

双金属二氧化钛复合材料的制备及其在水处理中的应用

海子彬, 匡武 (安徽省环境科学研究院, 安徽合肥 230071)

摘要 [目的]制备双金属纳米颗粒二氧化钛复合材料,提升二氧化钛光催化效率,并研究其作用机理。[方法]采用辐射合成法制备金铜双金属纳米颗粒胶体溶液,使其沉积到二氧化钛表面形成 Au-Cu-TiO₂ 光催化复合材料,使用 TEM、UV-Vis、DSR 等手段对其进行表征,分别在紫外光和可见光下降解目标污染物罗丹明 B 和苯酚测试合成材料的光催化性质。[结果]Au/Cu 摩尔比 1:3 时,二氧化钛负载的双金属纳米颗粒最小,为 3.8 nm,并具有最高的光催化效率。P25 负载的 Au-Cu 合金纳米颗粒捕捉电子的效率很高,使紫外光下 P25 光催化活性提高。Au-Cu 双金属纳米颗粒修饰的 P25 比 Au 纳米颗粒修饰的 P25 的催化活性高。[结论]Au-Cu 双金属比 Au 纳米颗粒具有更高的光激发电子捕获能力,因此可提高 TiO₂ 的光催化效率。

关键词 金铜双金属;二氧化钛;光催化;水处理

中图分类号 S181.3;X52 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)28-0068-05

Preparation of Bimetallic Titanium Dioxide Composite and its Application in Water Treatment

HAI Zi-bin, KUANG Wu (Anhui Academy of Environmental Science Research, Hefei, Anhui 230071)

Abstract [Objective] To prepare the bimetallic Au-Cu nanoparticle modified TiO₂, and to enhance photocatalytic activity of TiO₂. [Method] Radiolysis was used to synthesize Au-Cu NPs colloid, which were deposited on the surface of TiO₂. The prepared Au-Cu-TiO₂ composite was characterized by TEM, UV-Vis, DSR, the photocatalytic performance of which was evaluated by degrading the target pollutants rhodamine B and phenol under UV or visible light. [Result] The TiO₂ loading NPs had the smallest mean size of 3.8 nm when the ratio of Au/Cu was 1:3, and the composite had the highest activity. [Conclusion] The bimetallic Au-Cu NPs had higher efficiency than that of Au in photo induced electron trapping, causing the enhancement of photocatalytic activity of TiO₂.

Key words Gold-copper; Bimetallic; Photocatalysis; Water treatment

目前农业面源污染成为制约我国农业可持续发展的一大障碍,长期大量不合理使用化肥、农药、除草剂等化学物质给农村水生态环境造成不利影响。其中,含有苯环的有机物在自然环境中降解缓慢^[1]。光催化高级氧化作为一种新型的技术手段用于处理该类水污染物潜力巨大。二氧化钛(TiO₂)光催化活性、抗光腐蚀性强,具有无毒性和环保性,是一种理想的光催化材料。提高 TiO₂ 光催化效率主要是抑制受激发电子和空穴的复合。因此,通过贵金属的表面修饰,Pt、Pd、Ir、Au 和 Ag、TiO₂ 体系的光催化活性(特别是锐钛矿)有明显的提高^[2]。近年来,Au 的双金属纳米颗粒研究日益受到关注。Doherty 等^[3]研究表明,Au-Cu 双金属纳米颗粒在 CO 氧化和 PROX(选择氧化)反应中比单金属 Au 催化剂 R 表现出更高的催化活性。Hugon 等^[4]研究发现,TiO₂ 上负载 Au-Cu 双金属纳米颗粒比负载单金属 Au 或 Cu 在催化 N₂O 环氧化丙烯反应中有更好的活性和选择性。辐照合成法是一种特点鲜明的方法。1962 年 Fujita 首次将辐照技术应用于水溶液中合成无机和金属纳米颗粒,利用 γ 射线辐照氯金酸水溶液得到了 Au 纳米粒子溶胶。笔者利用辐射合成法制备 Au-Cu 双金属纳米颗粒修饰 TiO₂,对含苯环有机物的废水进行光催化降解试验,研究不同 Au/Cu 摩尔比对复合材料光催化性质的影响,旨在为寻求高效、环保、经济、无二次污染的水处理技术提供科学依据。

基金项目 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2015ZX07204-007);安徽省省级环保科研课题(2016-007)。

