

doi:10.11835/j.issn.2096-6717.2020.004

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



水热辅助溶胶-凝胶法制备纳米钛酸锌及其光催化性能

李俊生^a, 徐美艳^a, 关天宇^b, 夏至^a, 姜黎明^a, 谭冲^b, 左金龙^a
(哈尔滨商业大学 a. 食品工程学院; b. 药物工程技术研究中心, 哈尔滨 150076)

摘要:采用水热辅助的溶胶-凝胶法制备纳米钛酸锌(ZnTiO_3)光催化剂,以罗丹明 B 为目标降解物,运用动力学模型分析罗丹明 B(RhB)初始浓度对降解效果的影响。通过 SEM、XRD、XPS、UV-Vis DRS 对 ZnTiO_3 进行表征,并使用自由基捕获试验分析其降解机理。结果表明, ZnTiO_3 为纯六方相,形貌为类球形,粒径 50 nm 左右。在催化剂用量为 1 g/L、RhB 初始浓度为 5 mg/L、pH 值为 3 的条件下,光催化反应 150 min 后,RhB 降解率为 93.2%。其动力学方程为 $k=0.132C_0^{-1.253}$ 。 ZnTiO_3 光催化剂降解过程中, $\cdot\text{OH}$ 、 h^+ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 均起到催化作用,产生 $\cdot\text{OH}$ 、 h^+ 的量相近且多于 $\cdot\text{O}_2^-$,说明 $\cdot\text{OH}$ 、 h^+ 在催化反应中起主要作用。

关键词:钛酸锌;动力学;罗丹明 B;光催化降解

中图分类号:X703.5 文献标志码:A 文章编号:2096-6717(2020)03-0149-07

Preparation and photocatalytic properties of zinc titanate nanoparticles prepared by hydrothermal assisted sol gel process

Li Junsheng^a, Xu Meiyang^a, Guan Tianyu^b, Xia Zhi^a, Jiang Liming^a, Tan Chong^b, Zuo Jinlong^a

(a. School of Food Engineering; b. Research Center of Pharmaceutical Engineering Technology, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, P. R. China)

Abstract: The nano-zinc titanate (ZnTiO_3) photocatalyst was prepared by hydrothermal-assisted sol-gel method. Rhodamine B was taken as the target degradant. The effect of initial concentration of Rhodamine B (RhB) on the degradation was analyzed by kinetic model. ZnTiO_3 was characterized by SEM, XRD, XPS and UV-Vis DRS. The degradation mechanism was analyzed by free radical trapping experiments. The results show that ZnTiO_3 is a pure hexagonal phase with a spherical shape and a particle size of about 50 nm. Under the condition of catalyst dosage of $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, initial concentration of RhB of 5 mg/L and pH of 3, the degradation rate of RhB was 93.2% after photocatalytic reaction for 150 min. Its kinetic equation is $k=0.132C_0^{-1.253}$. In the degradation process of ZnTiO_3 photocatalyst, $\cdot\text{OH}$, h^+ , $\cdot\text{O}_2^-$ all play a

收稿日期:2019-09-04

基金项目:哈尔滨商业大学校级科研项目(17XN070)

作者简介:李俊生(1973-),男,副教授,主要从事光催化材料制备及应用研究,E-mail:shengjunli731@126.com.
左金龙(通信作者),男,教授,博士,E-mail:mdjzjl@163.com.

Received:2019-09-04

Foundation item:Projects of Harbin Commercial University (No.17XN070)

Author brief: Li Junsheng (1973-), associate professor, main research interests: preparation and application of photocatalytic materials, E-mail: shengjunli731@126.com.
Zuo Jinlong (corresponding author), professor, PhD, E-mail: mdjzjl@163.com.

catalytic role, and the amount of $\cdot\text{OH}$ and h^+ is similar and more than $\cdot\text{O}_2^-$, indicating that $\cdot\text{OH}$ and h^+ play a major role in the catalytic reaction.

