

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第1期

Vol.37 No.1

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

碳质大气颗粒物的扫描质子微探针分析	包良满, 刘江峰, 雷前涛, 李晓林, 张桂林, 李燕 (1)
中国8个城市大气多溴联苯醚的污染特征及人体暴露水平	林海涛, 李琦路, 张干, 李军 (10)
广州城区秋冬季大气颗粒物中 WSOC 吸光性研究	黄欢, 毕新慧, 彭龙, 王新明, 盛国英, 傅家谟 (16)
南京地区大气 PM _{2.5} 潜在污染源硫碳同位素组成特征	石磊, 郭照冰, 姜文娟, 芮茂凌, 曾钢 (22)
青奥会前后南京 PM _{2.5} 重金属污染水平与健康风险评估	张恒, 周自强, 赵海燕, 熊正琴 (28)
南昌市秋季大气 PM _{2.5} 中金属元素富集特征及来源分析	林晓辉, 赵阳, 樊孝俊, 胡恭任, 于瑞莲 (35)
南京北郊冬春季大气能见度影响因子贡献研究	马佳, 于兴娜, 安俊琳, 朱彬, 于超, 朱俊, 夏航 (41)
边界层低空急流导致北京 PM _{2.5} 迅速下降及其形成机制的个例分析	廖晓农, 孙兆彬, 何娜, 赵普生, 马志强 (51)
电厂燃煤烟尘 PM _{2.5} 中化学组分特征	王毓秀, 彭林, 王燕, 张腾, 刘海利, 牟玲 (60)
2014 年 APEC 期间北京市空气质量改善分析	程念亮, 李云婷, 张大伟, 陈添, 孙峰, 李令军, 李金香, 周一鸣, 杨妍妍, 姜磊 (66)
APEC 会议期间北京机动车排放控制效果评估	樊守彬, 田灵娣, 张东旭, 郭津津 (74)
晋城城市扬尘化学组成特征及来源解析	王燕, 彭林, 李丽娟, 王毓秀, 张腾, 刘海利, 牟玲 (82)
北京市混凝土搅拌站颗粒物排放特征研究	薛亦峰, 周震, 钟连红, 闫静, 曲松, 黄玉虎, 田贺忠, 潘涛 (88)
长株潭地区人为源氨排放清单及分布特征	尤翔宇, 刘湛, 张青梅, 漆燕, 向仁军, 苏艳蓉 (94)
长春城市水体夏秋季温室气体排放特征	温志丹, 宋开山, 赵莹, 邵田田, 李思佳 (102)
查干湖和新立城水库秋季水体悬浮颗粒物和 CDOM 吸收特性	李思佳, 宋开山, 赵莹, 穆光熠, 邵田田, 马建行 (112)
不同地质背景下河流水化学特征及影响因素研究: 以广西大溶江、灵渠流域为例	孙平安, 于爽, 莫付珍, 何师意, 陆菊芳, 原雅琼 (123)
大渡河老鹰岩河段的水生生物群落结构及水质评价	黄允优, 曾燊, 刘守江, 马永红, 胥晓 (132)
西湖龙泓洞流域暴雨径流氮磷流失特征	杨帆, 蒋铁峰, 王翠翠, 黄晓楠, 吴芝菱, 陈琳 (141)
合肥城郊典型农业小流域土壤磷形态及淋失风险分析	樊慧慧, 李如忠, 裴婷婷, 张瑞钢 (148)
辽河入海口及城市段柱状沉积物金属元素含量及分布特征	王维斐, 周俊丽, 裴淑玮, 刘征涛 (156)
水源水库沉积物中营养元素分布特征与污染评价	黄廷林, 刘飞, 史建超 (166)
低分子量有机酸对三峡水库消落区土壤中汞赋存形态及其活性的影响	游蕊, 梁丽, 覃蔡清, 邓吟, 王定勇 (173)
北京市凉水河表层沉积物中砷含量及其赋存形态	王馨慧, 单保庆, 唐文忠, 张超, 王闯 (180)
紫外辐射对小球藻混凝效果作用途径探讨	王文东, 张轲, 许洪斌, 刘国旗 (187)
二氧化钛光催化氧化阿散酸	许文泽, 杨春风, 李静, 李建斐, 刘会芳, 胡承志 (193)
紫外光照下盐酸环丙沙星的光解性能	段伦超, 王凤贺, 赵斌, 陈亚君 (198)
氢氧化钡-天然沸石复合材料对水中低浓度磷酸盐的吸附作用	林建伟, 王虹, 詹艳慧, 陈冬梅 (208)
纳米 TiO ₂ 吸附 HgCl ₂ 水溶液中 Hg(II)	周雄, 张金洋, 王定勇, 覃蔡清, 徐凤, 罗程钟, 杨熹 (220)
好氧生化污水处理厂化学品暴露预测模型构建	周林军, 刘济宁, 石利利, 冯洁, 徐炎华 (228)
3 种苯胺类化学品在好氧污水处理模拟系统中的降解特性	古文, 周林军, 刘济宁, 陈国松, 石利利, 徐炎华 (240)
Fe(II) 活化过硫酸钠深度处理工业园区污水处理厂出水	朱松梅, 周振, 顾凌云, 蒋海涛, 任佳慧, 王罗春 (247)
长江三角洲区域表土中多环芳烃的近期分布与来源	李静雅, 吴迪, 许芸松, 李向东, 王喜龙, 曾超华, 付晓芳, 刘文新 (253)
直链烷基苯指示城市化过程初步研究	徐特, 曾辉, 倪宏刚 (262)
龙口煤矿区土壤重金属污染评价与空间分布特征	刘硕, 吴泉源, 曹学江, 王集宁, 张龙龙, 蔡东全, 周历媛, 刘娜 (270)
水分减少与增温处理对冬小麦生物量和土壤呼吸的影响	吴杨周, 陈健, 胡正华, 谢燕, 陈书涛, 张雪松, 申双和, 陈曦 (280)
中水浇灌对土壤重金属污染的影响	周益奇, 刘云霞, 傅慧敏 (288)
生物质炭对果园土壤团聚体分布及保水性的影响	安艳, 姬强, 赵世翔, 王旭东 (293)
3 种工业有机废弃物对铅锌尾矿生物化学性质及植物生长的影响	彭禧柱, 杨胜香, 李凤梅, 曹建兵, 彭清静 (301)
丛枝菌根真菌对镉污染土壤上玉米生长和镉吸收的影响	王芳, 郭伟, 马朋坤, 潘亮, 张君 (309)
珠江三角洲典型区域农产品中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 污染分布特征	李彬, 吴山, 梁金明, 邓杰帆, 王珂, 梁文立, 曾彩明, 彭四清, 张天彬, 杨国义 (317)
三峡库区重金属的生物富集、生物放大及其生物因子的影响	韦丽丽, 周琼, 谢从新, 王军, 李君 (325)
起源喀斯特溶洞湿地稻田与旱地土壤的微生物数量、生物量及土壤酶活性比较	靳振江, 曾鸿鹄, 李强, 程亚平, 汤华峰, 李敏, 黄炳富 (335)
序批式生物反应器填埋场脱氮微生物多样性分析	李卫华, 孙英杰, 刘子梁, 马强, 杨强 (342)
铁氮掺杂碳纳米管/纤维复合物制备及其催化氧还原的效果	杨婷婷, 朱能武, 芦昱, 吴平霄 (350)
运行微生物燃料电池减排稻田土壤甲烷的研究	邓欢, 蔡旅程, 姜允斌, 钟文辉 (359)
通风策略对污泥生物干化过程中含氮气体和甲烷排放的影响	齐鲁, 魏源送, 张俊亚, 赵晨阳, 才兴, 张媛丽, 邵春岩, 李洪枚 (366)
高温生物滤塔处理污泥干化尾气的研究	陈文和, 邓明佳, 罗辉, 丁文杰, 李琳, 林坚, 刘俊新 (377)
应用 FCM-qPCR 方法定量检测水中常见病原体	王明星, 柏耀辉, 梁金松, 霍旻, 杨婷婷, 袁林江 (384)
乙腈和正己烷对环境特征污染物免疫传感分析的影响	娄雪宁, 周丽萍, 宋丹, 杨荣, 龙峰 (391)
废弃菌糠资源化过程中的成分变化规律及其环境影响	楼子墨, 王卓行, 周晓馨, 傅瑞琪, 刘榆, 徐新华 (397)