作者简介 海子彬(1986-),男,安徽阜阳人,工程师,博士,从事水处理技术、光催化氧化研究。

收稿日期 2016-08-19

1 材料与方法

1.1 试剂 二氧化钛(TiO₂、P25 50 m²/g、锐钛矿 80%、金红石 20%)购买于德国赢创工业集团(Evonik);氯金酸(HAuCl₄·3H₂O)被用作金的前驱体,购买于比利时 Acros 公司;无水氯化铜(CuCl₂)购自于 Rectapur 公司;罗丹明 B(RhB, C₂₈H₃₁ClN₂O₃)和苯酚(C₆H₅OH)均购自于 Fluka 公司;聚丙烯酸(PAA,水溶液质量分数 60%),聚乙烯醇(PVA,分析纯均购自 Aldrich-sigma 公司);高纯氮气(杂质含量小于 1%)和氧气均购自于法国液化空气集团(Air Liquid),分别用于辐照前为样品洗气和光催化反应中为反应悬浊液鼓气;去离子水(Milli Q,电阻为 18.6 M Ω ·cm)。

1.2 仪器 透射电子显微镜(TEM):JOEL JEM 100CX II,工作电压 100 kV;扫描透射电子显微镜(STEM):JOEL JEM-ARM200F,工作电压 200 kV;紫外-可见分光光度计(UV-vis):惠普 Agilent 二极管阵列 8453 型分光光度仪;漫反射分光光度计(DRS):Cary 5E 分光光度计测量,配备了 Cary 4/5 漫反射球;N₂ 吸附-脱吸:N₂ 吸附-脱吸测试使用 TristarII 3020M 型表面分析仪;BET(Brunauer-Emmett-Teller)比表面积采用多点的 BET 方法测定,相对压力(P/P₀)为 0.07~0.20;基于吸附等温线,孔径尺寸分散和 BET 比表面积分别使用 BJH(Barrett-Joiner-Halenda)和 BET 方法计算;时间分辨微波导(TRMC):紫外激光激发后 TiO₂ 中电荷载流子的寿命使用 TRMC 手段测量^[5]。

1.3 辐射法制备 Au-Cu/TiO₂ 复合材料 对于制备 Au-Cu 1:1(1:1 对应于 Au/Cu 原子比)双金属颗粒胶体,1.90 mL 氯金酸溶液(10.0 mmol/L)和 1.90 mL 氯化铜溶液(10.0 mmol/L)分别加入到 25 mL 容量瓶中。随后加入 5 mL 聚丙烯酸(0.5 mol/L)和 191 μ L 异丙醇,加水至定容刻度线。之后,将混合溶液转移到广口瓶并用橡皮塞封口,接下来用

N₂ 洗气 15 min。由于 Au^{III} 离子对光敏感,用铝箔纸包住广口瓶。然后,将脱氧后的广口瓶放入 γ 辐射源,吸收剂量率为 1.4 kGy/h。 γ 辐射源是活度为 7 000 Ci 的⁶⁰Co 装置,最大辐照吸收剂量率为 1.9 kGy/h。 γ 辐照 5 h 结束后,得到紫色或浅紫色的胶体溶液。

用胶体沉积法将所合成的金属纳米颗粒沉积到 P25 上。在胶体溶液中加入 5 mL 聚乙烯醇(0.5 mol/L)和 1.00 g P25,之后避光磁力搅拌 24 h。沉积完成后,离心分离沉淀物,并用水反复清洗以除去过量的高分子。得到的紫色 Au-Cu/P25 复合物于 60 ℃干燥 24 h。

将 Au-和 Au-Cu 纳米颗粒修饰的 P25 样品进行热处理。首先在空气中煅烧,然后在 500 ℃的氢气中还原(约 100 mg 催化剂样品,气流速度为 100 mL/min,空气中煅烧升温速率为 5 ℃/min,然后保温 15 min,最后于 500 ℃下氢气还原 15 min)。还原完成后,使样品在氮气保护下自然冷却至室温,最后收集样品,待测。

1.4 光催化降解试验

1.4.1 光催化降解罗丹明 B。反应容器石英比色皿的光程为 10 mm,容积约 4 mL。①光催化剂粉末分散在初始浓度为 0.1 mmol/L 的 RhB 水溶液中,粉末质量与 RhB 溶液体积的比例为 1.0 g/L。②混合溶液超声处理 30 s,使粉末粉碎为微小颗粒。③避光磁力搅拌悬浊液 15 min,以实现 RhB 在光催化剂表面的吸附-脱吸平衡。④悬浊液被光照 10 min(紫

