

ZnO 纳米粒子光催化降解失效农药草甘膦的研究

赵硕伟

(镇江市环境科学研究所, 江苏 镇江 212001)

摘要:采用 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 CF_3COONa 为原料制备 ZnO 纳米材料,运用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)和紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)测定等技术对其进行表征。ZnO 纳米粒子在波长为 200~400 nm 的紫外光范围内具有强吸收,以高压汞灯为光源,利用 ZnO 纳米催化剂对失效农药草甘膦(FGP)进行光降解实验。研究表明,在经 900 °C 煅烧的 ZnO 纳米粒子浓度为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, FGP 试液初始 pH=2.2 的条件下,光催化降解 90 min 后 FGP 去除率达 91.8%;光催化体系中,引入 Fe^{3+} 有利于提升 ZnO 纳米粒子催化活性。光谱分析显示,经 ZnO 纳米粒子光催化,失效农药草甘膦基本降解。

关键词:有机磷除草剂; ZnO 纳米粒子; 光催化降解; 失效农药草甘膦

中图分类号: X592 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2012)01-0054-06

Study on the Photocatalytic Degradation of Failure Glyphosate Pesticide by ZnO Nanoparticle

ZHAO Shuo-wei

(Zhenjiang Institute of Environmental Science, Zhenjiang 212001, China)

Abstract: The glyphosate is a destructive organophosphorous herbicide which is hazardous to the crops at certain level. Moreover, the large amount of failure glyphosate pesticides (FGP) has a substantial threat to both the plants and the environment. The treatment of FGP has been attracted much attention. ZnO nanomaterials (photocatalysts) were prepared with $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and CF_3COONa and then were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and UV-vis diffuse reflection spectroscopy (UV-vis DRS). The XRD observation suggested that as the calcining temperature increased, the high crystallinity of ZnO nanoparticles was obtained. SEM analysis found that the morphology of ZnO photocatalyst greatly depended on the calcining temperature. The DRS analysis of ZnO nanoparticles showed that strong absorption was appeared between the 200~400 nm wavelength. The photodegradation experiments on FGP were conducted by high pressure Hg lamp as light source and ZnO as nano-catalyst. The results indicated that 91.8% FGP in the testing solution could be removed under UV light irradiation for 90 min when the initial pH in FGP testing solution was 2.2, and the concentration of ZnO nanoparticles (calcined at 900 °C) was $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. It was found that introduction of Fe^{3+} was helpful to enhance the catalytic activity of ZnO nanoparticles in the photocatalytic system. The spectral analysis indicated that FGP had been almost degraded by the photocatalysis of ZnO nanoparticles.

Keywords: organophosphorous herbicide; ZnO nanoparticle; photocatalytic degradation; failure glyphosate pesticide

草甘膦[Glyphosate, N-(膦酰基甲基)甘氨酸]是目前世界上产量最大的有机磷除草剂品种。我国大部分草甘膦生产是以甘氨酸、多聚甲醛、亚磷酸二甲酯为原料,通过缩合、水解、结晶、过滤制成含量为 95% 的草甘膦产品^[1]。

草甘膦为内吸传导型慢性广谱除草剂,通过茎叶

吸收后传导到植物各部位,主要抑制植物体内烯醇丙酮基莽草素磷酸合成酶,从而抑制莽草素向苯丙氨酸、酪氨酸及色氨酸转化,干扰蛋白质合成导致植物死亡。可防除单子叶和双子叶、一年生和多年生、草本和灌木等 40 多科的植物。草甘膦为灭生性农药,作物受污染导致药害,失效草甘膦的大量存在对作物和环境构成威胁。失效草甘膦的处置与资源化利用已成为固体废物管理和环境保护工作的重要问题。

研究发现, TiO_2 、ZnO 和 Fe_2O_3 等金属氧化物纳米半导体材料在有机污染物光催化降解领域显示出特

收稿日期: 2011-06-30

基金项目: 江苏省环境保护科研基金(201035)

