

二氧化钛/多壁碳纳米管的制备及其对乐果光催化降解的影响

王芳^a, 廖婵娟^{*,a}, 罗琳^a, 易建龙^b, 李凯^a, 刘富安^a

(湖南农业大学 a. 资源环境学院, b. 理学院, 湖南长沙 410128)

摘要:采用溶胶-凝胶法制备了二氧化钛/多壁碳纳米管($\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$)复合材料,其 $m(\text{TiO}_2):m(\text{MWCNTs})=3:4$ 、表面平均孔径为 5.724 nm。选用该复合材料对乐果进行光催化降解试验,探讨不同光源及光照时间、乐果初始浓度、复合材料添加量、温度等对其光催化降解能力的影响。结果表明:乐果在 25 °C、紫外光照 30 min、初始质量浓度为 5 mg/L 和 $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料添加量为 0.25 g/L 条件下的降解率为 80.7%, $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料的最大吸附量为 16.15 mg/g; 在其他条件相同,仅将紫外光改为自然光条件下,乐果的催化降解率为 79.2%,与紫外光下的催化降解率相差不大;而同等条件下, TiO_2 对乐果在紫外光下的催化降解率比 $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ 低 33.1%。因此,可以用自然光代替紫外光用于吸附试验,自然条件下采取该工艺可有效降解环境中乐果污染。

关键词:二氧化钛/多壁碳纳米管; 吸附; 光催化降解; 乐果

中图分类号: S482.33; TQ450

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2015)03-0327-07

Preparation of $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ and evaluation of its influence on the photocatalytic degradation of dimethoate

Wang Fang^a, Liao Chanjuan^{*,a}, Luo Lin^a, Yi Jianlong^b, Li Kai^a, Liu Fuan^a

(Hunan Agricultural University a. College of Resources and Environment,

b. Faculty of Science, Changsha 410128, Hunan Province, China)

Abstract: Titanium dioxide/multi-walled carbon nanotubes ($\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$) was prepared by sol-gel method, with the quality ratio of 3:4 and the surface average pore size of 5.724 nm. This composite materials were then applied in the photocatalytic degradation of dimethoate. A series of affecting factors were studied, including the difference of light sources, the illumination time, the initial concentration of dimethoate, the adding quantity of composite materials, the solution temperature, etc. The results showed that the degradation rate of dimethoate was 80.7% under the conditions of the solution temperature at 25 °C, the illumination time of ultraviolet light for 30 min, the initial mass concentration of 5 mg/L, the composite additive amount of 0.25 g/L and ultraviolet light and the maximum adsorption capacity of $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ is 16.15 mg/g. Under the same conditions, but using natural light instead of ultraviolet light, the catalytic degradation rate was 79.2%, which had

收稿日期: 2015-01-09; 录用日期: 2015-03-06.

作者简介: 王芳, 女, 硕士研究生, E-mail: 1184746694@qq.com; * 廖婵娟, 通信作者(Author for correspondence), 女, 博士, 讲师, 主要从事环境化工与膜分离技术方向的研究, E-mail: cj-liao@qq.com

基金项目: 湖南农业大学引进人才科学基金(12YJ13).

little difference compared with the rate using ultraviolet light. However, under the same conditions, the catalytic degradation of dimethoate using TiO_2 under ultraviolet light is lower than $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ by 33.1%. Therefore, natural light can be used in the adsorption experiments instead of ultraviolet light, and employing this technology under natural conditions can effectively degrade the environment pollution of dimethoate.

Keywords: $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$; adsorption; photocatalytic degradation; dimethoate

乐果是一种广泛使用且具有较强挥发性的有机磷农药,挥发至大气和沉积在土壤中会污染环境,并最终通过食物链的富集作用转移到人体,产生危害。已有研究表明,即使低剂量的摄入也会对人体产生许多慢性不良影响,如致癌、致畸、致突变、使神经系统失调和性畸变等^[1]。因此,研究乐果的降解具有重要意义。

光催化降解是农药在植物表面和环境中的主要降解途径^[2-3]。王秀芹等在研究二氧化钛(TiO_2)对乐果光催化降解的影响中发现,当 TiO_2 质量浓度为 1 000 mg/L 时,乐果的降解率达 72%^[4]。近年来,将 TiO_2 与各种类型的炭材料(如碳纤维、活性炭、碳纳米管、炭黑和石墨烯等)进行复合,提高其光催化活性已成为光催化研究领域的热点之一^[5-9]。碳纳米管具有较大的比表面积和较高的反应活性^[10],可以作为吸附剂去除水或空气中的有机或重金属离子污染物^[11],同时还是一种理想的催化剂载体。