铁氮掺杂碳纳米管/纤维复合物制备及其催化氧还原的效果

杨婷婷¹, 朱能武^{1,2*}, 芦昱¹, 吴平霄^{1,2}

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 2. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006)

摘要: 阴极催化剂是影响微生物燃料电池 (microbial fuel cell, MFC) 性能的关键因素. 通过研究制备成本低廉、氧还原反应 (ORR) 催化活性高的阴极催化剂来替代 Pt/C 对于实现 MFC 规模化应用具有重大意义. 研究采用化学气相沉淀法, 以三聚氰胺作为碳氮前驱物、以黑珍珠 2000 或乙炔炭黑作为碳源, 外加醋酸亚铁作为铁前驱物, 合成了两种铁氮掺杂碳纳米管/纤维复合物 (FeNCB 和 FeNCC), 作为 MFC 的阴极催化剂. 通过循环伏安法和旋转圆盘-环电极分析 FeNCB、FeNCC 和 Pt/C 的 ORR 催化活性的差异, 并用 MFC 验证其差异. 结果表明, FeNCB 性能与 Pt/C 相当, 优于 FeNCC, 其催化路径是通过 4 电子途径催化氧还原反应; MFC-FeNCB 性能略优于 MFC-Pt/C, 显著优于 MFC-FeNCC 有助于 MFC 的扩大化, 其最大功率密度为 $1\,212.8\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$, 开路电压为 0.875 V , 电池稳定电压为 $(0.500 \pm 0.025)\text{ V}$. 用 X 射线衍射、X 射线光电子光谱、拉曼光谱等进一步分析显示, 复合物中碳纳米管管径的大小、铁氮掺杂的类型和含量以及氧含量是引起制备的复合物催化氧还原性能差异的原因所在.

关键词: 微生物燃料电池; 阴极催化剂; 铁氮掺杂碳纳米管/纤维复合物; 氧还原反应; 低成本; 扩大化

中图分类号: X382 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)01-0350-09 DOI: 10.13227/j.hjks.2016.01.045

Synthesis of Fe/nitrogen-doped Carbon Nanotube/Nanoparticle Composite and Its Catalytic Performance in Oxygen Reduction

YANG Ting-ting¹, ZHU Neng-wu^{1,2*}, LU Yu¹, WU Ping-xiao^{1,2}

(1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The cathode catalyst plays an important role in the electricity generation of microbial fuel cells (MFCs). In order to achieve the large-scale application of MFCs, cathode catalyst with low cost and high oxygen reduction reaction (ORR) has great sense to substitute the precious catalyst of Pt/C. Here chemical vapor deposition (CVD) method was utilized accompanied with melamine as a nitrogen and carbon precursor, oxidized carbon powder (Black Pearls 2000 or Acetylene Black) as carbon precursor and iron acetate as an iron precursor so as to synthesize two kinds of Fe and nitrogen doped carbon nanotube/nanoparticle composites (FeNCB and FeNCC) as MFCs cathode catalysts. The cyclic voltammetry and rotating ring-disk electrode were applied to analyze the ORR activity discrepancies of FeNCB, FeNCC, and Pt/C (20%), which was confirmed by MFC operation. The results showed that the ORR performance of FeNCB was slightly better than Pt/C and dramatically better than FeNCC. Moreover, the catalysis of ORR by FeNCB was through a four-electron transfer pathway. Besides, the performance of MFC-FeNCB was higher than MFC-Pt/C and observably higher than MFC-FeNCC which was a contribute to promote the scale of MFC. MFC-FeNCB achieved the maximum power output density of $1\,212.8\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$, an open circuit potential of 0.875 V , and a stabilized voltage of $(0.500 \pm 0.025)\text{ V}$. Further analysis via X-ray diffraction, X ray photoelectron spectroscopy, and Raman exhibited that the diameter of carbon nanotube, the types of N and Fe as well as the concentration of nitrogen, iron and oxygen was the reason for the discrepancies of ORR characteristics for the prepared catalysts.

Key words: microbial fuel cell; cathodic catalyst; Fe/N-doped carbon nanotube/nanoparticle compound; oxygen reduction reaction; low cost; enlargement

微生物燃料电池 (microbial fuel cell, MFC) 作为一种集污水处理与能源回收为一体的创新型技术, 近年来受到国内外学者的广泛关注^[1~3]. 已有研究表明, 包括铁氧化物、高锰酸盐、氧气等在内的多种氧化剂均可作为 MFC 阴极的电子受体^[4, 5]. 其中, 空气中的氧气因其容易获得、成本低廉、无二次污染等优势而被作为最常用的电子供体普遍地

应用于 MFC^[5]. 因此, 寻求氧还原活性高的催化剂

收稿日期: 2015-07-25; 修订日期: 2015-08-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31272482); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目 (NCET-11-0166); 中央高校基本科研业务费专项 (2014ZG015)

作者简介: 杨婷婷 (1989 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为微生物燃料电池阴极催化剂的技术, E-mail: 1403406800@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: nwzhu@scut.edu.cn

显得尤为重要.近年来,商业用铂因其高效的催化氧还原反应(ORR)性能而被普遍地应用于MFC阴极催化剂,但是,其高昂的制备成本制约了它商业化的进程,也限制了MFC的进一步发展.因此,研发成本低廉、ORR催化活性高的阴极催化剂,以期降低Pt的用量甚至完全取代Pt是实现MFC大规模商业化应用过程中的关键性技术.

近年来,制备成本低廉、稳定性强、ORR催化活性高的非贵金属催化剂成为MFC领域的热点^[6,7].研究表明,酞菁、卟啉及其衍生物可用于Fe、Co、Ni等过渡金属N4大环化合物的制备,且相关研究已证实M-N4活化位点有很高的电化学活性^[8].金属卟啉的大环结构合成繁琐,且易水解.为此,通过将M-N4结构嵌入到多孔碳材料中并高温热解可得M-N-C杂化材料,提高催化剂的活性和稳定性.同时,研究发现碳纳米管具有易制备,环境友好,抗腐蚀能力强,表面性质独特等优势,是一种理想的无金属催化剂材料.纯碳纳米管本身的ORR活性很低,但在其晶格中掺入氮杂原子和铁后,其ORR催化活性得到显著的增强^[9].此外,碳纳米管最初是采用电弧法制备的^[10].但后来逐步被操作条件更加灵活可控的化学气相沉积(CVD)法所取代.

因此,本研究以醋酸亚铁为铁的前驱物、三聚氰胺为氮和碳前驱物以及氧化碳为碳的前驱物,通过搅拌混合后,在高纯氮气环境中高温退火,用CVD法制备得到一种新型铁氮掺杂的碳纳米管/纤维复合物.探索出一种成本低廉、简单有效的阴极氧还原催化剂的制备方法,并通过X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、拉曼光谱(Raman)、X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)等来表征该催化剂的微观特性,探讨两种不同氧化碳制备的催化剂材料性能差异的原因,为后续研究提供理论基础.与此同时,借助旋转圆-环盘电极(cyclic voltammetry rotating ring-disk electrode, RRDE)和循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)来评估它们催化氧还原反应(ORR)的活性以及该材料作为MFC阴极催化剂的电化学性能.

1 材料与方法

1.1 材料的制备

将三聚氰胺(3.5 g)和醋酸亚铁(1.0 g)在60℃的无水乙醇溶液中搅拌3 h,随后将1 g氧化碳粉(黑珍珠2000或者乙炔炭黑在70%的硝酸中、80℃预处理8 h)加入上述溶液中,并在60℃下继续搅拌

12 h.接着将该混合物在45℃下烘干,剩余固体用于制备铁氮掺杂碳纳米管/纤维复合物:将上述固体在950℃并在氮气保护下煅烧1 h.然后在80℃的0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄中处理8 h以去除杂质,将得到的固体再次在同等条件下煅烧.本实验中用黑珍珠2000和乙炔炭黑制备得到的两种复合催化剂分别标记为FeNCB和FeNCC.实验所用试剂均为分析纯.

