

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.2
第40卷 第2期

目次

冬季山谷风和海陆风对京津冀地区大气污染分布的影响	李青春, 李炬, 郑祚芳, 王耀庭, 于淼 (513)
珠三角地区利用 PM _{2.5} 反演气溶胶数浓度谱方法	李菲, 谭浩波, 邓雪娇, 邹宇, 刘礼, 蔡明甫, 张芷言, 周声圳 (525)
广州冬季气溶胶中水溶性有机物和类腐殖质的吸光性和荧光光谱特性	范行军, 余旭芳, 操涛, 王艳, 肖新, 谢越, 李飞跃, 宋建中, 彭平安 (532)
扬州市 PM _{2.5} 中重金属来源及潜在健康风险评估	董世豪, 谢扬, 皇甫延琦, 史旭荣, 易睿, 史国良, 冯银厂 (540)
聊城市冬季 PM _{2.5} 中正构烷烃和糖类的污染特征及来源解析	刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 衣雅男, 魏本杰, 伏梦璇 (548)
博斯腾湖流域大气多环芳烃污染特征、干沉降通量及来源	宋世杰, 黄韬, 赵留元, 毛潇萱, 穆熙, 高宏, 马建民 (558)
某集约化肉鸡饲养场 PM _{2.5} 中抗生素抗性基因的分布特征	刘菲, 许霞, 屠博文, 汪楚乔, 江晓栋, 王利平, 薛银刚 (567)
水汽源地和局地蒸发对大气降水氢氧稳定同位素组分的影响	胡勇博, 肖薇, 钱雨妃, 刘强, 谢成玉, 张秀芳, 张文庆, 温学发, 刘寿东, 李旭辉 (573)
滇池大气沉降氮磷形态特征及其入湖负荷贡献	任加国, 贾海斌, 焦立新, 王一茹, 杨苏文, 武倩倩, 高秋生, 崔志丹, 郝子峰 (582)
基于地统计学分析的太湖颗粒态和溶解态氮、磷营养盐时空分布特征及来源分析	吕伟伟, 姚昕, 张保华, 高光, 邵克强 (590)
湖泊蓝藻水华对连通河道水质的影响	余茂蕾, 洪国喜, 许海, 朱广伟, 朱梦圆, 权秋梅 (603)
异龙湖沉积物重金属人为污染与潜在生态风险	李小林, 刘恩峰, 于真真, 张恩楼, 王荣, 沈吉 (614)
珠江河口悬浮物中重金属时空变化特征及其影响因素	杜佳, 王永红, 黄清辉, 戴琦, 杨远东 (625)
北运河粪源微生物分布特征及健康风险评价	陈磊, 李蕾芳, 邱晓沙, 张普, 戴莹, 肖月晨, 沈珍瑶 (633)
氧化还原循环过程中沉积物磷的形态及迁移转化规律	郝文超, 王从锋, 杨正健, 刘德富, 纪道斌, 赵萍, 丹勇, 胡子龙 (640)
磁性赭铁改性膨润土添加对河道底泥磷迁移与形态转化的影响	王艳, 林建伟, 詹艳慧, 张宏华, 张志斌, 何思琪, 赵钰颖, 吴小龙, 俞阳 (649)
钙预处理对磁性赭铁改性膨润土吸附水中磷酸盐的影响	赵钰颖, 林建伟, 张宏华, 张志斌, 詹艳慧, 姜博汇, 何思琪, 俞阳, 吴小龙, 王艳, 陈璐, 李十盛 (658)
NH ₄ ⁺ 对镁改性生物炭除磷效果的影响	郭蒙蒙, 王鹏飞, 侯泽英, 曹晶, 储昭升, 杨永哲 (669)
3 种吸附剂对污水磷污染去除性能与机制比较	吴露, 刘锋, 龙睿, 罗沛, 肖润林, 陈向, 吴金水 (677)
硝酸纤维素膜光降解水中对硝基苯酚的机制	代志峰, 赵同谦, 阴永光, 余加平, 武俐, 邵超, 孙静阳, 罗玉俊 (685)
ZnTiO ₂ -TiO ₂ 复合光催化剂的制备及光催化降解有机污染物机制分析	张文海, 吉庆华, 兰华春, 李静 (693)
高指数晶面 TiO ₂ 对铬的吸附及光催化去除	钟德健, 张建峰, 李尧, 谢晓丹 (701)
Fe ⁰ /海藻酸钙微球还原-Fenton 氧化协同降解酸性红 B	张环, 李爽爽, 魏俊富, 傅敏, 李雪曦, 丁琦, 白蓉 (708)
不同滤料滤池启动期对铁锰离子的去除机制	蔡言安, 毕学军, 张嘉凝, 何静, 董杨, 王海港 (717)
SGO 改性复合纳滤膜的制备及分盐性能	张彦君, 张少峰, 赵长伟, 王军 (724)
一体式铝盐絮体-超滤膜净水效能与机制	薛文静, 李文江, 刘娟, 马百文 (730)
臭氧-CNT 膜改性联用工艺处理高盐废水及膜污染分析	王凯伦, 刘芳, 关羽琪, 祝学东, 董丹, 薛小雷, 马燕林, 栾桂荣, 郭瑾 (738)
多环芳烃及其衍生物在 SBR/MBBR 工艺中的分布与去除	刘淑惠, 周伟君, 周建仁, 赵婧, 王喆 (747)
微气泡曝气生物膜反应器处理低 C/N 比废水脱氮过程	刘春, 王聪聪, 陈晓轩, 张静, 张瑞娜, 张磊 (754)
从枝菌根强化型生态浮床处理煤化工模拟含盐废水	窦文清, 何皓, 宋文萍, 王曙光, 戴东伟 (761)
夏季高温下污水处理厂生物处理系统的硝化性能及强化方法	宋天伟, 盛晓琳, 王家德, 刘锐, 陈吕军 (768)
硝化包埋菌颗粒氨吸附性能及动力学特性	于德爽, 吕廷廷, 陈光辉, 王晓霞, 唐鹏, 黄硕, 刘诚诚, 杜世明 (774)
乙酸钠作为碳源不同污泥源短程反硝化过程亚硝酸盐积累特性	毕春雪, 于德爽, 杜世明, 王晓霞, 陈光辉, 王钧, 巩秀珍, 都叶奇 (783)
DPR-SNED 系统处理低 C/N 城市污水与硝酸盐废水的运行特性	杜世明, 于德爽, 毕春雪, 王晓霞, 陈光辉, 袁梦飞, 甄建国, 张帆, 吕廷廷 (791)
间歇曝气连续流反应器同步硝化反硝化除磷	赵智超, 黄剑明, 李健, 张为堂, 张力航, 吴雪晴, 陈永志 (799)
ABR-MBR 反硝化除磷工艺的启动及稳定运行	韦佳敏, 蒋志云, 程诚, 朱琳, 刘文如, 沈耀良 (808)
进水 C/N 对 SNEDPR 系统脱氮除磷的影响	都叶奇, 于德爽, 甄建国, 王晓霞, 陈光辉, 唐鹏, 王钧, 毕春雪, 巩秀珍, 黄硕, 刘诚诚 (816)
ABR 除碳-CANON 耦合工艺除碳脱氮特性	李田, 印雯, 王昕竹, 沈耀良, 吴鹏, 宋吟玲 (823)
不同曝气密度对 CANON 工艺启动的影响	李冬, 高雪健, 张杰, 曹正美, 郭跃洲, 李帅 (829)
调控温度和沉降时间实现 ANAMMOX 颗粒快速启动及其稳定运行	李海玲, 李冬, 张杰, 刘博, 李帅 (837)
C/N 和污泥浓度对以 pH 值调控的亚硝化系统影响	张敏, 韦佳敏, 黄慧敏, 姜滢, 郭萌蕾, 陈重军, 沈耀良 (845)
基于活性微生物特征的供水管壁生物膜生长特性	王杨, 朱斌, 童俊, 白晓慧 (853)
黄山土壤细菌群落和酶活性海拔分布特征	姚兰, 胡立煌, 张焕朝, 方炎明, 王良梅 (859)
基于高通量测序分析的生物修复石油污染土壤菌群结构变化	祁燕云, 吴蔓莉, 祝长成, 叶茜琼, 徐会宁 (869)
硝化作用对盐碱湿地 N ₂ O 排放的影响及其环境因子分析	杨曲, 高伟峰, 刘凤琴, 王文锋, 马建华, 徐卓, 梁红, 高大文 (876)
长期定位施用牛粪对夏玉米-冬小麦体系农田 N ₂ O 和 NO 排放的影响	聂皇华, 张家升, 和周明, 安梅, 杨学云, 顾江新 (885)
地膜覆盖和施氮对菜地 N ₂ O 排放的影响	倪雪, 郝庆菊, 陈世杰, 李晓茜, 石孝均, 江长胜 (893)
双季稻品种根际特征与甲烷排放差异及其关系	肖志祥, 傅志强, 徐华勤, 苏姗, 郭昱, 张浪, 唐剑武 (904)
多年施用生物炭对河南烤烟种植区土壤呼吸的影响	李亚森, 丁松爽, 殷全玉, 李佳轶, 周迪, 刘国顺 (915)
桂林毛村不同土地利用方式下土壤呼吸空间变异特征	丁梦凯, 胡晓农, 曹建华, 吴夏, 黄芬, 王奇岗, 闵佳 (924)
工业发达城市土壤重金属时空变异与源解析	李峰, 刘思源, 李艳, 史舟 (934)
膨润土对不同类型农田土壤重金属形态及生物有效性的影响	林海, 靳晓娜, 董颖博, 罗明科, 赵一鸣 (945)
缙云山不同林分下土壤有机碳及矿化特征	陈仕奇, 吕盛, 高明, 黄容 (953)
复杂地形条件下根系对土壤有机碳的贡献	张彦军, 郭胜利 (961)
不同水平外源碳在稻田土壤中转化与分配的微生物响应特征	王季斐, 童瑶瑶, 祝贞科, 陈珊, 邓扬悟, 葛体达, 吴金水 (970)
宝鸡市植被叶子重金属分布规律及生态风险评价	张俊辉, 林青, 姜珊, 刘滨, 李东兴, 王彦虎 (978)
生物炭对污泥堆肥及其利用过程重金属有效态的影响	周楫, 余亚伟, 蒋越, 杨雨滢, 张成 (987)
污泥停留时间对餐厨垃圾与剩余污泥中温厌氧混合发酵系统的影响	袁宏林, 马静, 邢保山, 温俊伟, 韩宇乐, 李倩, 王晓昌 (994)
热碱-分步酶水解-厌氧消化工艺处理秸秆畜禽粪混合物料及其甲烷高值化条件	卞爱琴, 远野, 张璐璐, 付强, 陈天明, 何磊, 丁成, 王爱杰 (1003)
《环境科学》征订启事 (547)	
《环境科学》征稿简则 (828)	
信息 (581, 933, 952)	