本研究采用溶胶-凝胶法制备了二氧化钛/多壁碳纳米管($\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$)复合材料,对其结构进行了表征,并研究了其对乐果的光催化降解能力,主要探讨了紫外光照时间、不同乐果初始浓度、不同 $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ 添加量、温度和不同光源对乐果降解的影响,以期为治理水中的农药污染,避免其对水环境的破坏提供参考,同时探讨 $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ 的光催化降解性能。

1 材料与方 法

1.1 药品与试剂

98% 乐果(dimethoate)晶体(江西正邦化学试剂有限公司);多壁碳纳米管(10~20 nm, 5~15 μm , 90~120 m^2/g , 深圳市纳米港有限公司);钛酸四丁酯和无水乙醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 仪器

UV-1101 紫外-可见分光光度计(上海天美科学仪器有限公司);DF-101S 磁力加热搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司);101A-1 恒温干燥箱(上海

市崇明实验仪器厂);KQ3200 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);QVF135 紫外高压汞灯(上海飞利浦灯具有限公司);JA2003 万分之一电子分析天平(上海精科有限公司);JSM-6380LV 型扫描电镜(荷兰 FEI 公司);XRD-6000 型 X 射线衍射仪(日本岛津公司);Nova-1000 型表面分析仪(美国康塔公司)。

1.3 二氧化钛/多壁碳纳米管($\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$)的制备及表征

采用溶胶-凝胶法^[7]制备多壁碳纳米管(MWCNTs)负载二氧化钛(TiO_2)复合材料。

1.3.1 多壁碳纳米管的预处理 将 1 g 多壁碳纳米管加入到 100 mL 质量分数为 65%~68% 的浓硝酸中,超声 40 min 后,恒温(25 $^{\circ}\text{C}$)搅拌 30 min,冷却后抽滤,先用蒸馏水洗涤至中性,再用无水乙醇洗涤后烘干,得预处理的多壁碳纳米管(Pre-MWCNTs)干粉,于干燥器内贮存,备用。

1.3.2 $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ 的制备 向 200 mL 烧杯中加入 30 mL $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ 、90 mL 无水乙醇、9 mL 蒸馏水和 5 g Pre-MWCNTs 后密封超声 40 min,得到 A 溶液;向 80 mL 烧杯中依次加入 18 mL 无水乙醇、9 mL 蒸馏水和 15 mL 醋酸,混匀,得到 B 溶液。

首先将 B 溶液缓慢滴加入快速搅拌的 A 溶液中,搅拌 1 h,在室温下老化 24 h。在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 8 h 后研磨成粉末,置于马弗炉中先在 300 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 2 h,再在 450 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 2 h 即得到 $m(\text{TiO}_2):m(\text{MWCNTs})=3:4$ 的 $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料。

1.3.3 $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ 晶体结构的表征 采用 Nova-1000 型表面分析仪测定 $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料的比表面积、表面孔径、孔隙体积分布以及孔隙率。其中比表面积采用该仪器配带的 BET 表面积测定法,通过 BET 等温吸附线^[12]计算得到;通过 X-射线衍射光谱(XRD)对 $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料进行物相分析;在扫描电子显微镜(SEM)下观察 $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料形貌特征并拍照。

1.4 $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ 对乐果的光催化降解

自制光催化反应器:将恒温磁力搅拌器置于暗

室底部,在暗室上端距磁力搅拌器 25 cm 处固定 250 W 紫外高压汞灯作为紫外光源。在试验过程中,每次光照 10 min 后关闭 10 min,以利于散热。

光催化降解试验均在容量为 200 mL 的烧杯中进行,采用恒温磁力搅拌器,转速为 140 r/min。降解后的样品经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后用紫外-可见分光光度计测定波长 210 nm 处乐果吸光度值。

1.4.1 空白对照试验 为了分别考察 $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ 和紫外光对乐果光降解的影响,在 25 $^\circ\text{C}$ 、80 mL 的 2 mg/L 乐果溶液中反应 4 h 条件下,设计两组空白试验:

1) $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料 + 乐果:在无紫外光源照射(置于黑暗环境中)下,添加 0.02 g 的 $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ 。

2) 紫外光 + 乐果:不加 $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$,在紫外光源照射下直接搅拌乐果溶液。