1.2 MFC运行和组装

本实验用的MFC反应器为单式无膜空气阴极结构,按照文献[11]的方式构建.反应器的宽和高均为2.5 cm,电极间距为3 cm,电极阴极面积为3.14 cm²,有效容积约为18.75 mL.阳极碳毡(北京碳公司)在接种前用酸处理^[12].阴极用碳布(3K plain, TORAY),在向水面负载0.5 mg·cm⁻²的催化剂,在向空气面涂4层聚四氟乙烯扩散层^[13].将由FeNCB和FeNCC为阴极催化剂组装的MFC分别命名为MFC-FeNCB和MFC-FeNCC.

MFC参照文献[11]中实验室连续批式培养的方法进行启动和运行.取广东清远某养猪场的底泥预培养3~4 d后作为接种物.以人工模拟废水为营养液^[14].将接种物上清液和营养液按照1:1的体积比混合接种于MFC中,然后将回路的外电阻调为1 000 Ω,在30℃的条件下运行.MFC的输出电压采用Keithley 2700采集.当MFC输出电压下降到0.05 V左右时及时更换接种液,循环几次,直至输出电压升至0.1 V以上,视为启动成功.此后,当MFC输出电压下降到0.05 V左右时,此后只更换1 g·L⁻¹的葡萄糖营养液^[15].

1.3 分析测试方法

1.3.1 催化剂的表征

催化剂的表面形态采用透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)观察.原位铁氮掺杂的碳纳米管/纤维复合物的表面元素组成及官能团采用XPS(Axis UltraDLD, Kratos, England)分析,所有结合能以C 1s自然碳结合能(284.6 eV)进行校准.XRD用来分析催化剂的晶型结构,测试过程是在D8 ADVANCE仪器上实现的.Raman用来分析催化剂结构的缺陷和石墨化程度,测试过程是在Lab-RAM Aramis(法国HORIBA JOBIN YVON公司生产)仪器上实现的,测试范围是800~3 000 cm⁻².

1.3.2 电化学性能表征

在电化学工作站(CHI 660e,上海辰华)的三电极体系下用CV测试材料电化学性能(-0.8~0.5

V, $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$). 以附着催化剂材料的电极为工作电极, Ag/AgCl 作为参比电极, 以铂片作为对电极. 工作电极的制备: 称取 4 mg 材料, 加入 10 μL Nafion (质量分数 0.5%) 和 2 mL 的无水乙醇, 超声分散 0.5 h 得到墨汁状混合物, 然后用微量取液器取 10 μL 该混合物滴到直径为 3 mm 的玻璃碳电极上. 随后, 在室温下用 RRDE 测试材料的氧还原电子转移数. 电压扫描范围为 0.5 ~ -0.8 V, 工作电极面积为 0.2475 cm^2 , 扫描速率为 $0.01 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. 电解液为中性磷酸盐缓冲溶液^[5].

1.4 电池性能的分析计算

电池输出电压 U 可以用采集器 (Keithley 2700) 直接监测, 每 10 s 采集一个数据, 电流计算公式:

$$I = U/R$$

式中, U 为输出电压, R 为外回路电阻 (非极化阶段稳定在 1000Ω). 在电池的最大可重复输出电压稳定后几个小时内, 利用可变直流电阻箱从 $5000 \sim 100 \Omega$ 调节外回路外阻, 采集相应输出电压, 并利用欧姆定律计算电流密度和最大功率密度, 绘制极化曲线. 最大功率密度则由公式计算:

$$P = U^2/(RS)$$

式中, U 为输出电压, R 为外回路电阻, S 为电极面积. 内阻由极化曲线线性部分的斜率估算^[16].

1.5 催化剂成本分析计算

本实验制备 FeNCB 所用的三聚氰胺购于成都科龙 $0.072 \text{ 元} \cdot \text{g}^{-1}$, 醋酸亚铁购于阿拉丁 $70 \text{ 元} \cdot \text{g}^{-1}$, 卡博特黑珍珠 2000 为 $0.45 \text{ 元} \cdot \text{g}^{-1}$, 每次生产 FeNCB 约为 1.89 g, 产率为 34.36%. 则生产 FeNCB 的材料费 $37.41 \text{ 元} \cdot \text{g}^{-1}$, 20% 的铂碳购于麦克林 $480 \text{ 元} \cdot \text{g}^{-1}$. 可以看出相对而言 FeNCB 是廉价的.

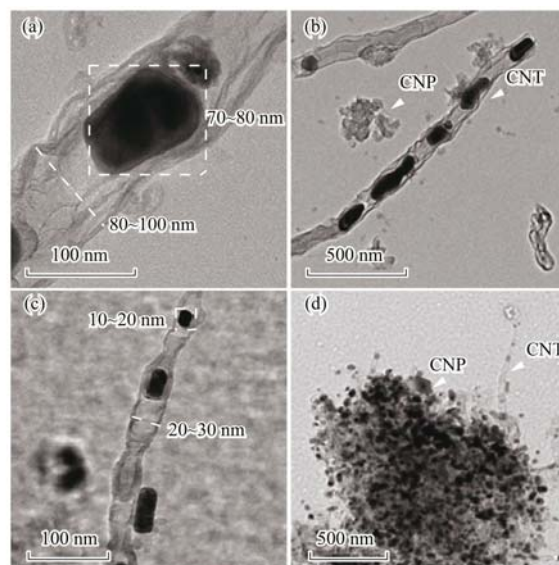
2 结果与分析

2.1 催化剂表征分析

2.1.1 透射电子显微镜分析

通过 TEM 结果 (图 1) 可知铁被包裹在碳纳米管里面, 且复合材料由碳纳米管和碳纳米纤维组成. 这些纳米铁颗粒在掺氮碳纳米管的生长过程中被封闭到管内, 这与 Trasobares 提出的碳纳米管生长机理相一致^[17]. 从图 1 中也可知乙炔炭黑为原料得到的 FeNCC 碳纳米管 (CNT) 直径分布为 $80 \sim 100 \text{ nm}$, 包含的铁粒径大小分布在 $70 \sim 80 \text{ nm}$ [图 1 (a)]. 由黑珍珠 2000 得到的 FeNCB 的碳纳米管直径分布在 $20 \sim 30 \text{ nm}$, 管中包含铁的粒径大小分布

在 $10 \sim 20 \text{ nm}$ [图 1 (c)]. 说明不同的氧化碳前驱物可以影响 CNT 直径和参杂金属粒径的大小. 且有研究表明, 碳纳米管的直径越小, 其性能越好^[18]. 可以推断出 FeNCB 的氧还原催化活性是优于 FeNCC 的.



(a) 和 (b) 为 FeNCC; (c) 和 (d) 为 FeNCB

图 1 FeNCC 和 FeNCB 的 TEM 图

Fig. 1 TEM images of FeNCC and FeNCB

2.1.2 拉曼光谱分析

在图 2 中拉曼光谱揭示了碳基催化材料的典型特征峰, D-峰和 G-峰均是 C 原子晶体的 Raman 特征峰, 分别在 1300 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 附近^[19]. D-峰描述边缘、无序碳相等其他形式缺陷, G-峰代表的是晶格中有序排列的 sp^2 杂化的碳原子, 其具有拉曼活性 E_{2g} 对称面内对称振动模式^[20]. I_D/I_G 是 D-峰和 G-峰的强度比, I 越小石墨化程度越强^[21]. 由图 2 的拉曼光谱测试得到 FeNCB 比纯的 CNT 具有更大

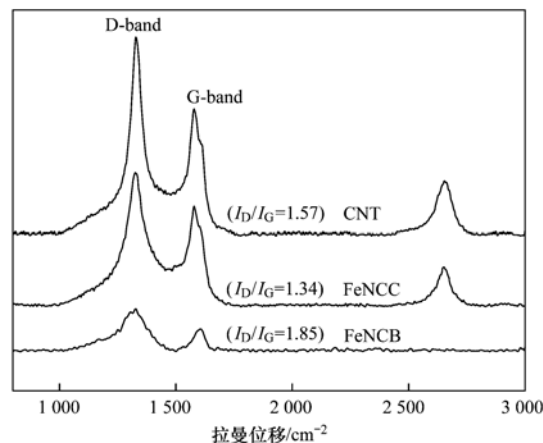


图 2 FeNCB、FeNCC 和 CNT 的拉曼光谱图

Fig. 2 Raman images of FeNCC, FeNCB and CNT

的 I 值,这可能是由于氮和铁的掺入或者碳纳米纤维阻碍碳纳米管的直线生长使得形成的碳纳米管有更多的结构缺陷造成的^[22]. 碳纳米管中的石墨堆积缺陷构成了氧吸附位点,是碳基催化剂高催化活性的重要因素^[23]. FeNCB 的 G 峰强度较弱,且峰较宽,且 I 值最大说明 FeNCB 的碳晶体结构破坏得比较严重,所含缺陷最多,为氧提供了更多的接触位点,使得 FeNCB 的直接氧还原活性突出^[24]. 而 FeNCC 虽然结构较为完整,但是其碳纳米管直径较大,影响了直接氧还原性能^[18].