ZnTiO₃-TiO₂ 复合光催化剂的制备及光催化降解有机污染物机制分析

张文海¹, 吉庆华^{2,3}, 兰华春^{2,3}, 李静^{1*}

(1. 河北工业大学土木与交通学院, 天津 300401; 2. 清华大学水质与水生态研究中心, 北京 100084; 3. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: TiO₂ 光催化剂因无毒无害而在光催化降解污染物领域有巨大潜力. 但由于 TiO₂ 的光生电子空穴复合较快, 量子效率较低, 限制了它的广泛使用. 在本研究中, 通过溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 法制备了 ZnTiO₃-TiO₂ 异质结复合光催化剂, 分析了配比和煅烧温度对材料光催化性能的影响, 以甲基橙 (MO) 溶液为模拟污染物进行光催化降解, 探讨了其催化效果及效率提升的机制. 结果表明, 在紫外光照射下, ZnTiO₃ 与 TiO₂ 比值为 0.3 时, 在 600℃ 下煅烧 3 h 后, 其催化效果最佳且表现出良好的化学稳定性. 通过光电流测试和电子自旋共振波谱仪的检测, 证明复合光催化剂的光生电子和空穴复合率降低, 从而提高了光催化活性.

关键词: 溶胶凝胶法; ZnTiO₃-TiO₂; 异质结; 光催化剂; 光生电子复合效率

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)02-0693-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201807017

Preparation of ZnTiO₃/TiO₂ Photocatalyst and Its Mechanism on Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants

ZHANG Wen-hai¹, JI Qing-hua^{2,3}, LAN Hua-chun^{2,3}, LI Jing^{1*}

(1. School of Civil and Transportation Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China; 2. Center for Water and Ecology, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: TiO₂ is a promising photocatalysis for degradation of organic pollutants due to its innocuity. However, its widespread practical application was hindered by the fast combination speed of photogenerated electron-hole pairs and low quantum efficiency. In this study, we prepared ZnTiO₃-TiO₂ using the Sol-Gel method to get heterojunctions, which exhibit efficient separation of photogenerated electron-hole pairs. The photocatalytic performances of various ZnTiO₃-TiO₂ were evaluated by the removal efficiency of Methyl orange. The experimental results showed that the ZnTiO₃-TiO₂ (ZnTiO₃:TiO₂ = 0.3), which was calcinated under 600℃, had the best photocatalytic activity under ultraviolet light. The photocatalyst was stable under a wide range of pH (2.5-12.5). The photocurrent and ESR analysis verified the superior photocatalysis of ZnTiO₃-TiO₂, which was attributed to the efficient separation of electron-hole pairs induced by the heterojunctions.

Key words: Sol-Gel; ZnTiO₃-TiO₂; heterojunction; photocatalyst; recombination efficiency

随着经济社会的发展, 水污染问题日益严重, 尤为突出的就是水体污染物的种类变得越发繁杂, 染料、抗生素等有机废水已经很难通过简单的生物反应达到良好的降解效果^[1]. 以高效非均相光催化为代表的高级氧化技术, 在降解上述污水方面, 有着显著的效果, 是解决能源问题与环境修复的有效手段之一^[2].

1972 年, Fujishima 等^[3]发现受光辐射的 TiO₂ 微粒可以使水持续地发生氧化还原反应产生氢气. 自此, TiO₂ 作为光催化剂, 因高效廉价, 无毒稳定而被广泛研究^[4]. 但是二氧化钛光生电子和空穴易复合, 导致其量子效率较低^[5, 6]. 通过对二氧化钛的改性, 可以减缓其电子和空穴的复合的速率, 提高光量子效率. 如金属离子掺杂^[7, 8]、Pt、Pd、Ag、Au 等贵金属沉积^[9-12] 和复合半导体^[13, 14] 等方法均

被广泛研究. 钙钛矿型氧化物在紫外光的照射下具有较强的光催化活性和良好的稳定性, 钙钛矿型复合光催化剂如 TiO₂/SrTiO₃^[15]、TiO₂/LaFeO₃^[16] 等, 均表现出高于 TiO₂ 的光催化活性. 近些年来, 廉价易得、活性较高的 ZnTiO₃ 逐渐引起人们的关注. 苏碧桃等^[17]利用溶胶凝胶法制作了 ZnTiO₃/TiO₂ 复合光催化剂; 王爱民等^[18]利用均相沉淀制作的氧化锌粉体加入到二氧化钛前驱体中, 制作出类似的异质复合材料, 这些催化剂均对亚甲基蓝有良好的降解效果. 虽然研究人员对催化剂制备进行了深入

收稿日期: 2018-07-03; 修订日期: 2018-08-23

基金项目: 河北省高等学校科学技术研究项目 (QN2014081); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2017ZX07202003)

作者简介: 张文海 (1993 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为光催化降解有机污染物, E-mail: zwhxs1024@163.com

* 通信作者, E-mail: tdhjl@163.com

研究,但是对异质结的生成和分析,及光催化效果提升的机制未进行深入的研究和探索。

本文利用 Sol-Gel 法制备了 $\text{ZnTiO}_3\text{-TiO}_2$ 纳米复合光催化剂,以甲基橙(MO)溶液为模拟污染物,对该复合材料光催化活性进行测试,同时研究了前驱体的配比、煅烧温度等条件对光催化性能的影响。通过高分辨透射电镜、光电流测试和自由基分析等方法研究了光催化效率提升的机制。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

主要试剂:钛酸四丁酯 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、冰醋酸和六水合硝酸锌 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等,以上试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

主要仪器:紫外可见分光光度计(756PC 天津市拓普仪器有限公司)、高压汞灯(RSUV-天津瑞森特紫外线设备有限公司)、马弗炉(SX-G07103 天津市中环实验电炉有限公司)、X 射线衍射仪(D8 focus 德国 Bruker 公司)、场发射扫描电子显微镜(SU-8020 日本日立公司)、透射电子显微镜(JEM-2100F 日本电子株式会社)、X 射线光电子能谱仪(ESCALAB250Xi 赛默飞世尔科技(中国)有限公司)、红外光谱仪(TENSON 27 BRUKER, Germany)、电化学工作站(Reference 600 + GAMRY)和电子自旋共振波谱仪(A300-10/12 德国布鲁克有限公司)。