1.4.2 乐果不同初始质量浓度的影响 向一系列盛有 80 mL 不同质量浓度(1、3、5、7 和 9 mg/L)乐果溶液的烧杯中,添加 0.02 g 的 $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$,于 25 $^\circ\text{C}$ 、紫外光照射条件下反应 1 h,每隔 10 min 取样,过滤,测定乐果吸光度值。

1.4.3 $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ 不同添加量的影响 向一系列 80 mL、5 mg/L 的乐果溶液中分别加入不同质量(0.005、0.01、0.02、0.03 和 0.04 g)的 $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料,在 25 $^\circ\text{C}$ 、紫外光照射条件下,反应 30 min 后取样,过滤,测定乐果吸光度值。

1.4.4 不同反应温度的影响 向一系列 80 mL、5 mg/L 的乐果溶液中分别加入 0.02 g 的 $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料,在不同反应温度(20、25、30 和 35 $^\circ\text{C}$)及紫外光照射下反应 1 h,每隔 10 min 取样,过滤,测定乐果吸光度值。

1.4.5 不同光源的影响 于 25 $^\circ\text{C}$ 条件下,称取 0.02 g 的 $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料或 TiO_2 各两份,置于两份盛有 80 mL、5 mg/L 乐果溶液的烧杯中,分别于紫外光和自然光照射下反应 1 h,每隔 10 min 取样,过滤,测定乐果吸光度值。

1.5 数据处理

将紫外-可见分光光度计测得的乐果吸光度值,代入标准曲线方程中计算乐果的质量浓度,根据公式(1)和(2)计算复合材料吸附量。标准曲线和数据分析图的绘制采用 Excel 和 Origin 数据图表处理。

$$\eta/\% = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{c_0 - c_t}{M} \quad (2)$$

式中: η 为农药降解率/%; q 为复合材料吸附量/(mg/g); c_0 为溶液中农药的初始质量浓度/(mg/L); c_t 为吸附后溶液中残余农药的质量浓度/(mg/L); M 为复合材料添加量/(g/L)。

2 结果与讨论

2.1 乐果吸附标准曲线

以蒸馏水为溶剂,分别配制质量浓度为 2、4、6、8 和 10 mg/L 的乐果溶液,以蒸馏水为对照,利用紫外-可见分光光度计测定 210 nm 波长处的吸光度值,分别以吸光度值为横坐标、浓度为纵坐标绘制标准曲线(见图 1),通过测得的吸光度值推导出待测物质的质量浓度。

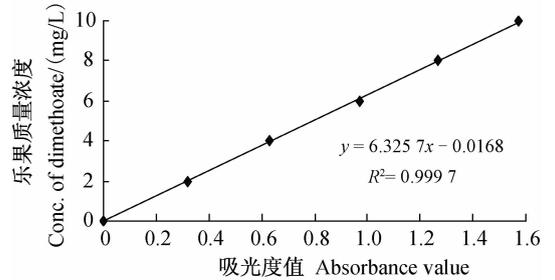
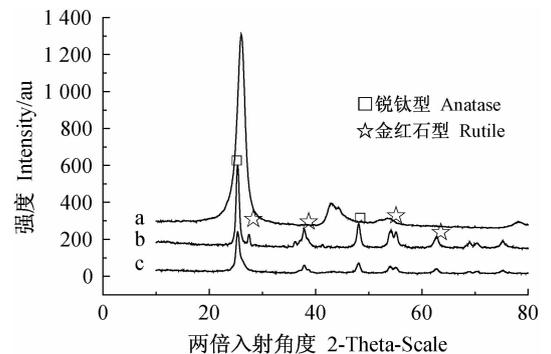


图 1 乐果吸附标准曲线

Fig. 1 The adsorption standard curve of dimethoate

2.2 $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ 晶体结构的表征

2.2.1 物相分析 由 X-射线衍射光谱(XRD)分析结果(图 2b)可知: TiO_2 的峰值主要出现在 25 $^\circ$ 、28 $^\circ$ 、38 $^\circ$ 、48 $^\circ$ 、55 $^\circ$ 和 63 $^\circ$,而 $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料(图 2c)也出现了相同峰值,且对比曲线 a 发现,



a. Pre-MWCNTs; b. TiO_2 ; c. $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ 。