外-可见光下)或 100 min(可见光下),同时进行鼓氧气和磁力搅拌。⑤在固定的时间点从比色皿中取 500 μ L 小样,离心处理除去固体颗粒。⑥含有被降解 RhB 的上清液使用 UV-vis测试,光降解反应的动力学通过观测位于 554 nm 处的吸收峰得到。

1.4.2 光催化降解苯酚。与光催化降解罗丹明 B 的试验方法相似,苯酚的初始浓度为 0.2 mmol/L。不同之处在于高效液相色谱(HPLC)用于测定苯酚的浓度。

使用 Varian Prostar 230 三元梯度泵进行分析,结合 Prostar 330 光电二极管探测器(D2 lamp),洗脱所使用的是 75% H₂O 和 25% 丙烯腈组成的无梯度流动相,流速为 1 mL/min。在 270 nm 处测定被降解的苯酚和中间产物。色谱柱是 Adsorbosphere C18 反相柱(5 μ m,1:150 mm,ID:4.6 mm,Alltech),结合 All-Guard cartridge 系统,TM(7.5 mm $\times$ 4.6 mm,Alltech)。

2 结果与分析

2.1 合成的样品 样品的合成条件及产物情况见表 1。质量分数为 0.50% 的 Au 沉积在 P25 上,被记为 Au/P25。Au-Cu 双金属修饰的催化剂 Au 质量分数为 0.45%,Cu 为 0.05%,Au/Cu 的摩尔比为 3:1,该样品被记为 AuCu31/P25。同样的方法,P25 负载了 0.38 wt.% Au 和 0.12 wt.% Cu,0.25 wt.% Au 和 0.25 wt.% Cu,这些样品被分别命名为 Au-Cu11/P25 和 AuCu13/P25。

表 1 辐照法合成 Au-Cu 纳米颗粒修饰的 P25 样品
Table 1 P25 sample modified by Au-Cu nano-particles

光催化剂 Photocatalyst	Au/Cu 摩尔比 Au/Cu mole ratio	金属前驱物含量 Content of metal precursors //wt. %		TEM 金属颗粒尺寸 TEM metal particle size//nm	
		Au/P25	Cu/P25	a	b $\tau_{1/2}$ ns
Au/P25	1:0	0.50	0	5.8	22.7
AuCu31/P25	3:1	0.45	0.05	—	—
AuCu11/P25	1:1	0.38	0.12	4.4	55.4
AuCu13/P25	1:3	0.25	0.25	3.8	36.3

注:a 表示 TEM 金属颗粒尺寸;使用软件(Nano measurement)手工测量;b 表示 $\tau_{1/2}$:TRMC 信号强度为 $I_{\max}/2$ 的时间,未修饰 P25 的 $\tau_{1/2}$ 是 88.9 ns。
Note:a represented TEM metal particle size;which was manually measured by software Nano measurement;b represented $\tau_{1/2}$,TRMC signal intensity was the time of $I_{\max}/2$;and the $\tau_{1/2}$ of unmodified P25 was 88.9 ns.

2.2 样品表征

2.2.1 UV-vis 光谱分析。以 PAA 为稳定剂的 Au-或 Au-Cu 胶体溶液,用紫外可见分光光度计表征,结果如图 1(曲线 a~c)所示。AuCu31PAA 指代 AuCu31/P25 样品在沉积到 P25 前的金属纳米颗粒胶体溶液。525 nm 处的吸收峰证明了 Au-或 Au-Cu 纳米颗粒的形成。据资料记载,水溶液中 Au 和 Cu 纳米颗粒的等离子共振吸收峰分别为 520 和 570 nm。此外,相对于 AuPAA(图 1,曲线 a),AuCu31PAA 和 AuCu13PAA 向长波区域拓宽的吸收带意味着 Au-Cu 双金属纳米颗粒的形成。纳米颗粒的双金属结构性质难以仅用紫外-可见光谱确定。虽然难以完全确定金属颗粒的结构是合金或核壳,但是可以确定 Au-Cu 纳米颗粒为双金属组分。

在 PAA/PVA 稳定的 Au-Cu 胶体颗粒沉积到 P25 表面之后,溶液的上清液用紫外可见光谱表征(图 1,曲线 d~f)。在可见光区域没有吸收,说明上清液中无金属纳米颗粒,所

有金属颗粒或者全部沉积到基底 P25 表面。紫外区域的吸收是由于稳定剂 PAA 和 PVA 的存在。通过与 PVA 溶液、PAA 与 PVA 混合溶液的吸收光谱对比,可以确定该结论(图 1,曲线 g,h)。