Keywords: ZnTiO₃; kinetics; Rhodamine B; photocatalytic degradation

罗丹明 B 染料是应用最多的染料之一。合成染料广泛应用于纺织、食品加工、印染制造业等先进技术领域^[1]。印染废水产量大、色度高、难处理^[2]。这种高度着色废水对植物的光合作用、水生生物、海洋生物以及人类都有毒性作用^[3-4]。光催化技术利用光能进行物质转化,是光催化剂表面的光驱动化学过程,可以从水中产生氢气,将太阳能转化为电能,降解有机污染物,并将 CO₂ 还原成有机燃料^[5]。太阳能是可持续的清洁能源,因此,光催化技术是解决环境污染和能源短缺的绿色技术之一。钛酸锌由于其在微波介质^[6]、陶瓷^[7]、光催化^[8]、光致发光材料^[9]、太阳能反射颜料^[10]等方面具有潜在应用,近年来受到广泛关注^[11]。中国钛资源含量丰富,为世界之首,这为研究钛酸盐光催化剂提供了有利条件^[12]。钛酸锌体系共有 3 种结构,分别为正钛酸锌(Zn₂TiO₄)、六方偏钛酸锌(ZnTiO₃)以及立方偏钛酸锌(Zn₂Ti₃O₈)^[13]。其中,ZnTiO₃ 由于其良好的光催化性能,被认为是最有效的环境应用光催化剂之一^[14]。笔者采用水热辅助的溶胶-凝胶法制备纳米 ZnTiO₃ 粉体,对其进行表征,运用动力学模型分析 RhB 初始浓度对降解效果的影响,并通过自由基捕获实验分析 ZnTiO₃ 降解机理。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验仪器:电子天平、台式高速离心机、电热鼓风干燥箱、紫外线杀菌消毒灯、箱式电阻炉、磁力搅拌器、pH 计、扫描电子显微镜、X-射线衍射仪、X-射线光电子能谱仪、紫外可见分光光度计。

试验试剂:罗丹明 B、柠檬酸、二水合乙酸锌、无水乙醇、钛酸丁酯、十六烷基三甲基溴化铵、硝酸、盐酸、异丙醇、乙二胺四乙酸二钠、对苯醌。

采用水热辅助的溶胶-凝胶法制备纳米 ZnTiO₃。首先,将 3.704 4 g 柠檬酸溶于 20 mL 无水乙醇中,将 0.6 g CTAB 加入到上述溶液中,磁力搅拌至表面活性剂完全溶解。在搅拌条件下缓慢加入 3 mL 钛酸四丁酯,得到溶液 A。将 1.934 7 g 二水合乙酸锌溶于 10 mL 无水乙醇中,称为溶液 B。在持续磁力搅拌中,将溶液 B 用分液漏斗滴加到溶液 A 中,控制滴入速率为 5 s/滴,控制搅拌速率保证

溶液不产生气泡,不飞溅液滴。约 1 h 后滴液完成,用 HNO₃ 调至溶液 pH 值为 3,混合溶液继续搅拌 3 h,得到透明凝胶。将凝胶转移至高压反应釜中,100 °C 下老化 12 h。将得到的白色固体用去离子水洗涤干净,350 °C 下煅烧 2 h 后进行研磨,研磨后在一定温度下煅烧一定时间,得到纳米 ZnTiO₃ 粉体。

1.2 催化剂的表征与试验方法

通过 Supra55 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌,EHT=15 kV。测试前将样品充分烘干,通过 D8 ADVANCE 型 X-射线衍射仪表征样品晶型。广角衍射扫描 2θ 为 $3^\circ\sim 140^\circ$;小角衍射扫描 2θ 为 $0.6^\circ\sim 8^\circ$;扫描范围为 $20^\circ\sim 80^\circ$ 。通过 ESCALAB 250 型 X-射线光电子能谱仪表征样品元素组成和价态信息。Alka 射线 1 486.6 eV,真空度优于 5×10^{-10} mbar。

以 RhB 为目标污染物,检测催化剂的光催化活性。在石英烧杯中加入 100 mL 一定浓度、pH 值为 3 的 RhB 溶液和一定量的催化剂,在磁力搅拌条件下先避光反应 30 min,达到吸附-解吸平衡,测量其吸光度值。然后,打开紫外光源(30 W),光源距离污染物 15 cm,进行光催化降解试验,每隔 30 min 取 8 mL 悬浊液,以 10 000 r/min 的速率离心分离 5 min,取上清液用紫外-可见分光光度计在 554 nm 处测定其吸光度值。

RhB 溶液的降解率 η 可由式(1)计算。

$$\eta = [(A_0 - A)/A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 为 RhB 的初始吸光度值; A 为光照后 RhB 的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

2.1.1 SEM 表征分析 图 1 为 150 倍下 ZnTiO₃ 的 SEM 图像。由图 1 可以看出,ZnTiO₃ 为颗粒状,形貌为类似球形,有轻微团聚现象。ZnTiO₃ 粒径分布均匀,为 50 nm 左右。纳米颗粒由于其具有表面势能而具有团聚效应,模板剂 CTAB 的加入降低了其团聚效应,使催化剂颗粒分散性更好^[15]。