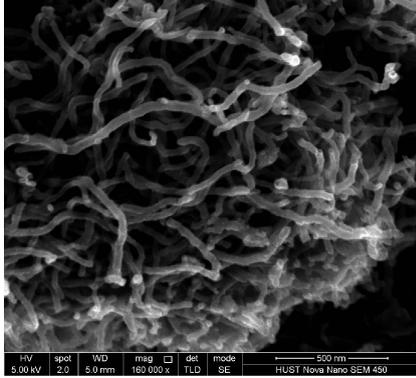
图 2 Pre-MWCNTs、 TiO_2 、 $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ 的 XRD 图

Fig. 2 The XRD figure of the Pre-MWCNTs, TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$

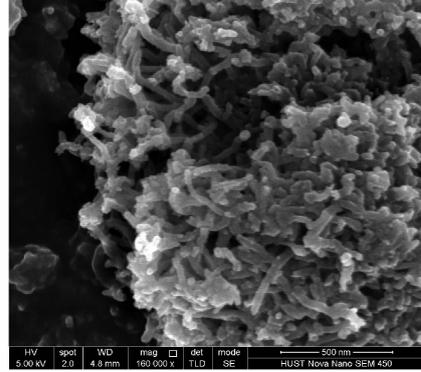
MWCNTs 的衍射峰已经消失,说明 MWCNTs 已成功负载了 TiO₂。TiO₂ 的晶型随温度而变化,在低温条件下以锐钛型为主,高温下则全部转变为金红石型,而锐钛型的 TiO₂ 光催化降解率比金红石型的高^[13]。研究表明,当温度约为 500 °C 时,TiO₂ 会由锐钛型向金红石型转化^[14]。本研究制备的 TiO₂/MWCNTs 是在 450 °C 条件下煅烧得到的,故其晶型

中 TiO₂ 为锐钛与金红石复合型。

2.2.2 SEM 形貌分析 由图 3 可知:负载纳米 TiO₂ 前后的 MWCNTs 管壁表面存在明显差异。负载前可以清晰地看到许多形貌规整、管径均一的长管状结构,并且这些管状结构的管径和分布都比较均匀,而负载后管状结构上有固体负载物,表明 MWCNTs 成功负载了 TiO₂,且比较均匀。



负载TiO₂前的MWCNTs
Pure-MWCNTs



负载TiO₂后的MWCNTs
MWCNTs of titanium

图 3 负载 TiO₂ 前后的 MWCNTs(×160 000)

Fig. 3 MWCNTs before and after being loaded with titanium(×160 000)

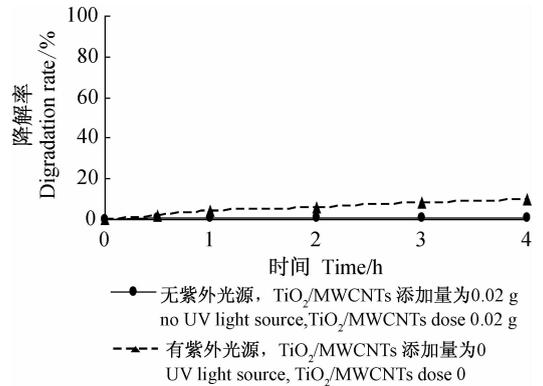
2.2.3 孔径与表面结构分析 TiO₂/MWCNTs 复合光催化剂表面孔径主要分布在 0.6 ~ 10 nm 之间,属中孔结构(2 ~ 50 nm)^[15]。表面分析仪测定结果表明:本研究中 TiO₂/MWCNTs 复合材料的表面平均孔径为 5.724 nm,总孔隙体积为 0.068 0 cm³/g,孔隙率约为 1.69%,属中孔结构。

2.3 空白对照试验

由图 4 可知:在无紫外光照射仅添加 TiO₂/MWCNTs 条件下,乐果降解率基本为零;而在有紫外光照射无 TiO₂/MWCNTs 条件下,乐果的降解率也很低,不超过 10%。可见紫外光及 TiO₂/MWCNTs 单独使用对试验的影响不大,可以忽略不计。

2.4 乐果初始质量浓度的影响

由图 5 可知:随着时间的延长,乐果降解率呈先逐渐增大再趋于平缓的趋势,不同浓度处理均在紫外光照 30 min 时基本达到平衡,降解速率先快后慢。这是因为试验开始时,乐果能很快被吸附到 TiO₂/MWCNTs 外表面及 MWCNTs 与纳米 TiO₂ 之间的空隙内,而当外表面与空隙吸附饱和后,由于 MWCNTs 管腔尺寸小,导致其进入管内腔的速率放慢,因此确定 30 min 为乐果最佳光催化降解时间。由于乐果初始浓度为 5、7 和 9 mg/L 时的降解率差



注:温度 25 °C,转速 140 r/min,乐果溶液质量浓度 2 mg/L,体积 80 mL,吸附时间 4 h。

Note: T = 25 °C, agitation speed 140 r/min, mass concentration of dimethoate 2 mg/L, volume of solution 80 mL, adsorption time 4 h.