1.2 催化剂制备

将 34 mL 钛酸四丁酯(0.1 mol)溶于 35 mL 无水乙醇中,形成溶液 A。将 5 mL 去离子水、15 mL 冰醋酸和一定量的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 先后溶于 35 mL 无水乙醇中,形成溶液 B。在搅拌状态下,将溶液 B 缓慢滴加到溶液 A 中。搅拌 30 min 后,溶液呈溶胶状。静置陈化 24 h 后,在 105℃ 条件下干燥 12 h。所得固体研磨呈粉末状,在一定温度下煅烧 3 h 后,得到不同摩尔比的 $\text{ZnTiO}_3\text{-TiO}_2$ 复合光催化剂。

1.3 光催化活性测试

催化剂活性以甲基橙 MO 的降解速率来作为评价指标。模拟污染物 MO 的浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 体积为 175 mL,置于 300 mL 石英烧杯中,催化剂用量 0.35 g。使用主波长为 365 nm 的高压汞灯为紫外光源。光催化降解反应前,避光吸附 30 min,达到吸附脱附平衡。光照一定时间后取 2 ~ 3 mL 反应液,高速离心分离,用分光光度计在 463 nm 处测其上层清液的吸光度。以溶液的降解率来评价光催化剂的活性,即 $c_t/c_0 = A_t/A_0$, 式中, A_t 和 A_0 分别表示 t 时间溶液和初始溶液

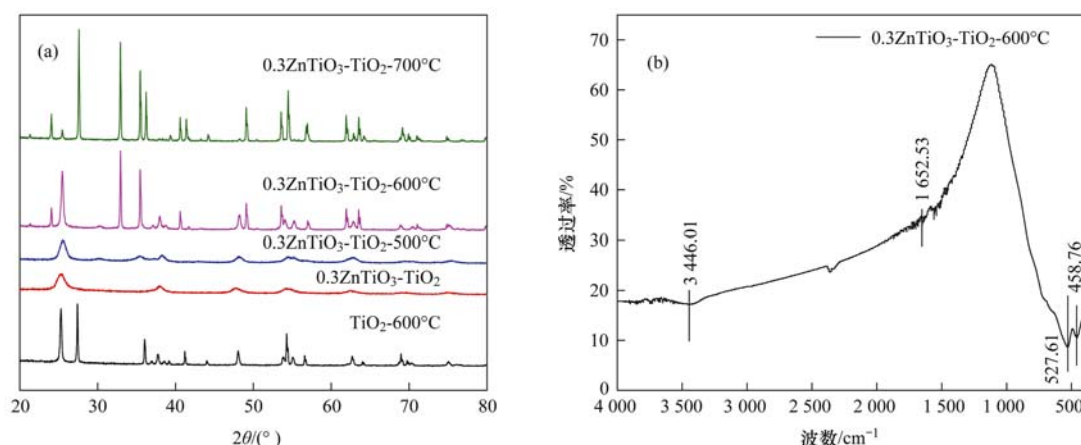
的吸光度。分别利用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液调节 pH 值。在重复性实验中,将反应后的溶液离心分离得到催化剂沉淀,干燥后再次使用。

2 结果与讨论

2.1 材料理化性质表征

利用 X 射线衍射(XRD)对不同煅烧温度的复合催化剂进行分析。如图 1(a)所示,在未煅烧的 $0.3\text{ZnTiO}_3\text{-TiO}_2$ 中, TiO_2 以锐钛矿晶型(JCPDS No. 9-0008)为主,在 25.303° 、 37.792° 、 48.035° 、 53.884° 、 62.683° 、 76.03° 和 82.67° 分别对应锐钛矿的(101)、(004)、(200)、(105)、(204)、(301)和(224)晶面。图谱中未出现明显的锌类化合物的衍射峰,可能是未煅烧导致的结晶度较差^[19],或者是锌类物质含量少,且分散到了 TiO_2 表面^[20]。 $0.3\text{ZnTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-}500^\circ\text{C}$ 中, TiO_2 以锐钛矿(JCPDS No. 9-0008)为主,同时,锌元素以 ZnTiO_3 (JCPDS No. 39-0190)的形式存在,在 30.032° 、 35.379° 和 62.444° 处分别对应着(220)、(311)和(440)晶面。 $0.3\text{ZnTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-}600^\circ\text{C}$ 中, TiO_2 以锐钛矿(JCPDS No. 9-0008)为主。锌元素以 ZnTiO_3 (JCPDS No. 26-1500)的形式存在,在 21.182° 、 23.92° 、 32.790° 、 35.307° 、 40.452° 、 48.929° 、 53.445° 、 61.797° 和 63.394° 处分别对应着(101)、(012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116)、(214)和(300)晶面。 $0.3\text{ZnTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-}700^\circ\text{C}$ 中, TiO_2 以金红石(JCPDS No. 77-0441)为主,在 13.693° 、 18.003° 、 19.559° 、 20.578° 、 27.106° 、 28.258° 和 34.430° 分别对应锐钛矿的(110)、(101)、(200)、(111)、(211)、(220)和(301)晶面。同时,锌元素以 ZnTiO_3 (JCPDS No. 26-1500)的形式存在。而以上述方法制作的 TiO_2 ,在 600°C 煅烧后,存在锐钛矿(JCPDS No. 9-0008)和金红石(JCPDS No. 9-0090)两种晶型,而通过引入 ZnTiO_3 ,抑制了煅烧时二氧化钛从锐钛矿向金红石的转变,提高了锐钛矿的热稳定性,有利于光催化活性的提高^[21]。

通过红外光谱(FT-IR)研究了复合催化剂的化学键和官能团组成。如图 1(b)所示, $400 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 对应着金属氧化物键。 458.76 cm^{-1} 和 527.61 cm^{-1} 分别对应着 ZnTiO_3 中 Zn-O 键和 Ti-O 键^[22]。 3446.01 cm^{-1} 附近的宽峰为 Zn-OH 、 Ti-OH 及吸附水的 O-H 伸缩振动峰, 1652.53 cm^{-1} 附近的峰为催化剂表面结合水的一 OH 弯曲振动峰^[18],可作为表面羟基多少的近似



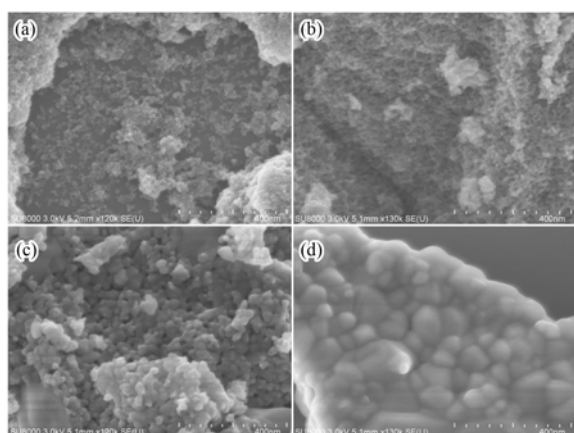
(a) 不同锌钛比例 $\text{ZnTiO}_3\text{-TiO}_2$ 的 XRD 图; (b) $0.3\text{ZnTiO}_3\text{-TiO}_2$ 的红外谱图

图 1 催化剂材料表征

Fig. 1 Characterization of samples

度量. 以上分析说明该催化剂表面存在较丰富的羟基官能团, 而表面羟基的存在有利于捕获光生空穴形成具有氧化活性的羟基自由基, 有利于光催化反应的进行^[23].

通过场发射扫描电镜对复合光催化剂进行微观分析. 如图 2 所示, 分别为未煅烧、500、600 和 700℃ 条件下煅烧的复合催化剂的扫描电镜照片. 图 2(a) 可以看出未煅烧的催化剂颗粒呈不规则形态. 图 2(b) 中的催化剂在 500℃ 煅烧后, 催化剂由无规则态向球状转变. 图 2(c) 中的催化剂在 600℃ 煅烧后, 催化剂结晶良好, 呈较完整的球状堆叠. 图 2(d) 中的催化剂在 700℃ 煅烧后, 球状颗粒堆叠挤压成不规则块状. 由此可知, 不同温度的煅烧, 对于催化剂的结晶有较大影响, 进而影响催化剂的光催化活性.