2.1.3 X 射线衍射分析

商业 CNT 以及制备的铁氮掺杂的碳纳米管/纤维复合物的 XRD 图如图 3 所示. 2θ 位于 30.0° 、 35.4° 、 42.9° 、 57.0° 、 62.5° 的衍射峰分别对应于 Fe_3O_4 (JCPDS19-0629) 的 (220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 晶面,可推断二价铁全部转变成 Fe_3O_4 . 在 2θ 角等于 26° 、 42.5° 以及 44.5° 处的衍射峰分别对应于石墨的 (002)、(100) 和 (101) 的晶面. 与不掺杂的商业 CNT 相比,FeNCB 和 FeNCC 各衍射峰均有不同程度的右移,这是由于氮原子掺杂到碳晶格中破坏晶格的规则性并产生空位所造成的^[25]. 商业 CNT 与各掺杂碳纳米管的 (002) 及 (100/101) 衍射峰的半峰宽基本相同,表明所有碳纳米管的管壁上各层的距离基本相同. FeNCB 和 FeNCC 的 (002) 及 (100/101) 衍射峰都比商业 CNT 的衍射峰强度弱,这说明氮的掺入使得碳纳米管结晶程度变差,相对而言是以无定形结构存在,不是纯的 CNT. 这也符合 TEM 所看到的掺杂碳纳米管/纤维复合物的结构形态.

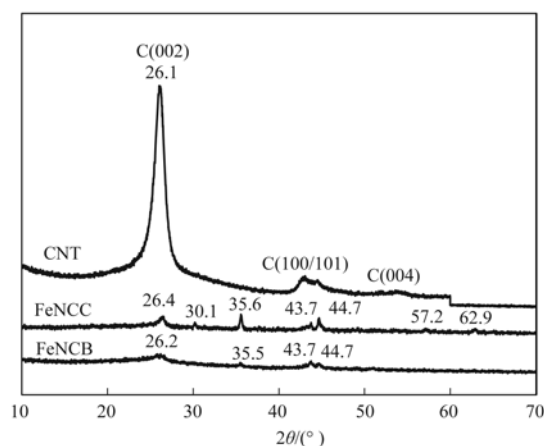


图 3 FeNCB、FeNCC 和 CNT 的 XRD 图

Fig. 3 XRD images of FeNCC, FeNCB and CNT

2.1.4 X 射线光电子能谱分析

掺杂的碳纳米材料中的氮有 4 种存在形式:吡啶型氮 (397.7 eV)、吡咯型氮 (399.0 eV)、石墨型氮 (400.2 eV)、氮氧化物 (401.5 eV)^[21]. 图 4 为 FeNCB 的 XPS 图,通过对 FeNCB 和 FeNCC 材料的 XPS 分析,其中 FeNCB 的石墨型氮和吡啶型氮所占质量分数分别为 0.52% 和 1.08%, FeNCC 分别为 0.36% 和 0.97%. 其中石墨型氮原子能形成大 π 键,降低了键能,增强活性,提供更多的化学活性位点,增加氧还原催化性能^[26]. 吡啶型氮原子也对 ORR 起一定促进作用^[27]. 由于 FeNCB 的石墨型氮和吡啶型氮含量都高于 FeNCC,由此可以推断出 FeNCB 的性能应该优于 FeNCC. 一部分铁纳米粒子被封闭在掺氮碳纳米管内部,一部分存在于管外. 根据 Fe 2p 键能所处的位置 ($\text{Fe } 2p_{3/2} = 711 \text{ eV}$, $\text{Fe } 2p_{1/2} = 725 \text{ eV}$),可推测出 Fe 是以氧化物的形式存在. FeNCB、FeNCC 的铁所占质量分数分别为:2.4% 和 0.6%. 当掺铁量较低时,掺铁量的增加能使催化剂形成更多的氧还原催化活性中心,从而使活性随着掺铁量的增加而提高^[28]. 另外,从图 4(b) 可知 FeNCB 的含氧量比 FeNCC 低 3 倍,这也可能是影响 FeNCC 氧还原催化活性的原因,过量的氧富集在碳纳米管表面会占用分子氧的吸附位点从而增加内阻造成吸附过电势,降低氧还原催化活性^[29].

2.2 电化学性能分析

2.2.1 循环伏安分析

图 5(a) 显示,FeNCB 的峰还原峰为 0.060 V,拐点为 0.206 V; Pt/C (20%) 的还原峰位置为 0.053 V,拐点为 0.198 V; FeNCC 还原峰位置为 -0.034 V,拐点为 0.163 V. 其中 FeNCB 的峰是最强且最靠前,说明该材料的氧还原效果最好^[30],这与前面材料分析结果一致. FeNCB 扫描的面积比 Pt/C 小,说明电容量没有 Pt/C 高,可能会在一定程度上影响最终的电池效果.

通过对比饱和溶解氧及饱和氮气条件下的 CV 曲线[图 5(b)],在饱和溶解氧条件下 FeNCB 和 FeNCC 在靠近 0.53 V 左右都有明显的还原峰,而在饱和氮气条件下该位置没有峰出现,说明该峰为氧气的还原峰.

2.2.2 旋转圆盘-环电极分析

氧气的电催化还原反应存在两种可能的途径,第一种为一个氧分子得到两个电子的二电子反应途径,产物为双氧水;另一种为一个氧分子得到 4 个电子的四电子反应途径,产物为水. 二电子途径是造