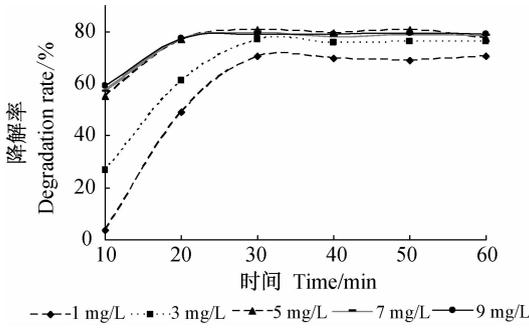
图 4 空白对照试验

Fig. 4 Blank control experiments

别不大,故确定 5 mg/L 为最佳初始浓度,在此条件下乐果降解率为 77.4%。

2.5 TiO₂/MWCNTs 添加量的影响

由图 6 可知:随着 TiO₂/MWCNTs 复合材料添加量的增大,其对乐果的吸附量逐渐降低,从 28.55 降至 7.66 mg/g,但乐果降解率则呈先增大后略微



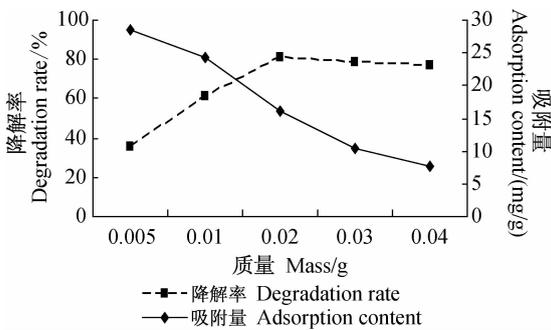
注: 温度 25 °C, 转速 140 r/min, 乐果溶液体积 80 mL, TiO₂/MWCNTs 添加量 0.02 g, 紫外光, 吸附时间 1 h。

Note: *T* = 25 °C, agitation speed 140 r/min, volume of solution 80 mL, TiO₂/MWCNTs dose 0.02 g, UV light, adsorption time 1 h.

图 5 乐果初始质量浓度对其降解率的影响

Fig. 5 The influence of different initial mass concentrations of dimethoate on the degradation rate

降低的趋势。其原因可能是高浓度的纳米 TiO₂ 悬浮颗粒会对光照起散射作用^[6], 从而影响反应体系的吸附效果, 降低光催化降解效率。在 TiO₂/MWCNTs 添加量为 0.02 g (0.25 g/L) 时乐果降解率达到最大值, 为 80.7%, 因此以 0.02 g 作为本研究中 TiO₂/MWCNTs 的最佳添加量。



注: 温度 25 °C, 转速 140 r/min, 乐果溶液质量浓度 5 mg/L, 体积 80 mL, 紫外光, 吸附时间 30 min。

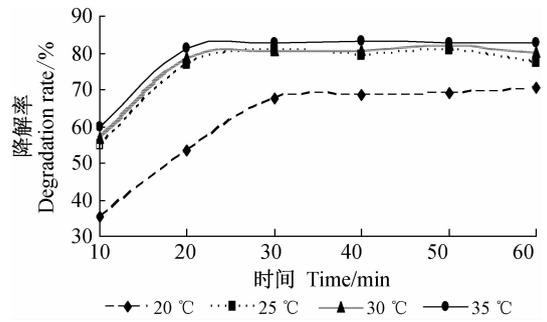
Note: *T* = 25 °C, agitation speed 140 r/min, mass concentration of dimethoate 5 mg/L, volume of solution 80 mL, UV light, adsorption time 30 min.

图 6 TiO₂/MWCNTs 复合材料添加量对乐果降解率的影响

Fig. 6 Effect on the degradation rate of dimethoate with different composite additive quantity proportion

2.6 反应温度的影响

由图 7 可知: TiO₂/MWCNTs 对乐果的光催化降解率随温度的升高而增大, 表明 TiO₂/MWCNTs 对乐果的吸附反应为吸热反应。但温度从 25 °C 升高到 35 °C 时, 乐果降解率仅增加 2% 左右, 结合实



注: 转速 140 r/min, 乐果溶液质量浓度 5 mg/L, 体积 80 mL, TiO₂/MWCNTs 添加量 0.02 g, 紫外光, 吸附时间 1 h。

Note: Agitation speed 140 r/min, mass concentration of dimethoate 5 mg/L, volume of solution 80 mL, TiO₂/MWCNTs dose 0.02 g, UV light, adsorption time 1 h.