(a) 未煅烧; (b) 500℃; (c) 600℃; (d) 700℃

图 2 不同煅烧温度的 $0.3\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ 的场发射扫描电镜图

Fig. 2 FE-SEM images of $0.3\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ with different calcination temperature

为了分析复合催化剂的化学成分和元素价态分布, 对 600℃ 煅烧的 $0.3\text{ZnTiO}_3\text{-TiO}_2$ 复合光催

化剂进行了 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试, 其结果如图 3 所示. 图 3(a) 为催化剂的谱图, 包含了复合催化剂的元素组成. 图 3(b) 是复合催化剂中 $\text{Zn}2p$ 轨道的谱图. $\text{Zn}2p_{1/2}$ 对应的峰值是 1 045.35 eV, $\text{Zn}2p_{3/2}$ 对应的峰值是 1 022.25 eV, 两个特征峰之间结合能相差 23.1 eV, 表明复合催化剂中 Zn 主要以 Zn^{2+} 的形式存在^[24,25]. 图 3(c) 显示的是复合催化剂中 $\text{Ti}2p$ 轨道的谱图. $\text{Ti}2p_{1/2}$ 和 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 对应的峰值分别是 464.75 eV 和 459.05 eV, 这对应着 ZnTiO_3 中的氧化形式的 Ti^[24]. 图 3(d) 显示的是复合催化剂中 $\text{O}1s$ 的特征峰. $\text{O}1s$ 的特征峰是由 Ti-O (530.31 eV), Zn-O (531.02 eV) 和 H-O (532.43 eV) 组成^[26]. 由上述 XPS 谱图可以确定, 复合光催化剂 $\text{ZnTiO}_3\text{-TiO}_2$ 已成功制备.

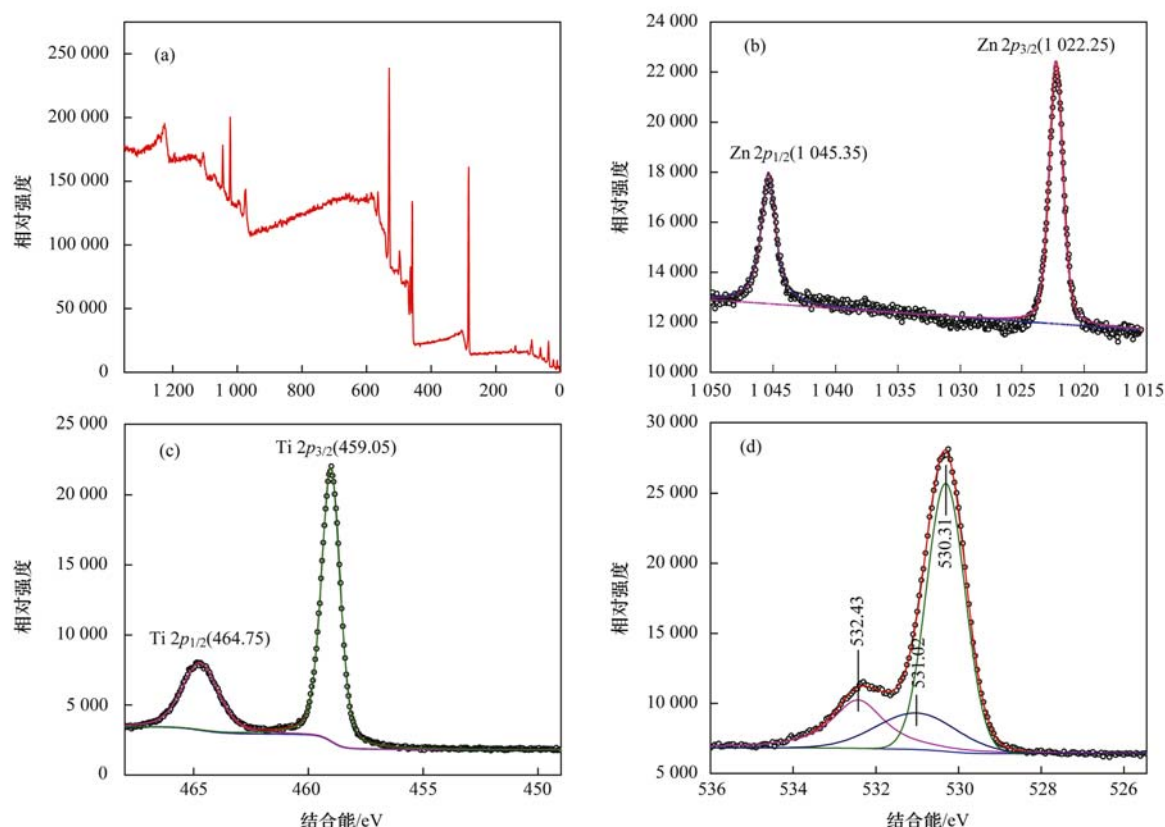
2.2 材料光催化活性分析

2.2.1 ZnTiO_3 的掺杂比例

对于 ZnTiO_3 的引入, 催化剂的光催化效果较单纯的 TiO_2 有明显的提升. 如图 4(a) 所示, 当硝酸锌与钛酸四丁酯的掺杂摩尔比为 0.3 时, 紫外光下对甲基橙的光降解效果最佳. 而掺杂摩尔比过低时, ZnTiO_3 与 TiO_2 形成异质结较少, 从而减小异质结的作用. 掺杂量过多时, 可能是大量的 ZnTiO_3 与 TiO_2 互相包裹, 影响了 TiO_2 的活性位点.

2.2.2 煅烧温度影响

本研究发现, 不同煅烧温度对半导体晶型会有巨大影响. 如图 4(b) 所示, 600℃ 为最佳的煅烧温度. 结合之前 XRD 分析, 500℃ 煅烧时, 二氧化钛以锐钛矿形式存在. 含锌化合物以钛酸锌形式存在. 但是由于温度原因, 导致二氧化钛和钛酸锌结晶度不好, 从而降低了光催化活性. 600℃ 煅烧时, 二氧化钛以锐钛矿晶型存在, 锌类化合



(a) 0.3ZnTiO₃-TiO₂-600℃总谱; (b) Zn 2p 谱图; (c) Ti 2p 谱图; (d) O 1s 谱图

图3 0.3ZnTiO₃-TiO₂-600℃的XPS图谱

Fig. 3 XPS analysis of 0.3ZnTiO₃-TiO₂-600℃

物以钛酸锌形式存在. 锐钛矿型 TiO₂ 与 ZnTiO₃ 形成的异质结有助于光生电子和空穴的分离, 从而提高其光催化活性. 700℃煅烧时, 二氧化钛由锐钛矿转变成了金红石, 因高温处理导致其表面羟基数量较少, 同时高温处理制备金红石相 TiO₂ 的过程中往往引起晶粒烧结团聚, 引起比表面积降低, 均不利于光催化反应活性的提高^[27]. 再者, 锐钛矿 TiO₂ 是低温相, 其稳定性低于金红石相, 因此晶格中会存在一些氧缺陷位, 可以捕获光生电子来减少光生电子和空穴的复合几率, 进而提高光催化反应活性.

2.2.3 催化剂耐酸碱性及重复利用率

实际印染废水的酸碱性和具有不确定性. 因此, 为考察该催化剂在实际废水中的应用前景, 分别选择在 pH 为 2.5、7 和 12.5 的反应体系中, 进行了光催化模拟实验. 在紫外光照 30 min 时, 甲基橙的降解分别达到了 99.3%、97.6% 和 85.8%. 图 4(c) 和 4(d), 分别为 pH=2.5 和 pH=12.5 的条件下重复降解效果, 酸性重复利用率分别达到了 99.3%、92.9% 和 91.7%; 碱性重复利用率分别达到了 85.8%、85.5% 和 83.9%. 表明催化剂可以广泛适用于各种酸碱体系中, 而且可以重复