2.1.2 XRD 表征分析 通过 XRD 分析 ZnTiO₃ 的

晶相结构, ZnTiO_3 样品的 XRD 图谱如图 2 所示。

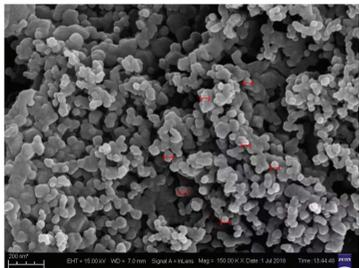


图 1 ZnTiO_3 的 SEM 谱图

Fig. 1 SEM images of ZnTiO_3

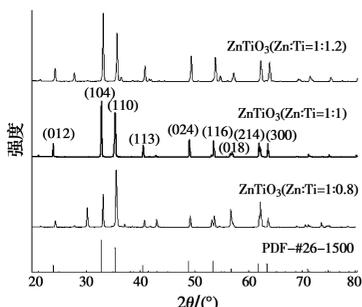


图 2 ZnTiO_3 的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD spectrum of ZnTiO_3

由图 2 可知, 钛锌比 1:1 的样品的衍射峰对应的衍射角为 23.9° 、 32.8° 、 35.3° 、 40.5° 、 49.0° 、 53.5° 、 56.9° 、 61.8° 、 63.4° , 与六方相 ZnTiO_3 (标准卡 PDF 26-1500) 的晶面衍射强度一致, 且衍射峰峰形尖锐, 结晶度高, 相应缺陷密度较低, 载流子复合率低, 有利于光催化活性的提高^[16]。且钛锌比为 1:1 的 ZnTiO_3 样品没有杂峰, 而锌源和钛源过多或过少都含有杂质, 表明所得的钛锌比为 1:1 的样品比较纯, 为六方相 ZnTiO_3 。

由 Scherrer 公式(2)计算颗粒平均粒径。

$$D = \frac{K\gamma}{B \cos \theta} \quad (2)$$

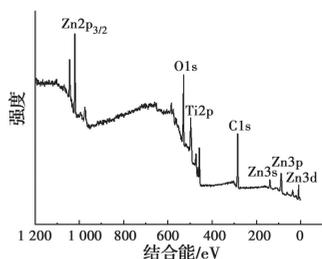
式中: D 为粒径, nm; K 为常数, 取 0.89; γ 为入射波长, 取 0.154 nm; B 为衍射峰半高宽; θ 为衍射角。

根据 Scherrer 公式计算样品粒径为 54.22 nm。与 SEM 结果 50 nm 左右相吻合。

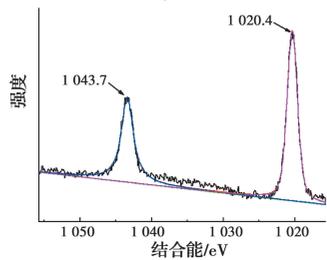
2.1.3 XPS 表征分析 通过 XPS 分析所制备 ZnTiO_3 的元素及其价态信息。 ZnTiO_3 样品的全谱图及 $\text{Zn}2p$ 、 $\text{Ti}2p$ 、 $\text{O}1s$ 的高分辨谱图如图 3 所示。

由图 3(a)可知, 出现了 $\text{Zn}2p$ 峰、 $\text{O}1s$ 峰、 $\text{Ti}2p$ 峰、 $\text{C}1s$ 峰。其中, $\text{C}1s$ 峰的出现可能是由于检测或催化剂吸附所致, 因此, ZnTiO_3 光催化剂中存在 Zn、O、Ti 三种元素。在图 3(b)中, 出现了两个对称