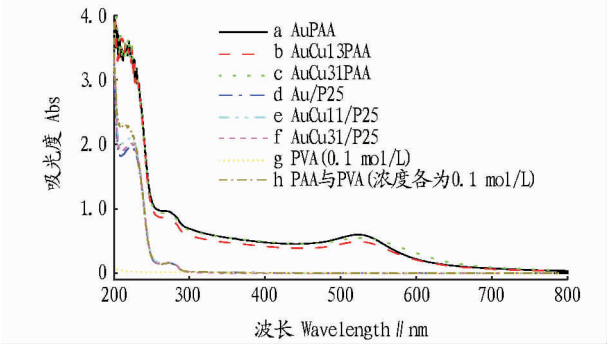
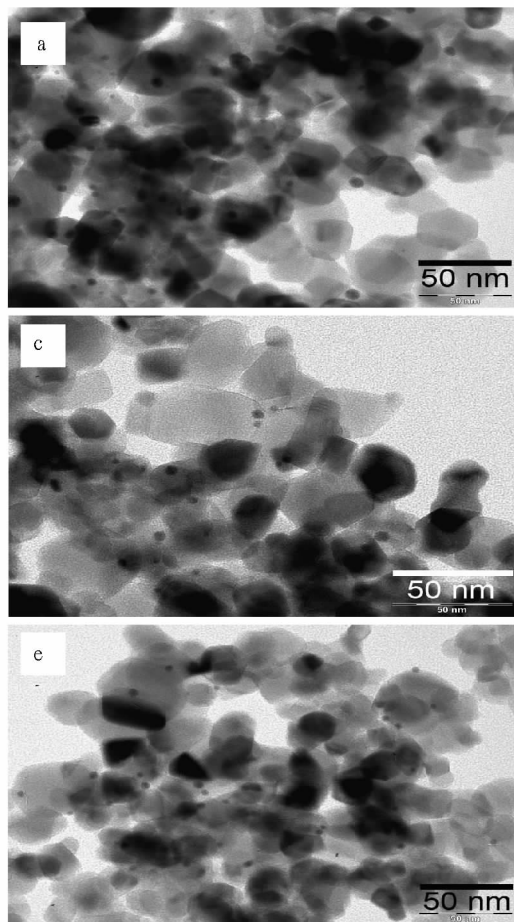


图 1 紫外可见吸收光谱
Fig.1 UV-vis absorption spectra

2.2.2 TEM 分析。从图 2 可以看出,P25 表面分布着纳米颗粒。样品 Au/P25 的平均尺寸为 5.8 nm(图 2b)。当 Au 与 Cu 结合时,金属颗粒的平均尺寸降低。如样品 AuCu11/P25 和 AuCu13/P25 的平均粒径分别降低到 4.4 和 3.8 nm。除了颗粒尺寸的降低,Au 结合 Cu 还可使颗粒的粒径分布更加均

匀。对于单金属 Au 修饰的 P25,直至 13 nm 大尺寸的颗粒广泛存在。然而,从 AuCu13/P25 的 TEM 图像上难以观察到尺寸大于 6 nm 的金属颗粒。因此,随着 Au - Cu 双金属中 Cu 比例的增加,纳米颗粒的尺寸减小且粒径分布变小。



注:a,b 为 Au/P25;c,d 为 AuCu11/P25;e,f 为 AuCu13/P25。

Note:a,b were Au/P25;c,d were AuCu11/P25;and e,f were AuCu13/P25.