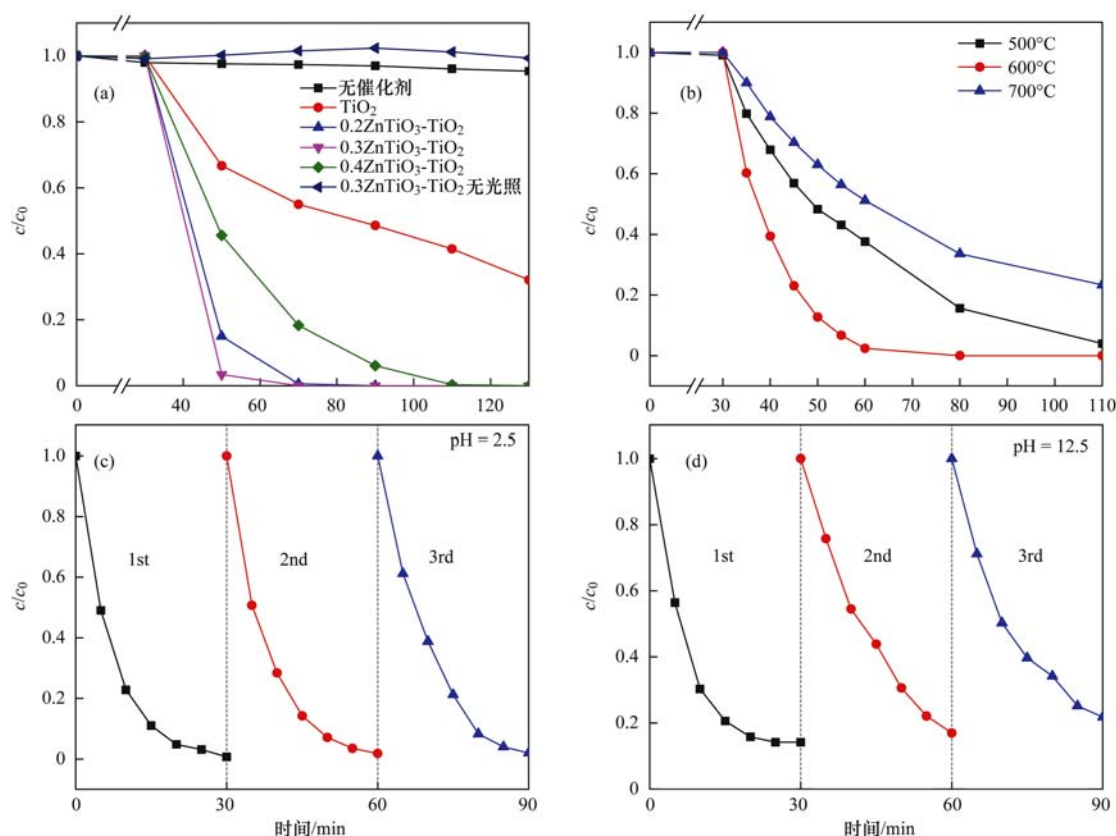
回收利用. 而酸碱条件下催化效果的差异, 是因为酸性条件会促进光生载流子与溶液中的 H⁺ 或 O₂ 反应, 从而阻止电子和空穴复合, 产生更多的活性自由基(O₂^{·-}), 有利于光催化氧化反应的进行^[28].

2.3 光催化机制分析

催化剂的微观结构对光催化效果有巨大影响. 本研究对 600℃煅烧的复合催化剂进行 TEM 分析. 图 5(a) 和图 5(b) 分别为催化剂的低分辨和高分辨投射电镜图; 图 5(c) 为能谱分析的选定区域; 图 5(d)~5(f) 分别为选定区域中 O、Ti 和 Zn 的元素分布. 可以发现, Ti 和 O 原子均匀分布, 而 Zn 原子分布则稍显集中, 表明 ZnTiO₃ 成功负载到了 TiO₂ 表面.

图 5(b) 表明, 复合催化剂结晶度良好, 观察其晶格条纹, 0.352nm 和 0.273nm 分别对应锐钛矿(JCPDS No 99-0008) 中的 (101) 晶面和 ZnTiO₃ (JCPDS No 39-0190) 中的 (104) 晶面, 可以发现两种半导体在晶面处形成了界面区域. 二者之间强烈地相互作用, 可能会形成异质结, 异质结的形成会提高光生电子和空穴的分离效率^[29].

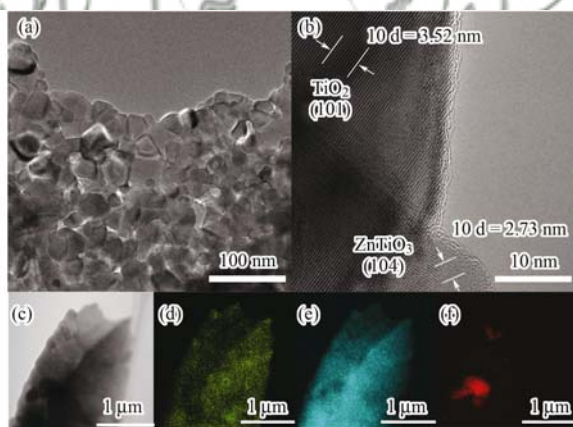
异质结的存在会对光催化剂的能带产生较大影



(a) 锌钛摩尔比对甲基橙降解的影响; (b) 0.3ZnTiO₃-TiO₂ 催化剂的煅烧温度对甲基橙降解效果影响; (c) 0.3ZnTiO₃-TiO₂-600°C 的样品 pH=2.5 重复利用率; (d) 0.3ZnTiO₃-TiO₂-600°C 的样品 pH=12.5 重复利用率

图4 ZnTiO₃-TiO₂ 光催化降解甲基橙的性能

Fig. 4 Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnTiO₃-TiO₂



(a) 0.3ZnTiO₃-TiO₂ 的透射电镜图 (低分辨);
(b) 0.3ZnTiO₃-TiO₂ 的透射电镜图 (高分辨);
(c) ~ (f) 0.3ZnTiO₃-TiO₂ 的元素分布

图5 0.3ZnTiO₃-TiO₂ 的透射电镜及元素分布

Fig. 5 HRTEM images and element mapping of 0.3ZnTiO₃-TiO₂

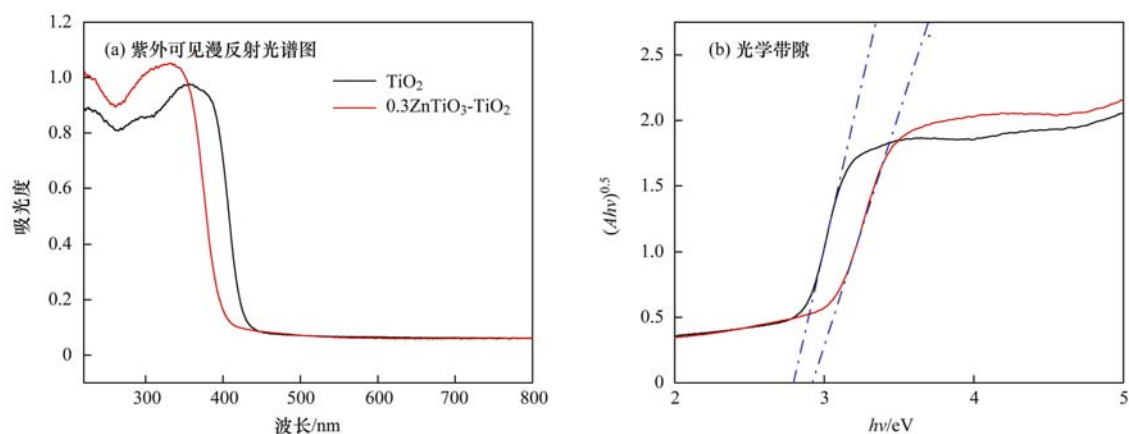
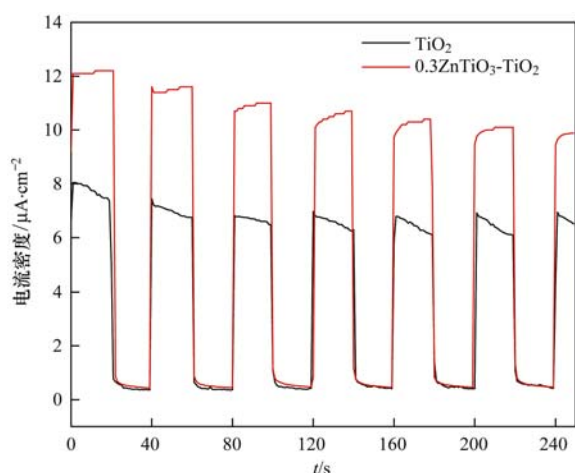
响. 为了验证异质结的存在, 本研究对样品进行了紫外可见漫反射的测试. 其结果如图 6 所示. 从图 6(a) 中可以发现, 0.3ZnTiO₃-TiO₂ 较 TiO₂ 发生了一定的蓝移, 同时在紫外光区的光吸收有了一定的增强, 而本研究在紫外光条件下的实验, 从而在一定程度上有利于光催化效率的提升.