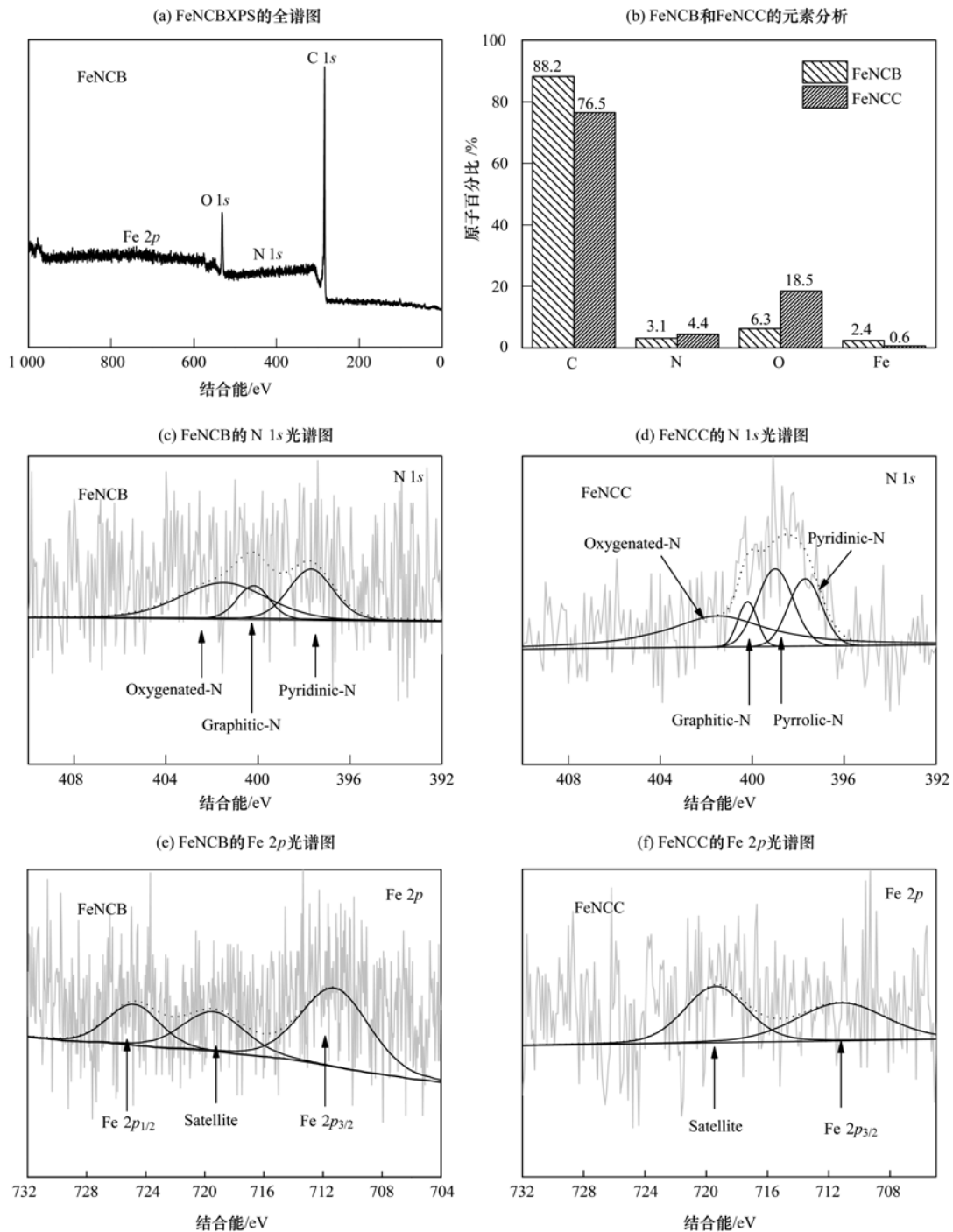


图4 FeNCB和FeNCC的XPS分析

Fig. 4 XPS analysis images of FeNCB and FeNCC

成电池效率低下的主要原因,因此氧原子反应在阴极非铂催化剂上是否按四电子反应途径进行,是评价非铂催化剂优劣的一个重要指标.可以根据公式(1)估算氧还原的平均电子转移数,公式(2)估算 H_2O_2 的产率^[31].

$$n = 4i_d / (i_d + i_r / N) \quad (1)$$

$$\% \text{H}_2\text{O}_2 = 200i_r / (i_r + N \times i_d) \quad (2)$$

式中, n 为电子转移数, i_d 为盘电流, i_r 是环电流, N 是收集系数(0.37)^[32].由图6(a)显示在 $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下,在 $0.2 \sim -0.8 \text{ V}$ 的范围内FeNCB、FeNCC以及CNT的电子转移数为分别为 $3.77 \sim 3.97$ 、 $1.47 \sim 3.86$ 和 $0.7 \sim 3.37$,FeNCB略高于Pt/C(20%)的电子转移数 $3.77 \sim 3.95$,所以FeNCB为四电子反应途径,图6(b)也给出了相应的 H_2O_2 产

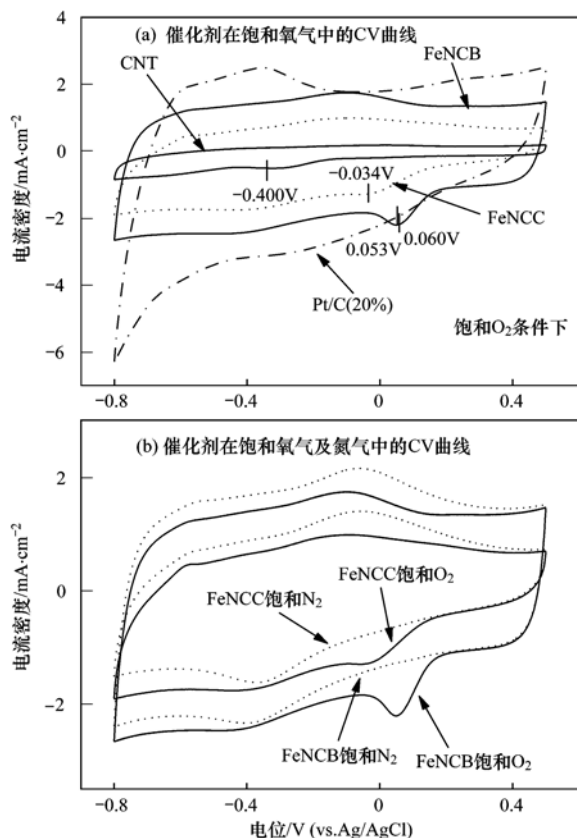


图5 FeNCB、FeNCC、CNT和Pt/C(20%)的循环伏安图

Fig. 5 Cyclic voltammograms of FeNCB, FeNCC, CNT and Pt/C(20%)

率,与电子转移数相对应。

在RRDE线性扫描伏安图中,起始电位和半波电位越高、极限电流越大,催化剂的ORR活性越好。其中,起始电位是最关键的指标,半波电位次之。由图6(c)可知FeNCC和CNT在 $1600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下的起始电位相对于FeNCB与Pt/C依次后移。FeNCB与Pt/C的起始电位几乎一致且FeNCB更靠前,半波电位 0.09 V 也比Pt/C 0.05 V 靠前,说明其ORR活性与Pt/C是相当的。但是极限电流比Pt/C低,也就是电容量比较低与CV得到的结论一致,可能会在一定程度上限制实际电池的效果。

2.3 不同阴极催化剂的MFC性能

图7显示MFC-FeNCB的功率密度达到 $1212.8\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$,高于MFC-Pt/C(20%)的功率密度 $794.1\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$,且远高于MFC-FeNCC的 $362.4\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 。MFC-FeNCB、MFC-Pt/C(20%)和MFC-FeNCC的开路电势分别为 0.855 、 0.802 和 0.698 V 。由图7(c)看出MFC-FeNCB的稳定电压为 $(0.500\pm0.025)\text{ V}$,MFC-Pt/C(20%)的稳定电压为 $(0.418\pm0.025)\text{ V}$,MFC-FeNCC的稳定电压为

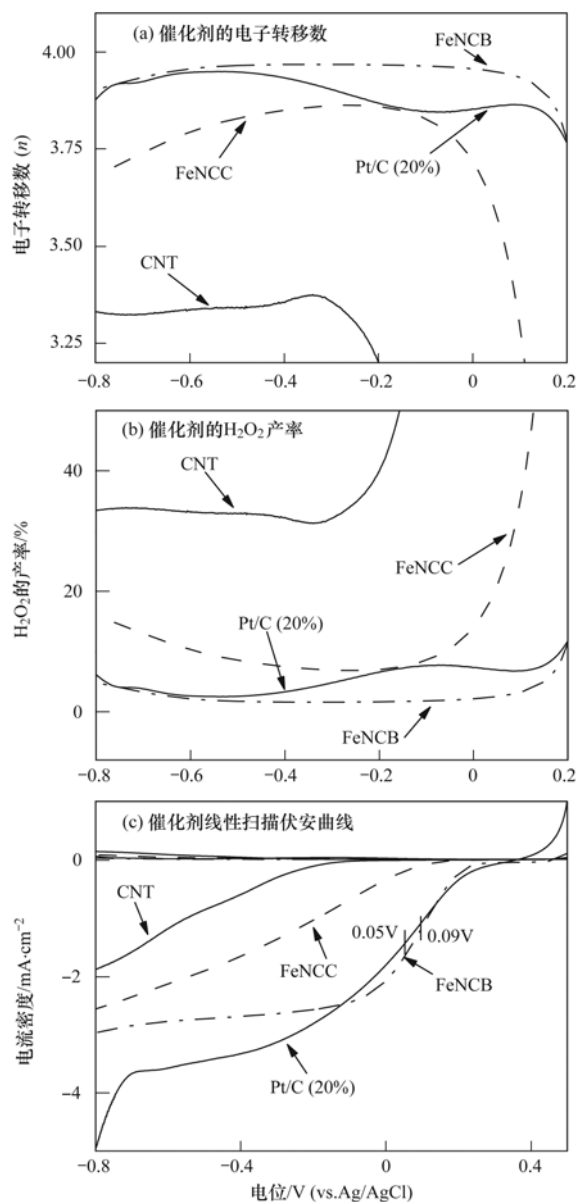


图6 催化剂在 $1600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下的RRDE分析

Fig. 6 RRDE analysis images of catalysts at $1600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$