作者简介: 赵硕伟(1960—),男,江苏镇江人,学士,高级工程师,主要从事农业环境科学研究。E-mail: zhaosw68@yahoo.com.cn

殊优势^[2-4]。禁带宽度为 3.2 eV 的 ZnO 纳米催化剂在水处理和失效农药降解等方面具有重要的应用^[5-9]。不同制备方法制成的 ZnO 纳米材料形貌各异,光催化活性也存在较大差异^[10-11]。因此,优选制备方法可提升 ZnO 纳米材料光催化降解有机污染物的性能。本文采用水热法以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 CF_3COONa 为反应物制备 ZnO 纳米光催化剂,利用 XRD、SEM 和 UV-Vis DRS 等技术表征和研究其结构和性能;在紫外光照射下,进行 ZnO 纳米催化剂光催化降解失效农药草甘膦(FGP)的实验研究,探讨光催化降解 FGP 过程的主要影响因素,为纳米材料光催化降解失效农药草甘膦提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

失效草甘膦(FGP)样品于 2011 年 1 月取自江苏省某固体废物处置公司内未拆封的草甘膦产品。产品质量控制指标:草甘膦质量分数 $\geq 95\%$,甲醛质量分数 $\leq 0.8\%$,NaOH 不溶物质量分数 $\leq 0.2\%$ 。随机抽样的三批次 FGP 样品生产日期:2007 年 2 月,2006 年 11 月,2006 年 7 月;有效期为 2 年。为减少采样误差,每袋 FGP 分层采集样品 3 个,混合后分别密封于聚乙烯袋中,置实验室 4℃保存。根据有关研究报告,三批次样品分别经研磨混匀后,加入二次蒸馏水,配制成浓度为 $110 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FGP 试液^[12]。

1.2 仪器与试剂

ZnO 光催化剂 X-射线衍射分析采用 D/max2500PC 型 X 射线衍射仪,Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线,射线管电压 40 kV,电流 40 mA;形貌特征分析采用 JEOL JSM-7001F 型扫描电镜;紫外-可见漫反射光谱测定(UV-Vis DRS)采用 Shimadzu UV-2450 型 UV-VIS 分光光谱仪。FGP 组分测试采用 FTIR 红外光谱仪(Nicolet Nexus 470),采用 KBr 压片;主要试剂有 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A.R)和 CF_3COONa (A.R)。

1.3 ZnO 光催化剂制备方法

将 0.8924 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.8162 g CF_3COONa 分别加入含有 10 mL 二次蒸馏水的烧杯中,搅拌使其溶解;然后将硝酸锌溶液缓慢滴加 CF_3COONa 溶液中,搅拌均匀,将混合液倒入 25 mL 反应釜中,180℃水热反应 24 h。取出反应釜冷却、洗涤、烘干,置于马弗炉中高温(300~1100℃)煅烧。

1.4 FGP 光催化降解与测定方法

准确称取适量 ZnO 光催化剂,放入 Pyrex 反应瓶

中,加入 100 mL FGP 试液,ZnO 光催化剂样品份数及其浓度满足下列各项研究所需要求,移至光化学反应器中,在暗反应条件下,磁力搅拌 30 min,使固液界面达到吸附平衡(此时测得的吸光度值为起始值)。温度控制在 30℃,并设定空气流量。然后开启 125 W×2 汞灯($254 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$)作光源,每隔 10 min 取样(约 5 mL)、离心分离后取其上清液,装入比色皿,紫外可见分光光度计测定 FGP 溶液最大吸收波长 244 nm 处吸光度值。每个样品平行测定 3 次,取平均值进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 ZnO 光催化剂表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 为不同温度(300℃、500℃、700℃、900℃、1100℃)煅烧条件下得到的 ZnO XRD 谱图。图中显示,在不同煅烧温度下,ZnO 衍射样品特征峰(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)的位置基本一致,并与六方纤锌矿结构 ZnO JCPDS 标准卡片(PDF#36-1451)相对应。随着温度升高,ZnO 各晶面衍射峰逐渐变窄,衍射强度逐渐增强,说明随着煅烧温度升高,ZnO 结晶度增大,其半峰宽减小,晶粒的平均尺寸也逐渐增大,微晶晶化逐渐完全。