根据 Tauc plot 公式:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

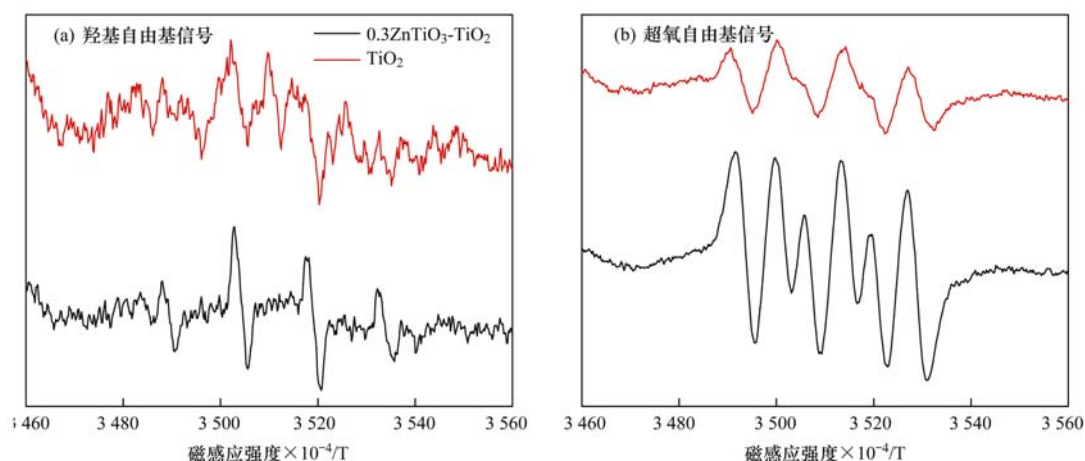
式中, α 为吸光指数, h 为普朗克常数, ν 为频率, A 为常数, E_g 为半导体禁带宽度. 指数 n 与半导体类型有关. 直接带隙半导体: $n = 1/2$; 间接带隙半导体 $n = 2$. TiO₂ 是间接带隙半导体, 故 n 取 2). 由此以 $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 对 $h\nu$ 作图, 其结果如图 6(b) 所示. 计算可得 TiO₂ 和 0.3ZnTiO₃-TiO₂ 的禁带宽度值分别为 2.79 eV 和 2.92 eV. 禁带宽度的变大, 一定程度上使其在光照下产生光生电子与空穴的氧化还原能力提高^[30].

高效的电荷转移和分离是影响光催化的重要因素. 本研究可以通过光电流的测试来验证异质结对光生电子的分离和迁移影响^[31]. 在紫外光的条件下, 以 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaSO₄ 溶液为电解液, 在 0.5 V 电压下对 TiO₂ 和 0.3ZnTiO₃-TiO₂ 进行光电流测试, 其结果如图 7 所示. 在光照时, 可以看到两种类型的光电极都产生了均匀稳定的光电流, 同时光响应具有良好的可逆性. TiO₂ 的光电流密度为 7 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 复合催化剂 0.3ZnTiO₃-TiO₂ 的光电流较 TiO₂ 有了明显的提高, 达到了 11 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. 光电

图6 TiO_2 和 $0.3\text{ZnTiO}_3\text{-TiO}_2$ 的光学性质Fig. 6 Optical properties of TiO_2 and $0.3\text{ZnTiO}_3\text{-TiO}_2$ 图7 TiO_2 和 $0.3\text{ZnTiO}_3\text{-TiO}_2$ 的光电流对比Fig. 7 Photocurrent of TiO_2 and $0.3\text{ZnTiO}_3\text{-TiO}_2$ under ultraviolet light

流的增强是由于复合催化剂的光生电子和空穴可以有效分离^[32]。

为进一步探究反应体系中羟基自由基和超氧自由基的产生,本研究利用电子自旋共振波谱仪(ESR)验证笔者的推测。本实验中分别在水和甲醇体系中检测 TiO_2 和 $0.3\text{ZnTiO}_3\text{-TiO}_2$ 的羟基自由基和超氧自由基的产生。图8分别表示羟基自由基和超氧自由基的信号峰。可以看出复合催化剂较 TiO_2 , 自由基信号有了明显增强,测试结果与实验结果相符合。正是由于 TiO_2 和 ZnTiO_3 形成了异质结,在 TiO_2 产生的光生电子转移到 ZnTiO_3 表面,与 O_2 相结合,产生了大量的超氧自由基,同时减少了光生电子和空穴的复合,从而提高了其光催化活性^[33]。

图8 TiO_2 和 $0.3\text{ZnTiO}_3\text{-TiO}_2$ 的光催化反应自由基的 ESR 图Fig. 8 ESR spectra of TiO_2 and $0.3\text{ZnTiO}_3\text{-TiO}_2$

3 结论

(1) 利用溶胶凝胶法制备了 $\text{ZnTiO}_3\text{-TiO}_2$ 复合光催化剂,对甲基橙有良好的降解效果。

(2) 当 $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ 的摩尔比为 0.3, 煅烧温度

为 600°C 时,产物以锐钛矿 TiO_2 和 ZnTiO_3 为主。30 min 光照后,对甲基橙降解率为 97.6%。在 pH 为 2.5 和 12.5 的条件下进行重复实验,结果表明催化剂具有良好的光催化活性和化学稳定性。

(3) 将 ZnTiO_3 引入到 TiO_2 , 使其光催化效果有

了明显的提升. 通过自由基捕获和光电流对催化机制分析发现, ZnTiO₃ 和 TiO₂ 两种半导体的复合形成了异质结, 而异质结的存在使得复合催化剂的光生电子和空穴的复合率较单一半导体 TiO₂ 有了明显的降低, 体系中的空穴、羟基自由基和超氧自由基含量有了提高, 从而提高了光催化活性.

参考文献:

- [1] Ribeiro A R, Nunes O C, Pereira M F R, *et al.* An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU[J]. *Environment International*, 2015, **75**: 33-51.
- [2] Han F, Kambala V S R, Srinivasan M, *et al.* Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, **359**(1-2): 25-40.
- [3] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, **238**(5358): 37-38.
- [4] 于艳辉, 哈日巴拉, 徐传友, 等. 纳米二氧化钛光催化剂研究进展[J]. *材料导报*, 2008, **22**(S1): 54-57.
Yu Y H, Hari B, Xu C Y, *et al.* Research progress in Nano TiO₂ photocatalyst[J]. *Materials Review*, 2008, **22**(S1): 54-57.
- [5] Singh R, Dutta S. A review on H₂ production through photocatalytic reactions using TiO₂/TiO₂-assisted catalysts[J]. *Fuel*, 2018, **220**: 607-620.
- [6] Kumar S G, Devi L G. Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, **115**(46): 13211-13241.
- [7] Liu Y, Wei J H, Xiong R, *et al.* Enhanced visible light photocatalytic properties of Fe-doped TiO₂ nanorod clusters and monodispersed nanoparticles [J]. *Applied Surface Science*, 2011, **257**(18): 8121-8126.
- [8] Nishiyama N, Yamazaki S. Effect of mixed valence states of platinum ion dopants on the photocatalytic activity of titanium dioxide under visible light irradiation[J]. *ACS Omega*, 2017, **2**(12): 9033-9039.
- [9] Xiong Y L, Yang L, Xiao P, *et al.* Enhanced charge separation and oxidation kinetics by loading Pt nanoparticles with hydrogenated TiO₂ nanotubes[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, **53**(10): 7703-7714.
- [10] 刘晴, 喻泽斌, 张睿涵, 等. 钨掺杂 TiO₂ 光催化降解全氟辛酸[J]. *环境科学*, 2015, **36**(6): 2138-2146.
Liu Q, Yu Z B, Zhang R H, *et al.* Photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid by Pd-TiO₂ photocatalyst [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(6): 2138-2146.
- [11] Sun C X, He P, Pan G F, *et al.* Study on preparation and visible-light activity of Ag-TiO₂ supported by artificial zeolite[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2018, **44**(4): 2607-2620.
- [12] 倪冰楠, 陆婷, 刘心娟, 等. 纳米 Au/TiO₂ 复合物光催化降解亚甲基蓝[J]. *环境工程学报*, 2014, **8**(12): 5372-5376.
Ni B N, Lu T, Liu X J, *et al.* UV photocatalytic reduction of methylene blue by Nano Au/TiO₂ composites [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, **8**(12): 5372-5376.
- [13] Chen Q, Tong R F, Chen X J, *et al.* Ultrafine ZnO quantum dot-modified TiO₂ composite photocatalysts: the role of the quantum size effect in heterojunction-enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, **8**(5): 1296-1303.
- [14] Liao D L, Badour C A, Liao B Q. Preparation of nanosized TiO₂/ZnO composite catalyst and its photocatalytic activity for degradation of methyl orange[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, **194**(1): 11-19.
- [15] Su E C, Huang B S, Wey M Y. Enhanced optical and electronic properties of a solar light-responsive photocatalyst for efficient hydrogen evolution by SrTiO₃/TiO₂ nanotube combination [J]. *Solar Energy*, 2016, **134**: 52-63.
- [16] Gao K, Li S D. Multi-modal TiO₂-LaFeO₃ composite films with high photocatalytic activity and hydrophilicity [J]. *Applied Surface Science*, 2012, **258**(17): 6460-6464.
- [17] 苏碧桃, 朱平武, 许晶晶, 等. ZnTiO₃-TiO₂ 纳米复合材料的光催化性能[J]. *应用化学*, 2011, **28**(1): 33-38.
Su B T, Zhu P W, Xu J J, *et al.* Photocatalytic property of ZnTiO₃-TiO₂ Nano-composite materials[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2011, **28**(1): 33-38.
- [18] 王爱民, 白妮, 王金玺, 等. ZnTiO₃/TiO₂ 异质复合材料的制备及光催化性能[J]. *人工晶体学报*, 2018, **47**(2): 382-388.
Wang A M, Bai N, Wang J X, *et al.* Preparation and photocatalytic property of ZnTiO₃/TiO₂ heterogeneous composite material[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2018, **47**(2): 382-388.
- [19] 郑红娟, 赵志伟, 张琳琪, 等. ZnO-TiO₂ 纳米复合材料的制备及光催化性能研究[J]. *功能材料*, 2010, **41**(12): 2120-2123.
Zheng H J, Zhao Z W, Zhang L Q, *et al.* Preparation and photocatalytic property of ZnO-TiO₂ nanocomposites[J]. *Journal of Functional Materials*, 2010, **41**(12): 2120-2123.
- [20] 程刚, 周孝德, 李艳, 等. 纳米 ZnO-TiO₂ 复合半导体的 La³⁺ 改性及其光催化活性[J]. *催化学报*, 2007, **28**(10): 885-889.
Cheng G, Zhou X D, Li Y, *et al.* La³⁺ modification of ZnO-TiO₂ coupled semiconductors and their photocatalytic activity [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2007, **28**(10): 885-889.
- [21] 邱明艳, 张天永, 李彬, 等. La-TiO₂/ZnO 异质结纳米复合材料的光催化性能[J]. *人工晶体学报*, 2014, **43**(7): 1809-1814, 1822.
Qiu M Y, Zhang T Y, Li B, *et al.* Photocatalytic properties of La-TiO₂/ZnO heterojunction nanocomposites [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2014, **43**(7): 1809-1814, 1822.
- [22] Salavati-Niasari M, Soofivand F, Sobhani-Nasab A, *et al.* Synthesis, characterization, and morphological control of ZnTiO₃ nanoparticles through sol-gel processes and its photocatalyst application[J]. *Advanced Powder Technology*, 2016, **27**(5): 2066-2075.
- [23] 陈小泉, 古国榜. 以钛氧有机物为前驱物制备具有高光催化活性的纳米二氧化钛晶体[J]. *催化学报*, 2002, **23**(4): 312-316.
Chen X Q, Gu G B. Preparation of nanometer crystal TiO₂ of high photocatalytic activity with titanyl organic compound as precursor[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2002, **23**(4): 312-316.
- [24] Mofokeng S J, Kumar V, Kroon R E, *et al.* Structure and optical properties of Dy³⁺ activated sol-gel ZnO-TiO₂ nanocomposites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **711**: 121-131.
- [25] Morozov I G, Belousova O V, Ortega D, *et al.* Structural, optical, XPS and magnetic properties of Zn particles capped by