$(0.300\pm0.025)\text{ V}$ 。MFC-FeNCB和MFC-Pt/C(20%)的启动时间分别为 51.4 h 和 54.3 h ,相对MFC-FeNCC的 80.7 h 快很多。MFC-FeNCB和MFC-Pt/C(20%)的内阻约为 $300\text{ }\Omega$ 也比MFC-FeNCC的 $900\text{ }\Omega$ 小很多,很可能是FeNCC含氧量过多增大了内阻的原因。通过比较可以得出MFC-FeNCB的电池性能略微优于MFC-Pt/C(20%),且显著优于MFC-FeNCC,与以上的材料性能电化学分析结果一致。另外也可以得出FeNCB的极限电流虽然低于Pt/C(20%),但是这并不起关键的限制作用。

3 讨论

实验结果表明,铁氮掺杂的碳纳米管/纤维复合

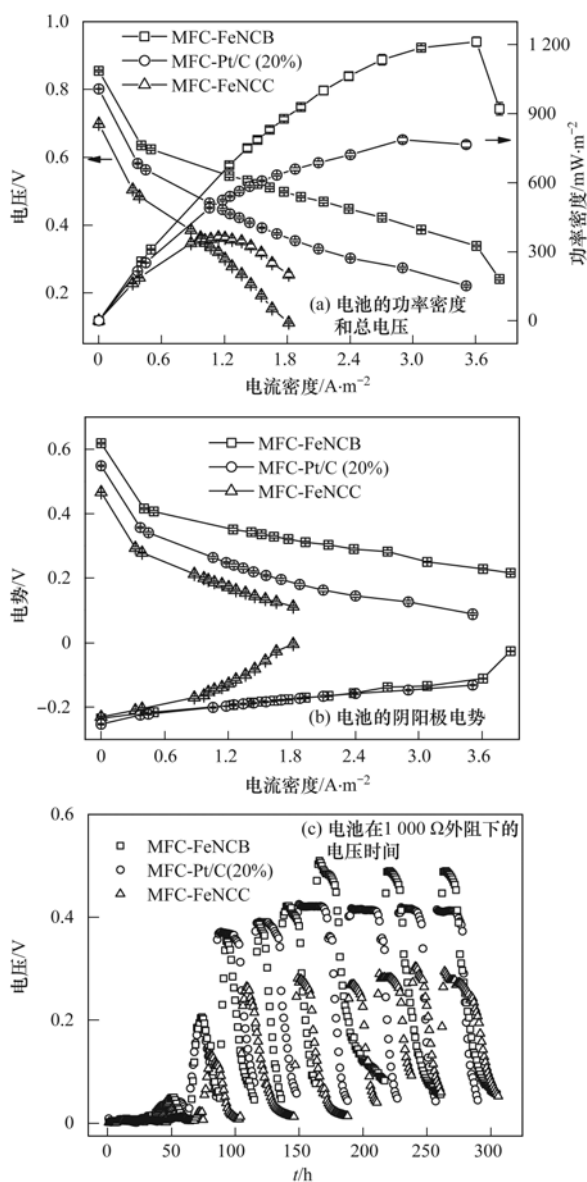


图7 MFC-FeNCB、MFC-FeNCC 和 MFC-Pt/C (20%) 性能分析

Fig. 7 Performance analysis images of MFC-FeNCB, MFC-FeNCC and MFC-Pt/C (20%)

物 FeNCB 是通过四电子途径实现氧催化还原的,并且以不同的氧化碳为前驱物会影响碳纳米管管径的大小.通过 TEM、CV 和电池性能分析证明了小管径的碳管电催化性能优于大管径的碳管^[18],即碳材料本身形态会影响 ORR 催化活性.一般而言,Fe 或 Co 可促进碳管呈现堆叠杯结构的生长,使其具备更高的边缘平面暴露,从而提高 ORR 催化活性;Ni 通常促进竹节结构的 CNTs 生长,但是竹节状的 CNTs 一般都是通过两电子途径传递电子^[33].对于石墨烯而言,掺氮石墨烯横向尺度大的和结晶度高的是通过四电子途径传递电子.当横向尺寸减小到纳米级

时,会明显增加 H₂O₂ 产量^[34].因此,在以后的研究中需要控制碳纳米材料最终的形态^[28],以提高催化氧还原活性.

通过对比 FeNCB 和 FeNCC 的 XPS 中氧含量可得,FeNCB 中的氧含量比 FeNCC 低 3 倍.一般而言,氧在碳材料表面的过量富集会占用分子氧的吸附位点,增大内阻造成吸附过电势,进而降低催化活性^[29].本实验的 CV 曲线和功率密度曲线也进一步印证了这一说法,FeNCC 的 ORR 催化性能低于 FeNCB,且 MFC-FeNCC 的内阻(900 Ω)远高于 MFC-FeNCB 的内阻(300 Ω).由此可见,控制氧含量是制备氧催化材料时应考虑的关键因素之一.实际操作过程中,可以尽量选择真空干燥代替鼓风干燥的过程,以减少材料氧的含量.

通过对比 FeNCB 和 FeNCC 的 XPS 中氮和铁的含量可知,材料 FeNCB 中的吡啶氮和石墨氮以及 Fe 2p 含量都高于 FeNCC,并且之后的 CV 和电池性能的实验也印证了吡啶氮和石墨氮对 ORR 所起的关键作用^[26].也与适当增加铁元素(铁含量低时)使催化剂形成更多的氧还原催化活性中心,进而与提高其 ORR 活性的研究结果^[33]相吻合.

通过 RRDE 可知,虽然 FeNCB 电子转移数与 20% 的 Pt/C 是相当的,但是其极限电流却小于 Pt/C (20%),CV 的结果也说明了 FeNCB 的电容量小于 20% 的 Pt/C.这些相对于 Pt/C (20%)的劣势在一定程度上抑制了 MFC-FeNCB 的产电性能.所以,后续的研究不仅要控制碳材料最终的形态,而且要减少氧的含量,适当增加金属的含量,此外还应当提高催化剂的电容量.可以通过增大材料比表面积以提高电容量,具体可以通过加入一些加热介质 ZnCl₂ 或 KOH 来实现催化剂材料的高微孔和介孔率^[35].

如今普遍使用的高氧还原性能的商业铂阴极催化剂,其昂贵的价格制约了 MFC 的扩大化发展.本实验制备的催化剂其电化学性能与 Pt/C (20%)相当且略微优于 Pt/C (20%),应用于微生物燃料电池的性能也优于 MFC-Pt/C (20%).因此,制备的氧还原性能优异且廉价的 FeNCB 可以作为 MFC 放大的潜在空气阴极氧还原催化剂.今后可针对其长期运行稳定性和放大实际运行的效果进一步进行研究,以验证 FeNCB 作为 MFC 阴极氧还原催化剂的可靠性.