2.1.2 SEM 分析

不同温度(300℃、500℃、900℃)煅烧后制成的 ZnO 光催化剂 SEM 见图 2。经过不同温度煅烧后,ZnO 形貌变化明显。图 2A 显示, $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 前驱体呈片状,经过 300℃煅烧后变为针状,长度在 100~300 nm 之间(图 2B)。经过 500℃煅烧后,所得样品为纳米粒子,粒径在 100~200 nm(图 2C)。超过 900℃煅烧后,样品颗粒尺寸变大,并出现团聚现象,尺寸不均

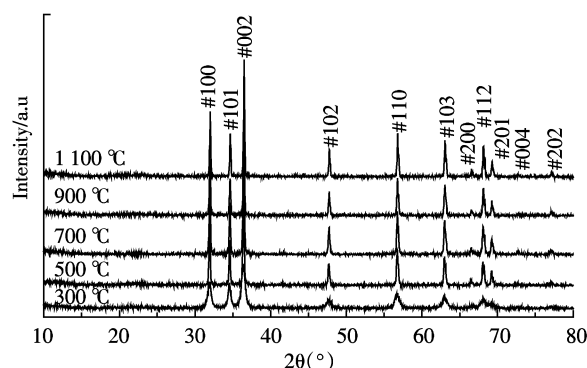
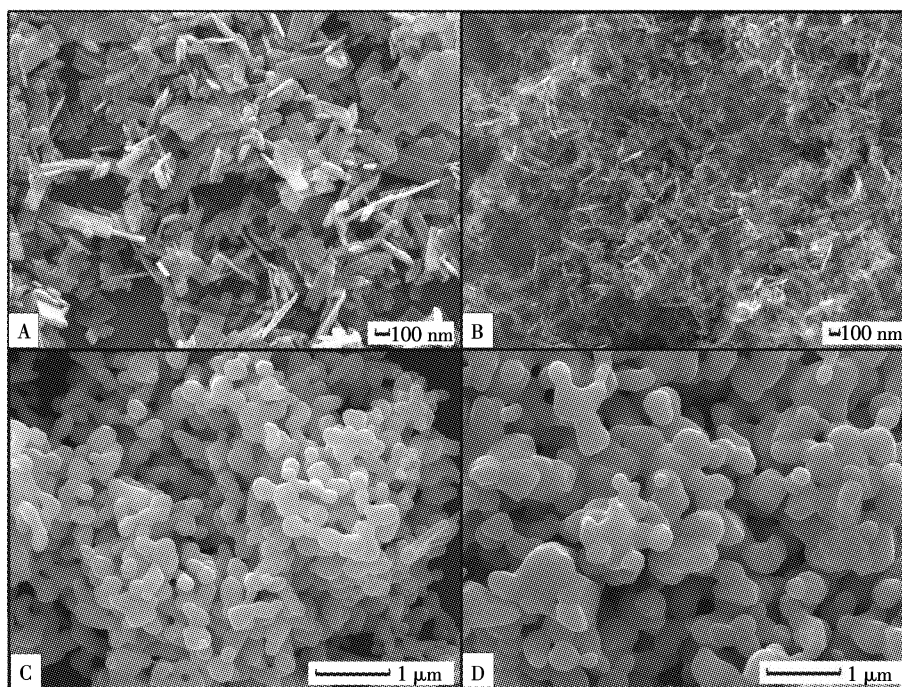