图 2 金属纳米颗粒修饰的 P25 的 TEM 及其对应的负载金属颗粒尺寸

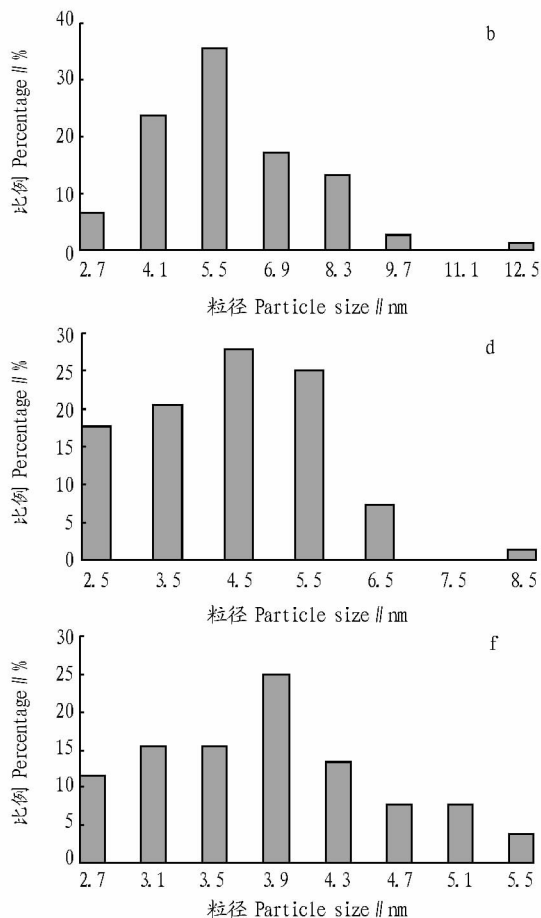


Fig. 2 TEM images of metallic nanoparticle modified P25 and the corresponding size distributions of the supported metallic particles

2.2.3 漫反射光谱分析。样品的电子性质用 DRS 表征。图 3 为未修饰和 Au - Cu 纳米颗粒修饰的 P25 紫外 - 可见漫反射吸收光谱。经修饰的 P25 的 DRS 吸收谱显示带隙往长波方向有轻微的位移。对于未经修饰的 P25,其吸收边为 398 nm,修饰后的 P25 增加到 420 nm 左右。这种效应也存在于 Ag - 和 Pt - 表面修饰的 TiO₂ 中,其归因于 Au - 或 Au - Cu 纳米颗粒的导带使得 TiO₂ 导带相对于其价带有更强的稳定作用。修饰过的 P25 在可见光范围的吸光度比未修饰 P25 的高。修饰过的光催化剂 Au/P25、AuCu31/P25 和 AuCu13/P25 的吸收峰位置分别为 561、573 和 580 nm。随着 Au - Cu 双金属中 Cu 比率的增加,吸收峰的位置往波长更长方向移动。已有研究表明,Au 和 Cu 纳米颗粒在水溶液中分别出现极值位于 520 和 570 nm 的等离子共振吸收带。因此,可以推测吸收峰位置往波长更长方向移动由 Cu 比率的增加造成。同样,这种吸收能解释修饰后样品呈现的颜色。可以观察

到,样品 Au/P25 的颜色为深紫色,AuCu13/P25 为粉紫色。此外,样品 Au/P25 的吸收峰位置相对于用 PAA 稳定的 Au 胶体溶液(525 nm,图 3)往长波方向移动。实际上,金属颗粒

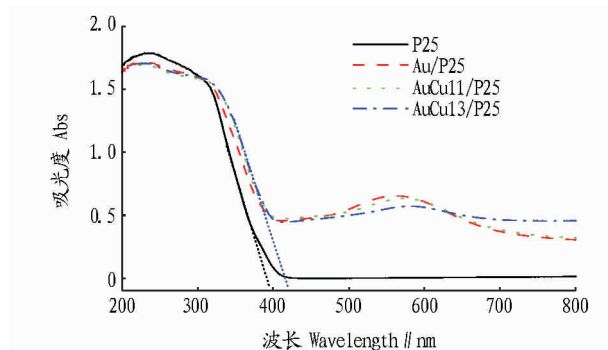


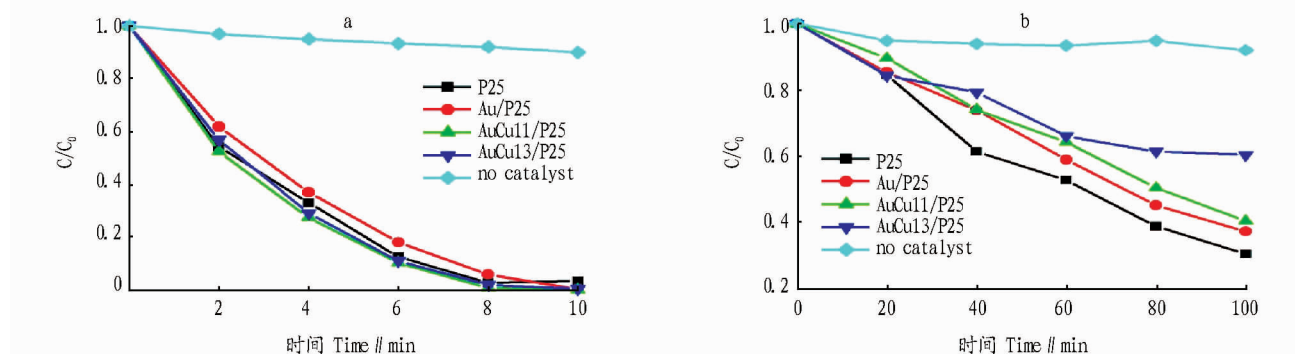
图 3 修饰的 P25 和未修饰 P25 的紫外可见漫反射谱

Fig. 3 UV-vis diffuse reflection spectrum of the pristine P25 and modified P25

的等离子吸收带对体系环境敏感,会根据基底或稳定剂的不同而发生移动。Au - Cu 金属颗粒修饰的 TiO₂ 的等离子共振吸收带发生蓝移,由于金属纳米颗粒与 TiO₂ 基底间的耦合有很高的反射率(锐钛矿在波长 380 nm 处的消光系数和折射率分别为 90 cm⁻¹和 2.19) [6]。