4 结论

(1) FeNCB 的 ORR 性能较 FeNCC 高,是由于

复合物中碳纳米管直径更小、吡啶氮和石墨氮的比例更高、氧含量更低和铁含量相对较高。

(2) 廉价铁氮掺杂的碳纳米管/纤维复合物 FeNCB 的 ORR 催化活性与 Pt/C (20%) 相当, 均是通过四电子途径转移电子的, 为 MFC 的商业扩大化提供了基础条件。

(3) 不同碳前驱体制备的复合物中碳纳米管管径差异很大, 可以通过改变碳前驱体来调控碳纳米管管径大小, 从而优化催化剂材料的 ORR 催化活性。

参考文献:

- [1] Logan B E, Regan J M. Microbial fuel cells—challenges and applications[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(17): 5172-5180.
- [2] 孟瑶, 付玉彬, 梁生康, 等. 石油污染物对海底微生物燃料电池性能的影响及加速降解效应[J]. *环境科学*, 2015, **36**(8): 3080-3084.
- [3] 牟姝君, 李秀芬, 任月萍, 等. 铜离子对双室微生物燃料电池电能输出的影响研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(7): 2791-2797.
- [4] Feng C H, Ma L, Li F B, *et al.* A polypyrrole/anthraquinone-2, 6-disulphonic disodium salt (PPy/AQDS)-modified anode to improve performance of microbial fuel cells[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2010, **25**(6): 1516-1520.
- [5] Huang J J, Zhu N W, Yang T T, *et al.* Nickel oxide and carbon nanotube composite (NiO/CNT) as a novel cathode non-precious metal catalyst in microbial fuel cells [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2015, **72**: 332-339.
- [6] Wu G, More K L, Johnston C M, *et al.* High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt[J]. *Science*, 2011, **332**(6028): 443-447.
- [7] 钟铁良, 莫再勇, 杨莉君, 等. 改性石墨烯用作燃料电池阴极催化剂[J]. *化学进展*, 2013, **25**(5): 717-725.
- [8] Hu Y, Jensen J O, Zhang W, *et al.* Hollow spheres of iron carbide nanoparticles encased in graphitic layers as oxygen reduction catalysts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**(14): 3675-3679.
- [9] Li Y G, Zhou W, Wang H L, *et al.* An oxygen reduction electrocatalyst based on carbon nanotube-graphene complexes [J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, **7**(6): 394-400.
- [10] Rao C N R, Sen R. Large aligned-nanotube bundles from ferrocene pyrolysis [J]. *Chemical Communications*, 1998, (15): 1525-1526.
- [11] Logan B, Cheng S, Watson V, *et al.* Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(9): 3341-3346.
- [12] Zhu N W, Chen X, Zhang T, *et al.* Improved performance of membrane free single-chamber air-cathode microbial fuel cells with nitric acid and ethylenediamine surface modified activated carbon fiber felt anodes[J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(1): 422-426.
- [13] Cheng S A, Liu H, Logan B E. Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure [J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, **8**(3): 489-494.
- [14] Lovley D R, Phillips E J. Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese[J]. *Applied and environmental microbiology*, 1988, **54**(6): 1472-1480.
- [15] 涂丽杏, 朱能武, 吴平霄, 等. 羧基化碳纳米管载铂催化剂对微生物燃料电池阴极氧还原性能的影响[J]. *环境科学*, 2013, **34**(4): 1617-1622.
- [16] Feng C H, Lv Z S, Yang X S, *et al.* Anode modification with capacitive materials for a microbial fuel cell: an increase in transient power or stationary power [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**(22): 10464-10472.
- [17] Trasobares S, Stephan O, Colliex C, *et al.* Compartmentalized CNx nanotubes: Chemistry, morphology, and growth [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2002, **116**(20): 8966-8972.
- [18] Thorum M S, Hankett J M, Gewirth A A. Poisoning the oxygen reduction reaction on carbon-supported Fe and Cu electrocatalysts evidence for metal-centered activity[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, **2**: 295-298.
- [19] Liu Z W, Peng F, Wang H J, *et al.* Phosphorus-doped graphite layers with high electrocatalytic activity for the O₂ reduction in an alkaline medium[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2011, **50**(14): 3257-3261.
- [20] Yang D S, Bhattacharjya D, Inamdar S, *et al.* Phosphorus-doped ordered mesoporous carbons with different lengths as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(39): 16127-16130.
- [21] Zhang Y W, Ge J, Wang L, *et al.* Manageable N-doped graphene for high performance oxygen reduction reaction [J]. *Scientific Reports*, 2013, **3**: 2771.
- [22] Maldonado S, Stevenson K J. Influence of nitrogen doping on oxygen reduction electrocatalysis at carbon nanofiber electrodes [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**(10): 4707-4716.
- [23] Qu D Y. Investigation of oxygen reduction on activated carbon electrodes in alkaline solution [J]. *Carbon*, 2007, **45**(6): 1296-1301.
- [24] Geng D S, Liu H, Chen Y G, *et al.* Non-noble metal oxygen reduction electrocatalysts based on carbon nanotubes with controlled nitrogen contents [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(4): 1795-1801.
- [25] Rao C V, Cabrera C R, Ishikawa Y. In search of the active site in nitrogen-doped carbon nanotube electrodes for the oxygen reduction reaction [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, **1**(18): 2622-2627.
- [26] Niwa H, Horiha K, Harada Y, *et al.* X-ray absorption analysis

- of nitrogen contribution to oxygen reduction reaction in carbon alloy cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, **187**(1): 93-97.
- [27] Kundu S, Nagaiah T C, Xia W, *et al.* Electrocatalytic activity and stability of nitrogen-containing carbon nanotubes in the oxygen reduction reaction[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(32): 14302-14310.
- [28] Wang D W, Su D S. Heterogeneous nanocarbon materials for oxygen reduction reaction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**(2): 576-591.
- [29] Matsubara K, Waki K. The Effect of O-functionalities for the electrochemical reduction of oxygen on MWCNTs in acid media [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2010, **13**(8): F7-F9.
- [30] Yang G, Choi W, Pu X, *et al.* Scalable synthesis of bi-functional high-performance carbon nanotube sponge catalysts and electrodes with optimum C-N-Fe coordination for oxygen reduction reaction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, **8**(6): 1799-1807.
- [31] Sunarso J, Torriero A A J, Zhou W, *et al.* Oxygen reduction reaction activity of La-based perovskite oxides in alkaline medium: A thin-film rotating ring-disk electrode study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(9): 5827-5834.
- [32] Jin C, Cao X C, Zhang L Y, *et al.* Preparation and electrochemical properties of urchin-like $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ perovskite oxide as a bifunctional catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, **241**: 225-230.
- [33] Matter P H, Wang E, Arias M, *et al.* Oxygen reduction reaction activity and surface properties of nanostructured nitrogen-containing carbon [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, **264**(1-2): 73-81.
- [34] Li Q Q, Zhang S, Dai L M, *et al.* Nitrogen-doped colloidal graphene quantum dots and their size-dependent electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(46): 18932-18935.
- [35] Liu X J, Zhou Y C, Zhou W J, *et al.* Biomass-derived nitrogen self-doped porous carbon as effective metal-free catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Nanoscale*, 2015, **7**(14): 6136-6142.