图1 不同温度煅烧后的 ZnO XRD 图谱

Figure 1 XRD pattern of the calcined ZnO calcined at different temperature



(A) $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$; (B) 300 °C 煅烧 ZnO; (C) 500 °C 煅烧 ZnO; (D) 900 °C 煅烧 ZnO
(A) $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$; (B) ZnO (300 °C calcined); (C) ZnO (500 °C calcined); (D) ZnO (900 °C calcined)

图 2 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 前驱体和经煅烧 ZnO 的 SEM 图谱

Figure 2 SEM image of $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ precursor and the calcined ZnO calcined at different temperature

匀(图 2D)。

2.1.3 DRS 分析

图 3 为 ZnO 纳米粒子紫外-可见光吸收谱,测试波长范围为 200~700 nm。除 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 前驱体以外,其他样品在 200~400 nm 均有较强吸收,且随着煅烧温度 (300 °C、500 °C、700 °C、900 °C、1 100 °C) 提高,紫外光波段吸收能力逐渐降低,说明样品的吸光强度及光吸收阈值与产物形貌及尺寸密切关联。由图

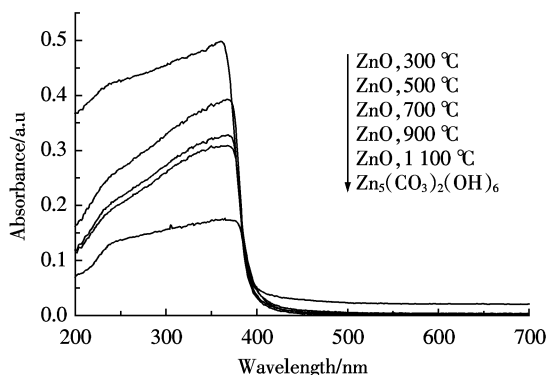


图 3 不同温度煅烧的 ZnO DRS 图谱

Figure 3 DRS spectra pattern of the calcined ZnO calcined at different temperature

3 可见,样品吸收带低于 400 nm,表明 ZnO 样品吸收紫外光能力较强。在可见光区几乎没有吸收,这可能是由于 ZnO 纳米粒子间隙能带(3.2 eV)较大的原因。根据对紫外光的吸收特性,可利用 ZnO 纳米粒子作为光催化剂在紫外灯下对有机污染物进行降解处理。

2.2 ZnO 煅烧温度对 FGP 降解率的影响

采用经 300 °C、500 °C、700 °C、900 °C、1 100 °C 煅烧的 ZnO 纳米粒子催化,考察 ZnO 纳米催化剂不同煅烧温度对 FGP 降解的变化情况,结果如图 4 所示。煅烧温度不同,FGP 光催化降解率也不同,煅烧温度对 ZnO 纳米催化剂的光催化活性影响显著。结果表明,当 ZnO 煅烧温度从 300 °C~900 °C 逐步增加时,光催化剂活性呈增加趋势。300 °C、500 °C、700 °C 时,催化 90 min 后,FGP 降解率分别为 76.5%、80.3%、85.8%;900 °C 时,催化活性最高,FGP 降解率达 91.8%;1 100 °C 时,FGP 降解率只有 71.5%。DRS 分析表明,300 °C 热处理温度条件下,ZnO 光催化剂对紫外光区吸收最强,但其光催化活性较低,说明光吸收能力的变化对光催化活性的提高贡献较小。当煅烧温度超过 900 °C,ZnO 纳米粒子不断变大,同时发生团聚现象,导致光催化活性降低。因此,ZnO 催化剂最佳煅烧温度为