2.3 光催化活性测试 在紫外光和可见光下降解罗丹明 B 和苯酚来研究合成样品的光催化活性。P25 在紫外光下降

解有很高的活性,因此被用作参考。使用 P25 为催化剂,经过 10 min 的照射,99% 的 RhB 被降解。从图 4a 可以看出,样品 Au/P25 催化降解 RhB 浓度的降低速率要低于未修饰 P25 的。然而,样品 AuCu11/P25 和 AuCu13/P25 光催化降解 RhB 的速率比 P25 稍快。RhB 的光催化反应可以近似地认为是一级动力学过程,速率常数(*k*)被用于评价样品的光催化效率。计算公式如下:



注:a 为紫外光下;b 为可见光下。
Note: a. UV; b. Visible illumination.

图 4 含有修饰后 P25 和未修饰 P25 的 RhB 溶液的相对浓度

Fig. 4 Relative concentration of RhB solution containing the pristine P25 and modified P25

$$-\frac{dC_t}{dt} = kC_t \quad (1)$$

$$kt = -\ln(C_t/C_0) = -\ln(A_t/A_0) \quad (2)$$

式中,*C_t* 和 *C₀* 分别为污染物在时间 *t* 时的浓度和初始浓度。*C_t/C₀* 能直接从相对吸光度 *A_t/A₀* 推算出。因此,通过线性拟合以辐照时间 *t* 为函数的 Ln(*A_t/A₀*) 能够求得 *k*。样品 Au/P25、AuCu11/P25 和 AuCu13/P25 在紫外光催化降解 RhB 反应中的 *k* 分别为 5.76×10^{-3} 、 9.47×10^{-3} 和 $9.22 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (图 5)。相对于未修饰 P25 (*k* 为 $8.74 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$),沉积 Au 纳米颗粒在 P25 表面对紫外光催化降解 RhB 起到负面作用。然而,当 Au 与 Cu 结合形成双金属纳米颗粒,光催化效率提升了近 50%。

采用苯酚为目标污染物来研究修饰 TiO₂ 的紫外光催化活性,并观察到与降解 RhB 相似的结果(图 5)。Au 纳米颗粒修饰的 P25 (*k* = $4.66 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) 的光催化效率相对于未修饰 P25 (*k* = $6.72 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) 减小。样品 AuCu13/P25 表现出在所有修饰的 P25 光催化剂中最高的活性,甚至高于未修饰的 P25。

在可见光催化降解 RhB 试验中,经过 100 min 光照,在未修饰 P25 存在时 70% RhB 被降解。未修饰 P25 在可见光下($\lambda > 450 \text{ nm}$)几乎不表现出催化活性,因为照明能量低于带隙能。如此高效率的降解归功于 RhB 的光敏活性,即 RhB 分子的受激电子转移注入 TiO₂ 的导带,因为导致 RhB 分子被氧化。光驱动的 RhB 降解结果如图 4b 所示。所有修饰的 P25 样品导致了比未修饰 P25 要慢的 RhB 可见光降解。此外,反应速率大致随着双金属中 Cu 比例的增加而降低。样品 AuCu13/P25 [*v* = $0.40 \mu\text{mol}/(\text{L}^3 \cdot \text{min})$] 有最低的光催化活性,比未修饰 P25 [*V* = $0.70 \mu\text{mol}/(\text{L}^3 \cdot \text{min})$] 降低了

50%。

基于上述分析,可以推测如下机理:在紫外光照射条件下,Au - Cu 合金的纳米颗粒作为电子清除剂能减少激发电子和空穴的复合概率。因此,更多的氧化性空穴可以参与到光催化反应中,提升了催化活性。这些 Au - Cu 纳米颗粒同样也会清除从光敏分子到 TiO₂ 的激发电子。在这种情况下,这些激发电子对可见光下光敏染料的降解有极大的贡献。合金结构的 Au - Cu 双金属纳米颗粒对于高效清除电子是必要的。