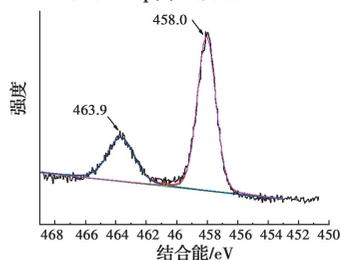
程度较好的峰, 其结合能为 1 020.4、1 043.7 eV, 分别对应 $\text{Zn}2p_{3/2}$ 、 $\text{Zn}2p_{1/2}$ 电子, 两个特征峰之间相差 23.3 eV, 说明样品中 Zn 以 Zn^{2+} 形式存在。在图 3(c)中, 出现了两个独立的特征峰, 其结合能为 458.0、463.9 eV, 分别对应于 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 、 $\text{Ti}2p_{1/2}$ 电子, 两个特征峰之间结合能相差 5.9 eV, 说明样品中 Ti 以 Ti^{4+} 形式存在。在图 3(d)中, 对 $\text{O}1s$ 特征峰进行分峰拟合, 表明 $\text{O}1s$ 特征峰是由 $\text{Ti}-\text{O}$ (529.5 eV)、 $\text{Zn}-\text{O}$ (531.2 eV)、 $\text{H}-\text{O}$ (532.7 eV) 组成, 分别对应于 ZnTiO_3 晶格的晶格氧、化学吸附氧和空位氧。 ZnTiO_3 晶格中有化学吸附氧说明 ZnTiO_3 表面有羟基基团, 化学吸附氧和空位氧可以捕获电子和空穴, 有利于抑制电子-空穴的复合, 从而提高催化活性。



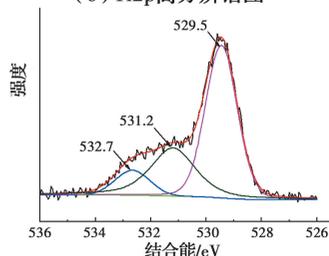
(a) ZnTiO_3 样品全谱图



(b) $\text{Zn}2p$ 高分辨谱图



(c) $\text{Ti}2p$ 高分辨谱图



(d) $\text{O}1s$ 高分辨谱图

图 3 ZnTiO_3 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of ZnTiO_3

2.1.4 UV-Vis DRS 图谱分析 通过 UV-Vis DRS 计算所制备样品的禁带宽度。ZnTiO₃ 样品的 UV-Vis DRS 光谱图及光学带隙图如图 4 所示。

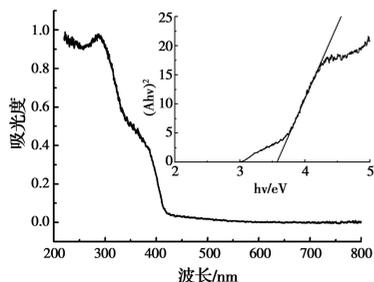


图 4 ZnTiO₃ 的 UV-Vis DRS 光谱图及光学带隙图

Fig. 4 UV-Vis DRS spectra and Estimated band gap of ZnTiO₃

由图 4 可知,钛酸锌材料的吸收峰仅限于紫外光波段,在约 420 nm 处具有吸收边缘,表明其仅有紫外光驱动的光催化活性。

ZnTiO₃ 样品带隙的计算公式为

$$(ah\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

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。

由于 ZnTiO₃ 为直接带隙半导体,所以 $n=1/2$ 。分别以 $h\nu$ 、 $(ah\nu)^2$ 为横、纵坐标画图,外推线的截距就是带隙 E_g 。由图 4 可知,ZnTiO₃ 的禁带宽度为 3.55 eV。

2.2 光催化活性及动力学研究

2.2.1 动力学分析 RhB 光催化反应过程可用 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程来表示。Langmuir-Hinshelwood 动力学方程的准一级反应动力学方程为

$$-\ln(C/C_0) = kt \quad (4)$$

式中: C 为 t 时刻目标溶液浓度,mg/L; C_0 为目标溶液初始浓度,mg/L; k 为光催化反应速率常数, min^{-1} ; t 为反应时间,min。

主要考察 RhB 初始浓度对 k 值的影响, k 值与影响因素之间的关系可表示为

$$k = f(C_0) = \alpha C_0^\alpha \quad (5)$$

式中: k 为速率常数, min^{-1} ; α 为常数; C_0 为 RhB 初始浓度,mg/L。

配置初始质量浓度分别为 5、10、15、20 和 25 mg/L 的 RhB 溶液 100 mL,在 pH 为 3 的条件下,使用 1 g/L 的 ZnTiO₃ 粉体在相同的条件下进行光催化反应 150 min,研究 RhB 溶液初始浓度对 ZnTiO₃ 光催化反应的影响,降解率随溶液初始浓度的变化曲线如图 5 所示。

由图 5 可知,RhB 的初始浓度对 ZnTiO₃ 光催化反应有很大影响。RhB 的降解率随溶液初始浓度的增大而减小。对于有色溶液,溶液浓度逐渐增大,溶液颜色越来越深,透光率越来越低,对紫外光的吸收和折射越来越强,到达催化剂表面起光催化作用的光子数量越来越少,不利于催化剂吸收光子能量,且 RhB 初始浓度浓度越高,催化剂的活性位点相对越少^[17],导致光催化效果降低。