CONTENTS

Investigation of Carbonaceous Airborne Particles by Scanning Proton Microprobe	BAO Liang-man, LIU Jiang-feng, LEI Qian-tao, <i>et al.</i> (1)
Atmospheric Polybrominated Diphenyl Ethers in Eight Cities of China; Pollution Characteristics and Human Exposure	LIN Hai-tao, LI Qi-lu, ZHANG Gan, <i>et al.</i> (10)
Light Absorption Properties of Water-Soluble Organic Carbon (WSOC) Associated with Particles in Autumn and Winter in the Urban Area of Guangzhou	 HUANG Huan, BI Xin-hui, PENG Long, <i>et al.</i> (16)
Investigations on Sulfur and Carbon Isotopic Compositions of Potential Polluted Sources in Atmospheric PM _{2.5} in Nanjing Region	SHI Lei, GUO Zhao-bing, JIANG Wen-juan, <i>et al.</i> (22)
Pollution Level and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} in Nanjing Before and After the Youth Olympic Games	 ZHANG Heng, ZHOU Zi-qiang, ZHAO Hai-yan, <i>et al.</i> (28)
Enrichment Characteristics and Source Analysis of Metal Elements in PM _{2.5} in Autumn in Nanchang City	LIN Xiao-hui, ZHAO Yang, FAN Xiao-jun, <i>et al.</i> (35)
Contributions of Factors That Influenced the Visibility In North Suburb of Nanjing In Winter and Spring	MA Jia, YU Xing-na, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (41)
A Case Study on the Rapid Cleaned Away of PM _{2.5} Pollution in Beijing Related with BL Jet and Its Mechanism	LIAO Xiao-nong, SUN Zhao-bin, HE Na, <i>et al.</i> (51)
Characteristics of Chemical Components in PM _{2.5} from the Coal Dust of Power Plants	WANG Yu-xiu, PENG Lin, WANG Yan, <i>et al.</i> (60)
Improvement of Air Quality During APEC in Beijing in 2014	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (66)
Evaluation on the Effectiveness of Vehicle Exhaust Emission Control Measures During the APEC Conference in Beijing	FAN Shou-bin, TIAN Ling-di, ZHANG Dong-xu, <i>et al.</i> (74)
Chemical Compositions and Sources Apportionment of Re-suspended Dust in Jincheng	WANG Yan, PENG Lin, LI Li-juan, <i>et al.</i> (82)
Characteristic of Particulate Emissions from Concrete Batching in Beijing	XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, ZHONG Lian-hong, <i>et al.</i> (88)
Anthropogenic Ammonia Emission Inventory and Its Spatial Distribution in Chang-Zhu-Tan Region	YOU Xiang-yu, LIU Zhan, ZHANG Qing-mei, <i>et al.</i> (94)
Seasonal Variability of Greenhouse Gas Emissions in the Urban Lakes in Changchun, China	WEN Zhi-dan, SONG Kai-shan, ZHAO Ying, <i>et al.</i> (102)
Absorption Characteristics of Particulates and CDOM in Waters of Chagan Lake and Xinlicheng Reservoir in Autumn	LI Si-jia, SONG Kai-shan, ZHAO Ying, <i>et al.</i> (112)
Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors in Different Geological Background; A Case Study in Darongjiang and Lingqu Basin, Guangxi, China	 SUN Ping-an, YU Shi, MO Fu-zhen, <i>et al.</i> (123)
Community Structure of Aquatic Community and Evaluation of Water Quality in Laoyingyan Section of Dadu River	HUANG You-you, ZENG Yu, LIU Shou-jiang, <i>et al.</i> (132)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Losses in Longhong Ravine Basin of Westlake in Rainstorm Runoff	YANG Fan, JIANG Yi-feng, WANG Cui-cui, <i>et al.</i> (141)
Soil Phosphorus Forms and Leaching Risk in a Typically Agricultural Catchment of Hefei Suburban	FAN Hui-hui, LI Ru-zhong, PEI Ting-ting, <i>et al.</i> (148)
Concentrations and Distribution of Metals in the Core Sediments from Estuary and City Section of Liaohe River	WANG Wei-jie, ZHOU Jun-li, PEI Shao-wei, <i>et al.</i> (156)
Distribution Characteristics and Pollution Status Evaluation of Sediments Nutrients in a Drinking Water Reservoir	HUANG Ting-lin, LIU Fei, SHI Jian-chao (166)
Effect of Low Molecular Weight Organic Acids on the Chemical Speciation and Activity of Mercury in the Soils of the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir	 YOU Rui, LIANG Li, QIN Cai-qing, <i>et al.</i> (173)
Arsenic Content and Speciation in the Surficial Sediments of Liangshui River in Beijing	WANG Xin-hui, SHAN Bao-qing, TANG Wen-zhong, <i>et al.</i> (180)
Effect of UV Light Radiation on the Coagulation of Chlorella and Its Mechanism	WANG Wen-dong, ZHANG Ke, XU Hong-bin, <i>et al.</i> (187)
Photocatalytic Oxidation of <i>p</i> -arsanilic Acid by TiO ₂	XU Wen-ze, YANG Chun-feng, LI Jing, <i>et al.</i> (193)
Photodegradation of Ciprofloxacin Hydrochloride in the Aqueous Solution Under UV	DUAN Lun-chao, WANG Feng-he, ZHAO Bin, <i>et al.</i> (198)
Adsorption of Phosphate by Lanthanum Hydroxide/Natural Zeolite Composites from Low Concentration Phosphate Solution	LIN Jian-wei, WANG Hong, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (208)
Experimental Research of Hg(II) Removal from Aqueous Solutions of HgCl ₂ with Nano-TiO ₂	ZHOU Xiong, ZHANG Jin-yang, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (220)
Development of Chemical Exposure Prediction Model for Aerobic Sewage Treatment Plant for Biochemical Wastewaters	ZHOU Lin-jun, LIU Ji-ning, SHI Li-li, <i>et al.</i> (228)
Degradation Characteristics of Three Aniline Compounds in Simulated Aerobic Sewage Treat System	GU Wen, ZHOU Lin-jun, LIU Ji-ning, <i>et al.</i> (240)
Advanced Treatment of Effluent from Industrial Park Wastewater Treatment Plant by Ferrous Ion Activated Sodium Persulfate	ZHU Song-mei, ZHOU Zhen, GU Ling-yun, <i>et al.</i> (247)
Recent Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Yangtze River Delta	LI Jing-ya, WU Di, XU Yun-song, <i>et al.</i> (253)
Preliminary Study on Linear Alkylbenzenes as Indicator for Process of Urbanization	XU Te, ZENG Hui, NI Hong-gang (262)
Pollution Assessment and Spatial Distribution Characteristics of Heavy Metals in Soils of Coal Mining Area in Longkou City	LIU Shuo, WU Quan-yuan, CAO Xue-jiang, <i>et al.</i> (270)
Effects of Reduced Water and Diurnal Warming on Winter-Wheat Biomass and Soil Respiration	WU Yang-zhou, CHEN Jian, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (280)
Effect of Recycled Water Irrigation on Heavy Metal Pollution in Irrigation Soil	ZHOU Yi-qi, LIU Yun-xia, FU Hui-min (288)
Effect of Biochar Application on Soil Aggregates Distribution and Moisture Retention in Orchard Soil	AN Yan, JI Qiang, ZHAO Shi-xiang, <i>et al.</i> (293)
Effects of Three Industrial Organic Wastes as Amendments on Plant Growth and the Biochemical Properties of a Pb/Zn Mine Tailings	 PENG Xi-zhu, YANG Sheng-xiang, LI Feng-mei, <i>et al.</i> (301)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth and Ce Uptake of Maize Grown in Ce-contaminated Soils	WANG Fang, GUO Wei, MA Peng-kun, <i>et al.</i> (309)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Phthalic Acid Esters in Agricultural Products Around the Pearl River Delta, South China	 LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, <i>et al.</i> (317)
Bioaccumulation and Biomagnification of Heavy Metals in Three Gorges Reservoir and Effect of Biological Factors	WEI Li-li, ZHOU Qiong, XIE Cong-xin, <i>et al.</i> (325)
Comparisons of Microbial Numbers, Biomasses and Soil Enzyme Activities Between Paddy Field and Dryland Origins in Karst Cave Wetland	 JIN Zhen-jiang, ZENG Hong-hu, LI Qiang, <i>et al.</i> (335)
Analysis on Diversity of Denitrifying Microorganisms in Sequential Batch Bioreactor Landfill	LI Wei-hua, SUN Ying-jie, LIU Zi-liang, <i>et al.</i> (342)
Synthesis of Fe/nitrogen-doped Carbon Nanotube/Nanoparticle Composite and Its Catalytic Performance in Oxygen Reduction	YANG Ting-ting, ZHU Neng-wu, LU Yu, <i>et al.</i> (350)
Application of Microbial Fuel Cells in Reducing Methane Emission from Rice Paddy	DENG Huan, CAI Li-cheng, JIANG Yun-bin, <i>et al.</i> (359)
Effect of Aeration Strategies on Emissions of Nitrogenous Gases and Methane During Sludge Bio-Drying	QI Lu, WEI Yuan-song, ZHANG Jun-ya, <i>et al.</i> (366)
Treatment of Flue Gas from Sludge Drying Process by A Thermophilic Biofilter	CHEN Wen-he, DENG Ming-jia, LUO Hui, <i>et al.</i> (377)
Application of FCM-qPCR to Quantify the Common Water Pathogens	WANG Ming-xing, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> (384)
Effect of Acetonitrile and <i>n</i> -hexane on the Immunoassay of Environmental Representative Pollutants	LOU Xue-ning, ZHOU Li-ping, SONG Dan, <i>et al.</i> (391)
Compositional Variation of Spent Mushroom Substrate During Cyclic Utilization and Its Environmental Impact	LOU Zi-mo, WANG Zhuo-xing, ZHOU Xiao-xin, <i>et al.</i> (397)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2016年1月15日 第37卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 1 Jan. 15, 2016

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行