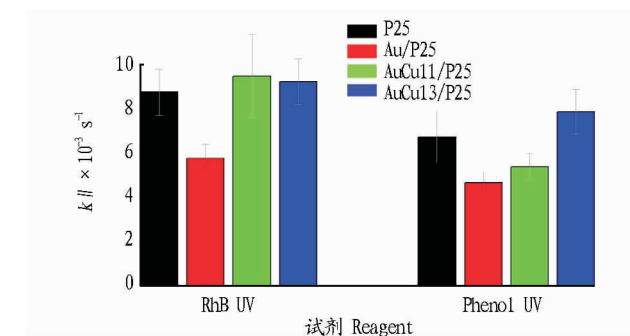


图 5 修饰和未修饰 P25 催化的 RhB 或苯酚紫外光降解的一级反应动力学速率常数

Fig. 5 The rate constants of the first-order kinetic of RhB or phenol photodegradation catalyzed by pristine and modified P25

2.4 光激发电子检测与分析 采用时间分辨微波谱(TRMC)试验手段研究修饰 P25 受光照激发时的电子性质。在紫外激光照射下得到的 TRMC 试验的信号如图 6 所示。TRMC 信号有 2 个基本参数:最大信号值(*I_{max}/2*)和衰减时间[*I(t)*]。半衰期寿命 $\tau_{1/2}$ 是信号强度为 *I_{max}/2* 的时间。

Au - 和 Au - Cu 纳米颗粒的表面修饰对 P25 的电荷载流子衰减表现出很大的影响。所有修饰的 P25 样品的总体信号衰减全都被加速。未修饰的 P25、Au/P25、AuCu11/P25、AuCu13/P25 的 $\tau_{1/2}$ 分别为 88.9、22.7、55.4 和 36.3 ns (图 6、表 1)。载流子衰减的影响与紫外光下催化降解 RhB 和苯酚的活性有关。

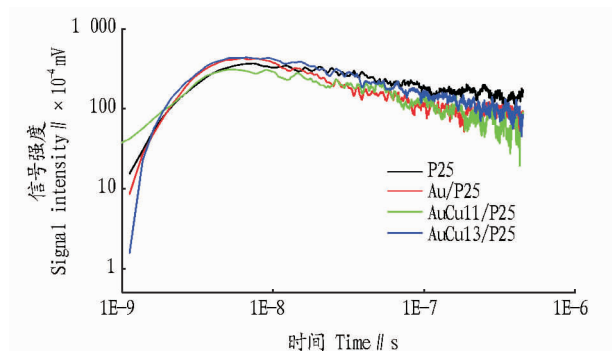


图 6 修饰和未修饰 P25 的 TRMC 信号

Fig.6 TRMC signals of pristine and the modified P25

在 TiO_2 的情况下,TRMC 信号归因于激发电子,因为它们的迁移率远远大于正电空穴。因此,TRMC 信号的降低很大可能是由于 TiO_2 负载的金属纳米颗粒对电子高效的清除(捕捉)作用。这意味着电荷-载流子复合的减少对光催化活性是有益的。这种 TRMC 信号衰减的加速作用也在 Ag 表面修饰的 TiO_2 上有类似报道^[6]。这与之之前在 Pt - 和 Pd - 修饰的 TiO_2 的情况不同,总体信号衰减变慢。实际上,金属 Pt 和 Pd 能够提供欧姆接触,与之相反,Ag、Au 和 Cu 等金属表现出电容性质。在修饰的 TiO_2 中,电子从半导体迁移至金属 Cu,归功于 Cu 所拥有的功函数较高。在金属和半导体间形成的肖脱基壁垒充当有效的电子陷阱,以阻止电子-空穴的复合^[7]。

在 532 nm 的激光激发条件下,所有样品都难以观察到 TRMC 信号。在可见光的照射下,未修饰 TiO_2 没有直接的光吸收,但是沉积在 TiO_2 上的 Au 和 Au - Cu 金属纳米颗粒可以通过等离子共振吸收光。这是由于对于该激发波长无

TRMC 信号,没有电子从金属纳米颗粒转移到 TiO_2 的导带。这与可见光条件下光催化试验的结果相符。综上可知,可见光催化效率的明显降低归因于没有多余的电子从金属纳米颗粒被激发到 P25 上,且光敏染料的激发电子还有可能被 Au - Cu 金属纳米颗粒所捕捉。