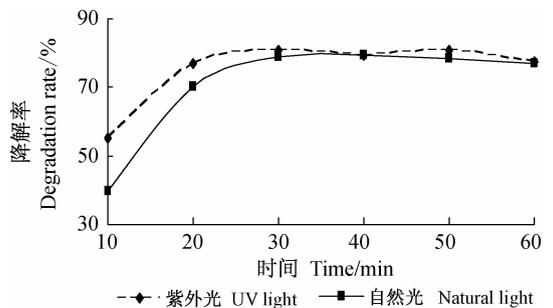
图 7 反应温度对乐果降解率的影响

Fig. 7 Effect on the degradation rate of dimethoate with different solution temperatures

际需要, 确定 TiO₂/MWCNTs 催化乐果光降解的适宜温度为 25 °C。

2.7 不同光源的影响

由图 8 可知: 在不同光源条件下, 随着时间的延长, TiO₂/MWCNTs 对乐果的光催化降解率均呈先升高后趋于平缓的趋势, 且于 30 min 左右达到最大值, 之后继续延长光照时间, 降解率增加不明显, 因此确定 30 min 为最佳光照时间。在此条件下, 紫外光和自然光对乐果的降解率分别为 80.7% 和 79.2%。



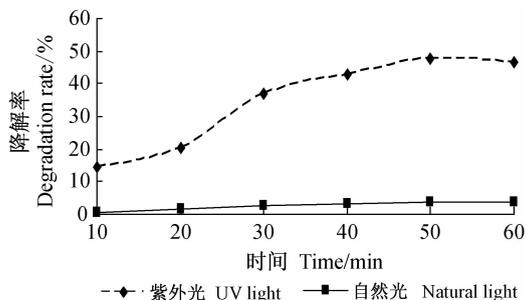
注: 温度 25 °C, 转速 140 r/min, 乐果溶液质量浓度 5 mg/L, 体积 80 mL, TiO₂/MWCNTs 添加量 0.02 g, 吸附时间 1 h。

Note: *T* = 25 °C, agitation speed 140 r/min, mass concentration of dimethoate 5 mg/L, volume of solution 0 mL, TiO₂/MWCNTs dose 0.02 g, adsorption time 1 h.

图 8 不同光源对 TiO₂/MWCNTs 催化下乐果降解率的影响

Fig. 8 Degradation rate of dimethoate under different light sources with TiO₂/MWCNTs

由图 9 可知: 紫外光条件下 TiO₂ 对乐果的光催



注:温度 25 ℃,转速 140 r/min,乐果溶液质量浓度 5 mg/L,体积 80 mL, TiO₂ 添加量 0.02 g, 吸附时间 1 h。

Note: $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, agitation speed 140 r/min, mass concentration of dimethoate 5 mg/L, volume of solution 80 mL, TiO₂ dose 0.02 g, adsorption time 1 h.

图 9 不同光源对 TiO₂ 催化下乐果降解率的影响

Fig. 9 Degradation rate of dimethoate under different light sources with TiO₂

化降解效果明显好于自然光条件。在紫外光条件下,乐果降解率在 30 min 内显著上升,到 50 min 时趋于平缓,达到 47.6%;而在自然光条件下,降解率基本在 5% 以下。

比较图 8 和图 9 可知:TiO₂ 对乐果在紫外光下的催化降解效果显著优于在自然光下,但比 TiO₂/MWCNTs 在紫外光下对乐果的催化降解率低 33.1%,表明 TiO₂/MWCNTs 对乐果的光催化降解效果比 TiO₂ 好。而 TiO₂/MWCNTs 对乐果的降解效果在紫外光照射下与自然光条件下差别不大。这是因为 TiO₂ 仅能吸收紫外光区(波长小于 387 nm)的光,对太阳能的利用效率较低^[17-18];而载体 MWCNTs 的存在可以有效提高复合材料的比表面积,增强其对污染物的吸附能力,从而提高了其对可见光的吸收和利用率,因此 TiO₂/MWCNTs 复合材料表现出较高的可见光催化活性。因而可以用自然光代替紫外光进行 TiO₂/MWCNTs 的光催化降解试验。