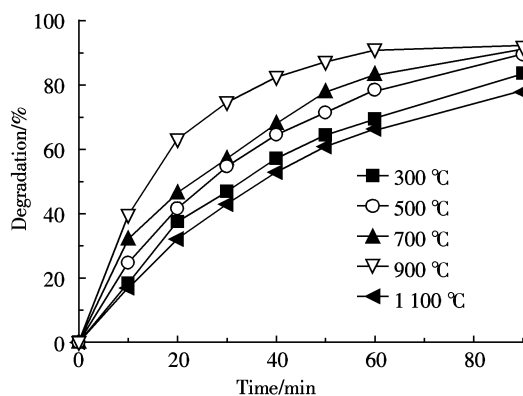


图4 ZnO 煅烧温度对 FGP 降解率的影响

Figure 4 Effect of calcining temperature of ZnO on the degradation efficiency of FGP

900 °C。研究发现,结晶度对提高光催化活性影响较大^[13]。一般认为,具有高结晶度的材料有利于电子和空穴的分离,有助于提高光反应效率。催化剂活性高低与催化剂表面吸收光量子的数量及范围有关。

2.3 催化剂浓度对 FGP 降解率的影响

采用经 900 °C 煅烧、浓度分别为 0.25、0.5、1 g·L⁻¹ ZnO 纳米粒子催化,考察不同催化剂浓度对 FGP 光降解的影响。由图 5 可见,当 ZnO 催化剂浓度为 0.5 g·L⁻¹ 时,FGP 降解速率很快,在 90 min 时基本被降解完全。当 ZnO 催化剂浓度为 0.25 g·L⁻¹ 时,90 min 后 FGP 降解率达到 88.2%,而 ZnO 催化剂浓度为 1 g·L⁻¹ 时,90 min 之后 FGP 仅降解了 83.6%。这是因为随 ZnO 催化剂浓度增加,有效光子被催化剂转化的化学能增加,进而加速了 FGP 的降解速率。但是,当催化剂浓度过大时,反应会在光子转化化学能机会增加的同时造成严重的光散射,从而降低光催化氧化反应速率,使 FGP 的降解速率降低。本实验设定 ZnO 催化剂

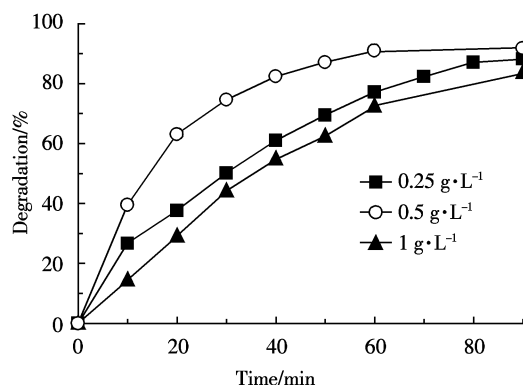


图5 ZnO 催化剂浓度对 FGP 降解率的影响

Figure 5 Effect of concentration of ZnO on the degradation efficiency of FGP

最佳浓度为 0.5 g·L⁻¹。

2.4 溶液初始 pH 对 FGP 降解率的影响

采用经 900 °C 煅烧、浓度为 0.5 g·L⁻¹ 的 ZnO 纳米粒子催化,用 NaOH 和盐酸溶液调节溶液的初始 pH,分别在 pH 为 5.1、2.2、9.2、7.4 的条件下,考察 pH 条件对 FGP 光降解的影响,结果如图 6 所示。当 pH=2.2 时,FGP 光催化降解率为 91.8%,当 pH=9.2 时,FGP 光催化降解率为 90.6%,而当 pH=7.4 时,FGP 光催化降解率仅为 66.8%。有报道指出,在酸性和碱性条件下,均有利于 OH· 和 O₂· 自由基的生成^[14],从而有助于提升光催化降解率。本实验设定最佳 pH=2.2。