3 结论与讨论

(1) 辐射法合成 Au 纳米颗粒时加入 Cu 组分,使得纳米颗粒的尺寸减小,当 Au/Cu 摩尔比为 1:3 时得到的纳米颗粒尺寸最小,平均粒径为 3.8 nm。

(2) Au - Cu 纳米颗粒修饰的 P25 使用 TEM、DRS 和 TRMC 表征,Au - Cu 双金属颗粒为合金结构。TRMC 信号表明,P25 负载的 Au - Cu 合金纳米颗粒捕捉电子的效率很高,使紫外光照下 P25 光催化活性提高。

(3) Au - Cu 双金属纳米颗粒修饰的 P25 比 Au 纳米颗粒修饰的 P25 催化活性高,原因是拥有较高功函数的 Cu 在金属和半导体间形成的肖脱基壁垒充当有效的电子陷阱,有效阻止了电子-空穴的复合。

参考文献

- [1] 罗雪婷,吴迪,潘洪吉,等. QuEChERS - GC - ECD 快速测定葡萄和土壤中苯醚甲环唑残留[J]. 安徽农业科学,2016,44(5):83 - 86.
- [2] ALAOUI TAHIRI O, HERISSAN A, LE QUOC C, et al. Elaboration, charge-carrier lifetimes and activity of Pd- TiO_2 photocatalysts obtained by gamma radiolysis[J]. J Photochem Photobiol A,2012,242:34 - 43.
- [3] DOHERTY R P, KRAFFT J M, METHIVIER C, et al. On the promoting effect of Au on CO oxidation kinetics of Au-Pt bimetallic nanoparticles supported on SiO_2 : An electronic effect? [J]. J Catal, 2012, 287: 102 - 113.
- [4] HUGON A, DELANNOY L, KRAFFT J M, et al. Selective hydrogenation of 1,3-butadiene in the presence of an excess of alkenes over supported bimetallic gold-palladium catalysts[J]. J Phys Chem C,2010,114:10823.
- [5] COLBEAU-JUSTIN C, KUNST M, HUGUENIN D. Structural influence on charge-carrier lifetimes in TiO_2 powders studied by microwave absorption [J]. J Mater Sci,2003,38:2429 - 2437.
- [6] GRABOWSKA E, ZALESKA A, SORGUES S, et al. Modification of titanium(IV) dioxide with small silver nanoparticles: Application in photocatalysis[J]. J Phys Chem C,2013,117:1955 - 1962.
- [7] KAMAT P V. Manipulation of charge transfer across semiconductor interface. A criterion that cannot be ignored in photocatalyst design[J]. J Phys Chem Lett,2012,3:663 - 672.

(上接第 44 页)

3 结论与讨论

(1) 参展的 29 个玉米品种中先玉 508 产量最高,为 9 989.70 kg/hm²,潞玉 6 号产量次之,为 9 775.65 kg/hm²;潞玉 6 号、明玉 9011、成单 22、正大 666、彩豫 8 号、振兴 508、鄂玉 16 号、辽单 308、中禾 606、鑫玉 968 等品种农艺性状、抗逆性、适应性、丰产性在参展品种中均表现较好,可在中海拔区域大力推广种植。

(2) 云试 5 号、三峡玉 9 号、宁玉 721 这 3 个品种后期灰斑病发生危害严重,不适宜在牟定县推广使用。

(3) 玉米品种适应性强,正常年景需选择适当播期,中海拔区域要求在 6 月 10 ~ 25 日播种,以免播期过晚导致灰斑病发生危害严重而造成减产。

(4) 玉米种植可大力推广高密植栽培,中海拔区域一般种植密度 72 000 ~ 79 500 株/hm²,配合施用高效玉米缓释肥可提高肥料利用率;玉米覆盖栽培区可引导种植户应用生物降解地膜进行栽培,以防止土壤地膜污染。

参考文献

- [1] 李春霞. 玉米杂交种的产量与相关因素的灰色关联度分析[J]. 玉米科学,1996,4(1):35 - 39.
- [2] 孙海艳,蔡一林,王国强,等. 10 个玉米自交系主要农艺性的配合分析[J]. 玉米科学,2006,14(14):61 - 63.
- [3] 陈辉云,范大泳,石志斯,等. 不同株型玉米适宜种植模式的研究[J]. 安徽农业科学,2014,42(18):5773 - 5774.
- [4] 刘征,朱春丽. 夏玉米高产栽培最佳施肥模式探讨[J]. 安徽农业科学,2000,28(6):779,781.
- [5] 陈莉,李瑜玲. 夏玉米高产高效关键栽培技术[J]. 安徽农业科学,2015,43(21):79 - 80.