3 结论

1) 利用溶胶-凝胶法制得 TiO₂/MWCNTs 复合材料,经 X 射线衍射光谱(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)表征,表明其晶型为锐钛和金红石混合型,具有良好的光催化活性。通过 Nova-1000 型表面分析仪分析和 BET 等温吸附线计算得知,该复合材料属于中孔结构,表面平均孔径为 5.724 nm,总孔隙体积为 0.068 0 cm³/g,孔隙率约为 1.69%。

2) TiO₂/MWCNTs 复合材料对乐果的吸附反应

为吸热反应,在 25 ℃、乐果质量浓度为 5 mg/L、紫外光照射吸附 30 min 条件下,乐果降解率可达 80.7%,与同样条件自然照射下的降解率(79.2%)相近,考虑经济成本,可以用自然光代替紫外光用于 TiO₂/MWCNTs 的光催化降解试验。采取该工艺可以有效降低环境中乐果污染。

参考文献 (Reference):

- [1] 刘维屏. 农药环境化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 1-11.
Liu Weiping. Pesticide Environmental Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 1-11. (in Chinese)
- [2] Mathene R, Khan S U. Photodegradation of metolachlor in water in the presence of soil mineral and organic constituents[J]. *J Agric Food Chem*, 1996, 44(12): 3996-4000.
- [3] 蔡道基. 化学农药对环境安全性评价[J]. *环境化学*, 1991, 10(3): 41-46.
Cai Daoji. Environmental safety assessment of chemical pesticides[J]. *Environmental Chemistry*, 1991, 10(3): 41-46. (in Chinese)
- [4] 王秀芹, 李政一. TiO₂ 对有机磷农药乐果光催化降解的影响[J]. *安全与环境学报*, 2008, 8(3): 82-84.
Wang Xiuqin, Li Zhengyi. The influence of photocatalytic degradation on TiO₂ of organophosphorus pesticide dimethoate[J]. *J Safety Environ*, 2008, 8(3): 82-84. (in Chinese)
- [5] 肖新颜, 杨青山. 掺杂改性 TiO₂/AC 与 TiO₂/ACF 的制备及其对气相甲苯的降解性能[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2010, 38(8): 29-33.
Xiao Xinyan, Yang Qingshan. Preparation of TiO₂/AC and TiO₂/ACF via doping modification and photocatalytic activities of the products for gas phase toluene degradation[J]. *J South China Univ Technol(Nat Sci Ed)*, 2010, 38(8): 29-33. (in Chinese)
- [6] 陈玉娟, 胡中华, 王晓静, 等. 活性炭孔径和比表面积对 TiO₂/AC 光催化性能的影响[J]. *物理化学学报*, 2008, 24(9): 1589-1596.
Chen Yujuan, Hu Zhonghua, Wang Xiaojing, et al. Influence of pore size and surface area of activated carbon on the performance of TiO₂/AC photocatalyst[J]. *J Phys Chem*, 2008, 24(9): 1589-1596. (in Chinese)
- [7] 吴玉程, 刘晓璐, 叶敏, 等. 碳纳米管负载纳米 TiO₂ 复合材料的制备及其性能[J]. *物理化学学报*, 2008, 24(1): 97-102.
Wu Yucheng, Liu Xiaolu, Ye Min, et al. Preparation and properties of carbon nanotube-TiO₂ nanocomposites[J]. *J Phys Chem*, 2008, 24(1): 97-102. (in Chinese)
- [8] 王舜, 王玲, 高潘, 等. 活性炭负载 TiO₂ 催化剂的制备及光电催化性能的研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2013, 42(3): 144-149.
Wang Shun, Wang Ling, Gao Pan, et al. Preparation of TiO₂ deposited on activated carbon and its photoelectrocatalysis activated property[J]. *J China Univ Mining*, 2013, 42(3): 144-149. (in Chinese)