2.5 Fe³⁺ 浓度对 FGP 降解率的影响

文献报道指出,Fe³⁺ 在光催化体系不仅能够作为电子的捕获体,同时能够发生类 Fenton 反应,从而促进光反应进行^[14-15]。因此,Fe³⁺ 的引入可能有效提升本体系的光催化性能。故采用经 900 °C 煅烧、浓度为 0.5 g·L⁻¹ 的 ZnO 纳米粒子催化,FGP 初始 pH=2.2 的条件下,Fe³⁺ 浓度控制在 1×10⁻³ mol·L⁻¹~4×10⁻³ mol·L⁻¹ 范围,考察不同 Fe³⁺ 浓度对 FGP 降解率的影响,结果如图 7 所示。由图可见,加入少量的 Fe³⁺ 能够迅速提高光催化降解率。当 Fe³⁺ 浓度为 2×10⁻³ mol·L⁻¹,FGP 光催化降解率为 91.8%; 在 30 min 内不加 Fe³⁺,FGP 光催化降解率为 74.2%。当 Fe³⁺ 浓度超过 2×10⁻³ mol·L⁻¹ 时,ZnO 粒子光催化活性明显下降。加入少量 Fe³⁺,促进 Fe³⁺+H₂O→Fe(OH)²⁺+H⁺ 反应进行,有助于生成 H⁺。另一方面,吸附于 ZnO 粒子表面的 Fe³⁺ 很容易被捕获的电子还原,即 Fe³⁺+e⁻→Fe²⁺。因此,由 ZnO 光激发产生的电子和空穴的复合几率减少,从而有利于 ZnO 表面 OH· 和 O₂· 自由基的生成。同时,反应体系中存在如下反应: Fe²⁺+H₂O₂+H⁺→Fe³⁺+OH+H₂O 和

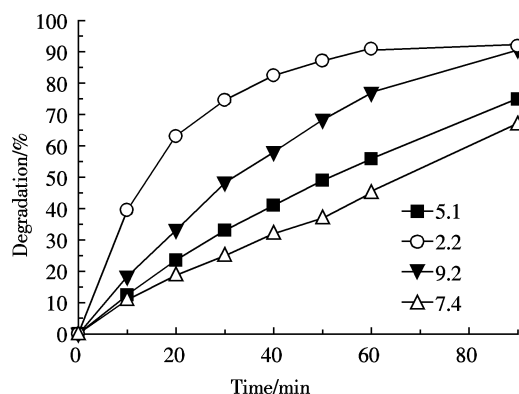


图6 溶液初始 pH 对 FGP 降解率的影响

Figure 6 Effect of initial pH in solution on the degradation efficiency of FGP

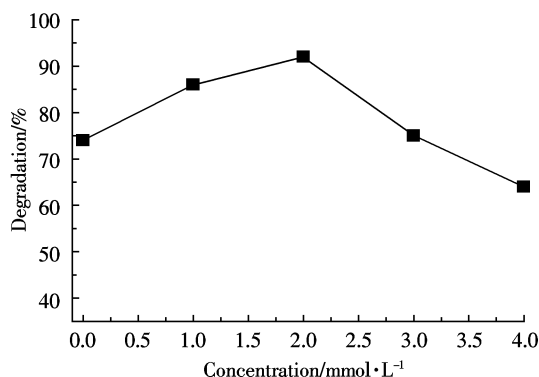
图 7 Fe^{3+} 浓度对 FGP 降解率的影响

Figure 7 Effect of concentration of Fe^{3+} in solution on the degradation efficiency of FGP

$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$, 有利于 $\text{OH}\cdot$ 和 $\text{O}_2\cdot$ 自由基的生成。但是, 当 Fe^{3+} 浓度过高时, 可能生成 $\text{Fe}(\text{OH})^+$, 从而影响光的吸收^[15]。

2.6 FGP 降解前后样品光谱分析

采用经 900°C 煅烧、浓度为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 ZnO 纳米粒子催化, 用 NaOH 和盐酸调节 FGP 试液初始 $\text{pH}=2.2$, 在降解前与降解时间为 10、20、40 min 和 50 min 时, 考察 FGP 降解过程紫外光谱变化情况; 在降解前与降解时间为 30、90 min 时, 考察 FGP 降解过程红外光谱变化情况。