- ZnO nanoparticles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, **633**: 237-245.
- [26] 张鹏. 钛基复合纳米纤维材料的制备及光催化性质研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2014.
- [27] Wang C C, Ying J Y. Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals [J]. Chemistry of Materials, 1999, **11**(11): 3113-3120.
- [28] Zhang Y C, Zhang Q, Shi Q W, *et al.* Acid-treated g-C₃N₄ with improved photocatalytic performance in the reduction of aqueous Cr(VI) under visible-light [J]. Separation and Purification Technology, 2015, **142**: 251-257.
- [29] Lu L Y, Wang G H, Zou M, *et al.* Effects of calcining temperature on formation of hierarchical TiO₂/g-C₃N₄ hybrids as an effective Z-scheme heterojunction photocatalyst [J]. Applied Surface Science, 2018, **441**: 1012-1023.
- [30] 张雪, 刘建新, 王雅文, 等. 异质结型 AgBr/CuO 光催化剂的合成、光催化活性及再生[J]. 高等学校化学学报, 2016, **37**(1): 88-93.
- Zhang X, Liu J X, Wang Y W, *et al.* Synthesis, photocatalytic activity and regeneration of AgBr/CuO heterojunction photocatalyst [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2016, **37**(1): 88-93.
- [31] Zhang C Q, Li X Y, Zheng S Z, *et al.* Construction of TiO₂ nanobelts-Bi₂O₄ heterojunction with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, **548**: 150-157.
- [32] Wang Y J, Shi R, Lin J, *et al.* Enhancement of photocurrent and photocatalytic activity of ZnO hybridized with graphite-like C₃N₄ [J]. Energy & Environmental Science, 2011, **4**(8): 2922-2929.
- [33] 闫俊青. 基于 TiO₂ 半导体光生载流子分离、可见光范畴拓展策略探究[D]. 天津: 南开大学, 2015.
- Yan J Q. Study of TiO₂-based semiconductors; Photo-generated carriers' separation and visible light response [D]. Tianjin: Nankai University, 2015.