- [9] 刘守新, 陈曦. TiO₂/活性炭负载型光催化剂的溶胶-凝胶法合成及表征[J]. 催化学报, 2008, 29(1): 19 - 24.
Liu Shouxin, Chen Xi. Sol-gel preparation and characterization of activated carbon supported TiO₂ photocatalyst[J]. *Chin J Catalysis*, 2008, 29(1): 19 - 24. (in Chinese)
- [10] Liu Hao, Zhang Hairu, Yang Hongmin. Photocatalytic removal of nitric oxide by multi-walled carbon nanotubes-supported TiO₂ [J]. *Chin J Catalysis*, 2014, 35(1): 66 - 77.
- [11] 刘剑洪, 吴双泉, 何传新, 等. 碳纳米管和碳微米管的结构、性质及其应用[J]. 深圳大学学报(理工版), 2013, 30(1): 1 - 11.
Liu Jianhong, Wu Shuangquan, He Chuanxin, *et al.* Structure, property and application of carbon nanotubes and carbon microtubes[J]. *J Shenzhen Univ(Sci Eng)*, 2013, 30(1): 1 - 11. (in Chinese)
- [12] Myers D. 表面、界面和胶体 - 原理及应用[M]// 吴大诚, 朱谱新译. 北京: 化学工业出版社, 2005: 141 - 147.
Myers D. The Principle and Application of Surface, Interface and Colloid[M]// Wu Dacheng, Zhu Puxin, Trans. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 141 - 147. (in Chinese)
- [13] Vulliet E, Chovelon J M, Guillard C, *et al.* Factors influencing the photocatalytic degradation of sulfonylurea herbicides by TiO₂ aqueous suspension[J]. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2003, 159(1): 71 - 79.
- [14] Beydoun D, Amal R, Low G, *et al.* Role of nanoparticle in photocatalysis[J]. *J Nanopart Res*, 1999, 1(4): 439 - 458.
- [15] 杨一青. 催化裂化催化剂孔结构表征及其对反应性能影响的研究进展[J]. 炼油与化工, 2010, 21(6): 1 - 4.
Yang Yiqing. Research progress of FCC catalytic cracking catalyst pore structure character and its effect on reaction performance[J]. *Refin Chem Ind*, 2010, 21(6): 1 - 4. (in Chinese)
- [16] 张伟. 多壁碳纳米管负载 TiO₂ 对氯苯的吸附与光降解作用研究[D]. 长沙: 湖南大学土木工程学院, 2010: 11.
Zhang Wei. Study on adsorption and photocatalytic degradation of chlorobenzenes with TiO₂ coated on multi-walled carbon nanotubes[D]. Changsha: Institute of Civil Engineering of Hunan University, 2010: 11. (in Chinese)
- [17] 丛野, 肖玲, 陈锋, 等. 氮掺杂改性二氧化钛光催化剂的研究进展[J]. 感光科学与光化学, 2007, 25(3): 147 - 153.
Cong Ye, Xiao Ling, Chen Feng, *et al.* Research progress of photocatalytic performance of TiO₂ photocatalysts modified by nitrogen-doping[J]. *Photogr Sci Photochem*, 2007, 25(3): 147 - 155. (in Chinese)
- [18] 石建稳, 陈少华, 王淑梅, 等. 纳米二氧化钛光催化剂共掺杂的协同效应[J]. 化工进展, 2009, 28(2): 251 - 258.
Shi Jianwen, Chen Shaohua, Wang Shumei, *et al.* Synergy of codoped nanometer titania photocatalyst[J]. *Chem Ind Eng Progr*, 2009, 28(2): 251 - 258. (in Chinese)

(责任编辑: 曲来娥)

《农药手册》(The Pesticide Manual) 推出在线网络版 (Online Pesticide Manual)

《农药手册》网络版涵盖了第 16 版印刷本的所有内容, 而且实时更新, 内容更加丰富, 涉及 10400 余个产品名称, 3100 个停用产品名称和 710 个增补词条, 与印刷版相比, 检索更加便捷高效。

Product content:

- Chemical structure, field of use and class
- Nomenclature, including common, IUPAC and Chemical Abstract names, CAS RN, EC number and development code
- Physical chemistry
- Patent, history and manufacture
- Mode of action, biochemistry, uses, formulation type, selected products and mixtures
- Information on toxicological reviews and status under EU Regulations 1107/2009
- Mammalian toxicology profiles
- Ecotoxicology data covering birds, fish and bees
- Environmental fate information for animals, plants, soil and the environment

Users can

- Carry out powerful, multiple searches combining physicochemical parameters: Henry, KoW, melting point, molecular weight, pKa, solubility in water, vapour pressure, plus class and field use
- Combine multiple searches with full - text searches
- Search indexes of names, CAS reg numbers, molecular formulae, codes, resistance classes, fields of use, companies, target species and formulation types
- Export search results in specified formats for use in spreadsheets
- Save searches
- Customise information for download and print
- Export chemical structure graphics for use in presentations
- Benefit from direct links to many related data sources

(杨新玲 提供)