FGP 降解过程紫外光谱变化情况如图 8 所示, 随降解进程时间增加(10、20、40 min 和 50 min), FGP 紫外吸光度不断减小, 降解时间继续延长, FGP 紫外吸收峰最终消失。

FGP 试液光催化降解前后红外光谱的变化情况见图 9。FGP 试液降解前红外光谱图如该图 9 中 a 所示: 波数 3435 cm^{-1} 处宽强吸收带表明 FGP 中含有较多羟基, 波数 1136 cm^{-1} 处为 C-O 伸缩振动吸收带,

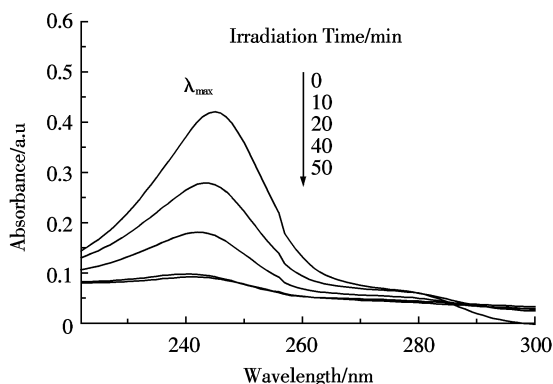


图 8 FGP 降解过程中紫外吸收光谱变化

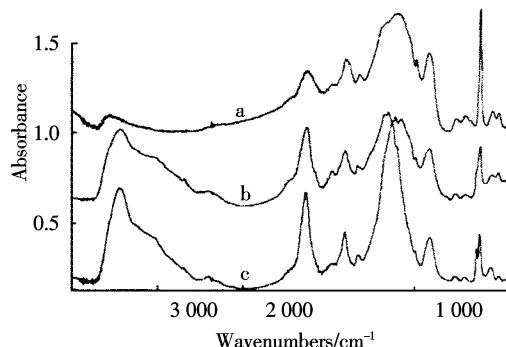
Figure 8 UV spectra change in the course of degradation of FGP

说明 FGP 中存在醇类或酚类物质; 波数 913 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 面外弯曲振动吸收带, 说明存在烯烃类化合物; 波数 1636 cm^{-1} 处为 N-H 面内弯曲振动吸收, 说明存在仲胺类化合物; 波数 1158 cm^{-1} 处的 P=O 键吸收峰表明可能含有磷酸盐; 波数 618 cm^{-1} 处为 C-Cl 伸缩振动峰, 说明 FGP 样品中存在卤代烃。

随光催化降解时间进程延长 ($30 \text{ min} \rightarrow 90 \text{ min}$), FGP 试液中除 1158 cm^{-1} 处 P=O 键吸收峰外, 其他物质的吸收峰逐渐减弱。由图 9 中 c 可见, 降解时间延至 90 min, 3435 cm^{-1} 处宽强吸收峰基本消失; 1136 cm^{-1} 处 C-O 伸缩振动吸收强峰变成了宽吸收; 913 cm^{-1} 处的 $-\text{CH}_2-$ 面外弯曲振动吸收峰强度基本保持不变; 1636 cm^{-1} 处强吸收峰强度逐渐减弱。表明 FGP 中大多数物质基本得到分解。值得注意的是, 1158 cm^{-1} 处 P=O 键吸收峰基本未变, 磷酸盐依然存在于溶液中。经测定, 降解后的 FGP 溶液总磷指标较高。

