NHCs) in Aqueous Solution	YE Zhao-lian, WANG Bin, LU Juan-juan, <i>et al.</i> (849)
Preparation and Electro-catalytic Characterization on La/Ce Doped Ti-base Lead Dioxide Electrodes	ZHENG Hui, DAI Qi-zhou, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (857)
Study on Decolorization of Triphenylmethane Dyes by DTT	PAN Tao, LIU Da-wei, REN Sui-zhou, <i>et al.</i> (866)
Influences of pH and Complexing Agents on Degradation of Reactive Brilliant Blue KN-R by Ferrous Activated Persulfate	ZHANG Cheng, WAN Jin-quan, MA Yong-wen, <i>et al.</i> (871)
Degradation Kinetics of Ozone Oxidation on High Concentration of Humic Substances	ZHENG Ke, ZHOU Shao-qi, YANG Mei-mei (879)
Index of Stability and Its Mechanisms of Aerobic Granular System Using Volume-based Information Entropy	LI Zhi-hua, JI Xiao-qin, LI Sheng, <i>et al.</i> (885)
Relationship Between Physicochemical Characteristics of Activated Sludge and Polymer Conditioning Dosage	LI Ting, WANG Yi-li, FENG Jing, <i>et al.</i> (889)
Research of Aerobic Granule Characteristics with Different Granule Age	ZHOU Man, YANG Chang-zhu, PU Wen-hong, <i>et al.</i> (896)
Effect of Size and Number of Aerobic Granules on Nitrification and Denitrification	LI Zhi-hua, ZENG Jin-feng, LI Sheng, <i>et al.</i> (903)
Optimization and Comparison of Nitrogen and Phosphorus Removal by Different Aeration Modes in Oxidation Ditch	GUO Chang-zi, PENG Dang-cong, CHENG Xue-mei, <i>et al.</i> (910)
Effect of Acidification on the Dewaterability of Sewage Sludge in Bioleaching	ZHU Hai-feng, ZHOU Li-xiang, WANG Dian-zhan (916)
Microbial Ecology Analysis of the Biofilm from Two Biological Contact Oxidation Processes with Different Performance	QIAN Yin, QUAN Xiang-chun, PEI Yuan-sheng, <i>et al.</i> (922)
Altered Microbial Communities Change Soil Respiration Rates and Their Temperature Sensitivity	FAN Fen-liang, HUANG Ping-rong, TANG Yong-jun, <i>et al.</i> (932)
Storages and Distributed Patterns of Soil Organic Carbon and Total Nitrogen During the Succession of Artificial Sand-Binding Vegetation in Arid Desert Ecosystem	JIA Xiao-hong, LI Xin-rong, ZHOU Yu-yan, <i>et al.</i> (938)
Factors Controlling Soil Organic Carbon and Total Nitrogen Densities in the Upstream Watershed of Miyun Reservoir, North China	WANG Shu-fang, WANG Xiao-ke, OUYANG Zhi-yun (946)
Impact of Microbial Aggregating Agents on Soil Aggregate Stability Under Addition of Exogenous Nutrients	MO Yan-hua, TANG Jia, ZHANG Ren-duo, <i>et al.</i> (952)
Adsorption of Aflatoxin on Montmorillonite Modified by Low-Molecular-Weight Humic Acids	YAO Jia-jia, KANG Fu-xing, GAO Yan-zheng (958)
Influence of Operating Parameters on Surfactant-enhanced Washing to Remedy PAHs Contaminated Soil	WU Wei, JIANG Lin, CHEN Jia-jun, <i>et al.</i> (965)
Study on the Land Use Optimization Based on PPI	WU Xiao-feng, LI Ting (971)
Research on Algal Diversity in Zoige Alpine Wetland	CHEN Xi, LIU Ru-yin, WANG Yan-fen, <i>et al.</i> (979)
Effects of Three Fungicides on Arbuscular Mycorrhizal Fungal Infection and Growth of <i>Scutellaria baicalensis</i> Georgi	HE Xue-li, WANG Ping, MA Li, <i>et al.</i> (987)
Community Structure and Spatial Distribution of Anaerobic Ammonium Oxidation Bacteria in the Sediments of Chongming Eastern Tidal Flat in Summer	ZHENG Yan-ling, HOU Li-jun, LU Min, <i>et al.</i> (992)
Microbial Degradation of 2,2',4,4'-Tetrabrominated Diphenyl Ether Under Anaerobic Condition	LU Xiao-xia, CHEN Chao-qi, ZHANG Shu, <i>et al.</i> (1000)
Effect of Heavy Metals on Degradation of BDE-209 by White-rot Fungus	XIONG Shi-chang, YIN Hua, PENG Hui, <i>et al.</i> (1008)
Biodegradation Mechanism of DDT and Chlorpyrifos Using Molecular Simulation	LIN Yu-zhen, ZENG Guang-ming, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (1015)
Construction of a Microbial Consortium RXS with High Degradation Ability for Cassava Residues and Studies on Its Fermentative Characteristics	HE Jiang, MAO Zhong-gui, ZHANG Qing-hua, <i>et al.</i> (1020)
Anaerobic Digestion of Animal Manure Contaminated by Tetracyclines	TONG Zi-lin, LIU Yuan-lu, HU Zhen-hu, <i>et al.</i> (1028)
Continuous Dry Fermentation of Pig Manure Using Up Plug-Flow Type Anaerobic Reactor	CHEN Chuang, DENG Liang-wei, XIN Xin, <i>et al.</i> (1033)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年3月15日 33卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 3 Mar. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人