CONTENTS

Influence of Mountain Valley Breeze and Sea Land Breeze in Winter on Distribution of Air Pollutants in Beijing-Tianjin-Hebei Region	LI Qing-chun, LI Ju, ZHENG Zuo-fang, <i>et al.</i> (513)
A Method of Aerosol Particle Number Size Distribution Inversed by PM _{2.5} Mass Concentration in PRD	LI Fei, TAN Hao-bo, DENG Xue-jiao, <i>et al.</i> (525)
Light Absorption and Fluorescence Characteristics of Atmospheric Water-soluble Organic Compounds and Humic-like Substances During the Winter Season in Guangzhou	FAN Xing-jun, YU Xu-fang, CAO Tao, <i>et al.</i> (532)
Source Apportionment and Heath Risk Quantification of Heavy Metals in PM _{2.5} in Yangzhou, China	DONG Shi-hao, XIE Yang, HUANGFU Yan-qi, <i>et al.</i> (540)
Pollution Characteristics and Source Analysis of <i>n</i> -alkanes and Saccharides in PM _{2.5} During the Winter in Liaocheng City	LIU Xiao-di, MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (548)
Pollution Characteristics, Dry Deposition Fluxes, and Sources for Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Bosten Lake Watershed	SONG Shi-jie, HUANG Tao, ZHAO Liu-yuan, <i>et al.</i> (558)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in PM _{2.5} of a Concentrated Broiler Feeding Operation	LIU Fei, XU Xia, TU Bo-wen, <i>et al.</i> (567)
Effects of Water Vapor Source and Local Evaporation on the Stable Hydrogen and Oxygen Isotopic Compositions of Precipitation	HU Yong-bo, XIAO Wei, QIAN Yu-fei, <i>et al.</i> (573)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Formation in Atmospheric Deposition in Dianchi Lake and Their Contributions to Lake Loading ...	REN Jia-guo, JIA Hai-bin, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (582)
Temporal-spatial Distribution of Nitrogen and Phosphorus Nutrients in Lake Taihu Based on Geostatistical Analysis	LÜ Wei-wei, YAO Xin, ZHANG Bao-hua, <i>et al.</i> (590)
Effects of Cyanobacterial Blooms in Eutrophic Lakes on Water Quality of Connected Rivers	YU Mao-lei, HONG Guo-xi, XU Hai, <i>et al.</i> (603)
Contamination and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Sediments of Yilong Lake, Southwest China	LI Xiao-lin, LIU En-feng, YU Zhen-zhen, <i>et al.</i> (614)
Temporal and Spatial Characteristics of Heavy Metals in Suspended Particulate Matter in Pearl River Estuary and Its Influencing Factors	DU Jia, WANG Yong-hong, HUANG Qing-hui, <i>et al.</i> (625)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Microorganism Pollutions in the Beiyun River	CHEN Lei, LI Lei-fang, ZHI Xiao-sha, <i>et al.</i> (633)
Speciation and Transformation of Phosphorus in Sediments During the Redox Cycle	HAO Wen-chao, WANG Cong-feng, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (640)
Effect of Magnetic Zirconium/Iron-Modified Bentonite Addition on Phosphorus Mobilization and Species Transformation in River Sediments	WANG Yan, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (649)
Influence of Calcium Ion Pre-treatment on Phosphate Adsorption onto Magnetic Zirconium/Iron-modified Bentonite	ZHAO Yu-ying, LIN Jian-wei, ZHANG Hong-hua, <i>et al.</i> (658)
Effect of Nitrogen on Magnesium Modified Biochar Adsorption to Phosphorus	ZHI Meng-meng, WANG Peng-fei, HOU Ze-ying, <i>et al.</i> (669)
Removal Performance and Mechanism for Treating Phosphorus in Agricultural Wastewater by Three Adsorbents	WU Lu, LIU Feng, LONG Rui, <i>et al.</i> (677)
Photolysis Mechanism of <i>p</i> -Nitrophenol by Nitrocellulose Membrane in Aqueous Solution	DAI Zhi-feng, ZHAO Tong-qian, YIN Yong-guang, <i>et al.</i> (685)
Preparation of ZnTiO ₃ /TiO ₂ Photocatalyst and Its Mechanism on Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants	ZHANG Wen-hai, JI Qing-hua, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> (693)
Adsorption and Photocatalytic Removal of Chromium on High-index TiO ₂ Facet	ZHONG De-jian, ZHANG Jian-feng, LI Yao, <i>et al.</i> (701)
Reduction Cooperated Fenton Oxidation of Zero-valent Iron (ZVI) Immobilized in Alginate Microsphere for Degradation of Acid Red B	ZHANG Huan, LI Shuang-shuang, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> (708)
Mechanism of Removing Iron and Manganese from Drinking Water Using Manganese Ore Sand and Quartz Sand as Filtering Material	CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, <i>et al.</i> (717)
Preparation of Sulfonated Graphene Oxide Modified Composite Nanofiltration Membrane and Application in Salts Separation	ZHANG Yan-jun, ZHANG Shao-feng, ZHAO Chang-wei, <i>et al.</i> (724)
Purification Efficiency and Mechanism of Integrated Al Salt Flocculation-ultrafiltration Membrane Process	XUE Wen-jing, LI Wen-jiang, LIU Juan, <i>et al.</i> (730)
Threshold Flux and Membrane Fouling Analysis of the Hybrid Pre-ozonation and CNTs Membrane Modification Process	WANG Kai-lun, LIU Fang, GUAN Yu-qi, <i>et al.</i> (738)
Distribution and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in SBR/MBBR Process	LIU Shu-hui, TIAN Wei-jun, ZHOU Jian-ren, <i>et al.</i> (747)
Biological Nitrogen Removal Process in a Microbubble-aerated Biofilm Reactor Treating Low C/N Wastewater	LIU Chun, WANG Cong-cong, CHEN Xiao-xuan, <i>et al.</i> (754)
Treatment of Simulated Saline Wastewater from the Coal Chemical Industry Using Ecological Floating Beds Enhanced with Arbuscular Mycorrhiza	DOU Wen-qing, HE Hao, SONG Wen-ping, <i>et al.</i> (761)
Nitrification and Bioaugmentation of Biological Treatment System of Sewage Treatment Plant at High Temperature in Summer	SONG Tian-wei, SHENG Xiao-lin, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (768)
Characteristics of Ammonia Adsorption and Kinetics by Nitrifying Sludge Immobilized Pellets	YU De-shuang, LÜ Ting-ting, CHEN Guang-hui, <i>et al.</i> (774)
Nitrite Accumulation Characteristics of Partial Denitrification in Different Sludge Sources Using Sodium Acetate as Carbon Source	BI Chun-xue, YU De-shuang, DU Shi-ming, <i>et al.</i> (783)
Operating Characteristics of a DPR-SNED System Treating Low C/N Municipal Wastewater and Nitrate-containing Sewage	DU Shi-ming, YU De-shuang, BI Chun-xue, <i>et al.</i> (791)
Simultaneous Nitrification and Denitrifying Phosphorus Removal in Continuous Flow Reactor with Intermittent Aeration	ZHAO Zhi-chao, HUANG Jian-ming, LI Jian, <i>et al.</i> (799)
Start-up and Stable Operation of ABR-MBR Denitrifying Phosphorus Removal Process	WEI Jia-min, JIANG Zhi-yun, CHENG Cheng, <i>et al.</i> (808)
Effect of Influent C/N Ratio on the Nutrient Removal Characteristics of SNEDPR Systems	DU Ye-qi, YU De-shuang, ZHEN Jian-yuan, <i>et al.</i> (816)
Carbon and Nitrogen Removal Characteristics of ABR Decarbonization-CANON Coupling Process	LI Tian, YIN Wen, WANG Xin-zhu, <i>et al.</i> (823)
Effect of Aeration Density on Start-up of CANON Process	LI Dong, GAO Xue-jian, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (829)
Adjusting Temperature and Settling Time to Achieve ANAMMOX Particles Rapid Start-up and Stable Operation	LI Hai-ling, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (837)
Effect of C/N and Sludge Concentration on the pH-Regulated Nitrification System	ZHANG Min, WEI Jia-min, HUANG Hui-min, <i>et al.</i> (845)
Growth Features of Water Supply Pipeline Biofilms Based on Active Microorganisms	WANG Yang, ZHU Bin, TONG Jun, <i>et al.</i> (853)
Elevational Distribution Characteristics of Soil Bacterial Community and Enzyme Activities in Mount Huangshan	YAO Lan, HU Li-huang, ZHANG Huan-chao, <i>et al.</i> (859)
Microbial Community Structure Shift during Bioremediation of Petroleum Contaminated Soil Using High Throughput Sequencing	QI Yan-yun, WU Man-li, ZHU Chang-cheng, <i>et al.</i> (869)
Effect of Nitrification on N ₂ O Emissions and Their Environmental Factors in Saline-alkali Wetlands	YANG Qu, GAO Wei-feng, LIU Feng-qin, <i>et al.</i> (876)
Effect of Long-term Dairy Manure Amendment on N ₂ O and NO Emissions from Summer Maize-Winter Wheat Cropping Systems	NIE Huang-hua, ZHANG Jia-sheng, HE Zhou-ming, <i>et al.</i> (885)
Effects of Plastic Film Mulching and Nitrogen Fertilizer Application on N ₂ O Emissions from a Vegetable Field	NI Xue, HAO Qing-ju, CHEN Shi-jie, <i>et al.</i> (893)
Differences and Relationship Between Rhizosphere Characteristics and Methane Emissions of Double-cropping Rice Variety	XIAO Zhi-xiang, FU Zhi-qiang, XU Hua-qin, <i>et al.</i> (904)
Effect of Long-Term Biochar Application on Soil Respiration in Flue-Cured Tobacco Planting Fields in Henan Province	LI Ya-sen, DING Song-shuang, YIN Quan-yu, <i>et al.</i> (915)
Spatial Variability in Soil Respiration Under Different Land Use Patterns in Maocun Village, Guilin	DING Meng-kai, HU Xiao-nong, CAO Jian-hua, <i>et al.</i> (924)
Spatiotemporal Variability and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in a Industrially Developed City	LI Feng, LIU Si-yuan, LI Yan, <i>et al.</i> (934)
Effects of Bentonite on Chemical Forms and Bioavailability of Heavy Metals in Different Types of Farmland Soils	LIN Hai, JIN Xiao-na, DONG Ying-bo, <i>et al.</i> (945)
Characteristics of Soil Organic Carbon and Mineralization with Different Stands in Jinyun Mountain	CHEN Shi-qi, LÜ Sheng, GAO Ming, <i>et al.</i> (953)
Contribution of Root Biomass to Soil Organic Carbon Under Complex Landforms Conditions	ZHANG Yan-jun, GUO Sheng-li, <i>et al.</i> (961)
Transformation and Distribution of Soil Organic Carbon and the Microbial Characteristics in Response to Different Exogenous Carbon Input Levels in Paddy Soil	WANG Ji-fei, TONG Yao-yao, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (970)
Analysis of Heavy Metal Pollution and Ecological Risk Assessment on Vegetation Leaves in Baoji City	ZHANG Jun-hui, LIN Qing, JIANG Shan, <i>et al.</i> (978)
Effect of Biochar on Available Heavy Metals During Sewage Sludge Composting and Land Application of Compost	ZHOU Ji, YU Ya-wei, JIANG Yue, <i>et al.</i> (987)
Influence of Sludge Retention Time on the Performance and Stability of Mesophilic Anaerobic Co-digestion of Food Waste with Waste Activated Sludge	YUAN Hong-lin, MA Jing, XING Bao-shan, <i>et al.</i> (994)
Performance of Treating Straw and Animal Manure Mixture by an Integrated Process of Thermo-alkali-bi-enzyme Hydrolysis-anaerobic Digestion and Conditions of High Methane Yield	BIAN Ai-qin, YUAN Ye, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (1003)