3 结论

采用水热法以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 CF_3COONa 为原料制备 ZnO 纳米催化剂。考察催化剂的结构特性及其催化活性, 不同温度煅烧前驱体制成不同形貌的 ZnO 粉体; 900°C 温度煅烧, ZnO 结晶度较好。在紫外光照射下, ZnO 纳米催化剂光催化降解失效草甘膦 (FGP) 的实验研究表明, 在经 900°C 煅烧的 ZnO 纳米催化剂浓度为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, FGP 初始 $\text{pH}=2.2$ 的条件下, 失效除草剂草甘膦 (FGP) 降解 90 min 后效果最佳, 降解率达 91.8%; 光谱分析显示, 经 ZnO 粒子光催化降解, 失效草甘膦中除磷酸盐外, 大多数组分基本分解。降解后的 FGP 溶液作为工业废水处理含磷添加剂有待进一步研究。



a 降解前; b 降解 30 min; c 降解 90 min
a before degradation; b degraded for 30 min; c degraded for 90 min

图 9 FGP 降解过程红外光谱变化

Figure 9 IR spectra change in the course of degradation of FGP

参考文献:

- [1] 张小宏, 张海滨, 范新华, 等. 草甘膦母液处理技术进展[J]. 精细化工中间体, 2010, 40(6): 8-15.
ZHANG Xiao-hong, ZHANG Hai-bin, FAN Xin-hua, et al. Treatment for the glyphosate mother liquid[J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2010, 40(6): 8-15.
- [2] Chen X, Shen S, Guo L, et al. Se, miconductor-based photocatalytic hydrogen generation[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(11): 6503-6570.
- [3] Mrowetz M, Selli E. Photocatalytic degradation of formic and benzoic acids and hydrogen peroxide evolution in TiO_2 and ZnO water suspensions[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 2006, 180: 15-22.
- [4] Gouvea C A K, Wypych F, Moraes S G, et al. Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2000, 40(4): 433-440.
- [5] Lin H M, Tzeng S J, Hsiao P J, et al. Electrode effects on gas sensing properties of nanocrystalline zinc oxide[J]. *Nanostructured Materials*, 1998, 10(3): 465-477.
- [6] Xu F, Zhang P, Navrotsky A, et al. Hierarchically assembled porous ZnO nanoparticles: Synthesis, surface energy, and photocatalytic activity[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(23): 5680-5686.
- [7] Hariharan C. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited[J]. *Applied Catalysis A*, 2006, 304: 55-61.
- [8] Zhang Z, Shao C, Li X, et al. Electrospun nanofibers of ZnO-SnO₂ heterojunction with high photocatalytic activity [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(17): 7920-7925.
- [9] 秦超, 杨绍贵, 孙成, 等. 苯噻草胺光催化和直接光解影响因素和降解途径研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(4): 806-811.
QIN Chao, YANG Shao-gui, SUN Cheng, et al. Photocatalytic and direct photolytic degradation of mefenacet: Investigation of environmental influencing factors and degradation pathway[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(4): 806-811.
- [10] Zheng M J, Zhang L D, Li G H, et al. Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique[J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 363(1-2): 123-128.
- [11] Wu R, Xie C Mater. Formation of tetrapod ZnO nanowhiskers and its optical properties[J]. *Materials Research Bulletin*, 2004, 39(4-5): 637-645.
- [12] 王琰, 崔建宇, 胡林, 等. 悬浮态 TiO_2 静止光催化降解有机磷农药[J]. 中国农业大学学报, 2008, 13(2): 73-77.
WANG Yan, CUI Jian-yu, HU Lin, et al. Photocatalytic degradation of organophosphorous pesticides over aqueous TiO_2 suspensions[J]. *Journal of China Agricultural University*, 2008, 13(2): 73-77.
- [13] Zheng Y, Chen C, Zhan Y, et al. Luminescence and photocatalytic activity of ZnO nanocrystals: Correlation between structure and property [J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46: 6675-6682.
- [14] Manassero A, Passalia C, Negro A C, et al. Gly-phosphate degradation in water employing the H_2O_2 /UVC process[J]. *Water Research*, 2010, 44(13): 3875-3882.
- [15] Chen S, Liu Y. Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO_2 photocatalyst[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(5): 1010-1017.