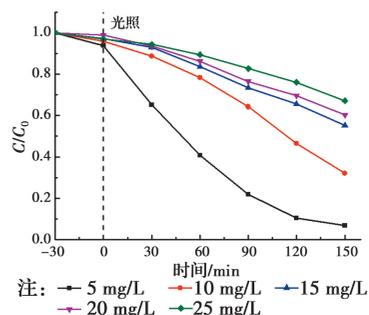


图 5 降解率随 RhB 溶液初始浓度的变化曲线

Fig. 5 Variation of decolorization rate of RhB solution with initial dye concentration

由图 6 可知, k 随 RhB 初始浓度的增加而减小,其原因是反应过程中 ZnTiO₃ 产生强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ ,将吸附至催化剂表面的 RhB 分子矿化,实现降解。在其他条件不变的情况下,催化剂产生的 $\cdot\text{OH}$ 是一定的,溶液初始浓度增大会降低 RhB 分子与 $\cdot\text{OH}$ 的接触率,导致速率常数降低。

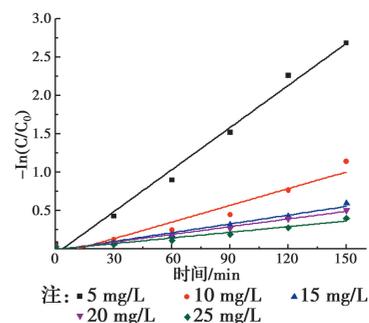


图 6 RhB 初始浓度对 RhB 光催化降解速率的影响

Fig. 6 Effect of RhB initial concentration on degradation kinetics

不同浓度下的 $-\ln(C/C_0)$ 与反应时间之间基本呈线性关系,其降解过程复合准一级动力学方程。不同 RhB 初始浓度条件下, k 与 R^2 数据如表 1 所示。假设 RhB 初始浓度 C_0 与 k 之间符合式(6)所示关系式。

$$k = k_1 C_0^\beta \quad (6)$$

式中: k_1 和 β 均为常数。

表 1 RhB 初始浓度对 RhB 光催化降解动力学参数的影响

初始浓度/(mg·L ⁻¹)	<i>k</i> /min ⁻¹	R ²
5	0.018 3	0.989
10	0.007 3	0.931
15	0.003 8	0.975
20	0.003 4	0.991
25	0.002 4	0.995

根据表 1 中 C_0 和 k 的数据进行趋势拟合,如图 7 所示, k 与 C_0 之间的关系为

$$k = 0.132 C_0^{-1.253} \quad (7)$$

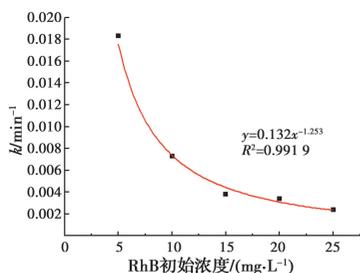


图 7 RhB 初始浓度与速率常数的关系曲线图

Fig. 7 Relationship between initial RhB concentration and rate constant

因此,ZnTiO₃ 光催化降解 RhB 的动力学方程可表示为

$$-\ln(C/C_0) = 0.132C_0^{-1.253}t \quad (8)$$

为检验式(8)的正确性,在最佳降解条件下进行验证。在 RhB 初始 pH 值为 3、初始浓度为 5 mg/L、ZnTiO₃ 投加量为 1 g/L 的条件下,将试验值与理论计算值进行比较,结果如图 8 所示。

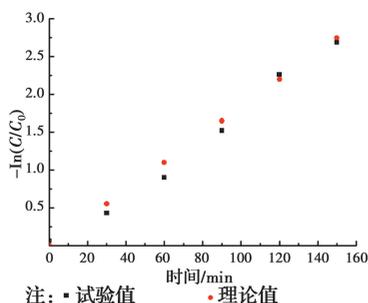


图 8 在确定试验条件下实验值与计算值的比较

Fig. 8 A comparison of the theoretical data with the experimental data

由图 8 可知,ZnTiO₃ 光催化降解 RhB 理论值与实验值较为接近,说明得出的准一级动力学模型对 ZnTiO₃ 对 RhB 的光催化降解过程有较好的拟合

性和预测性。

2.2.2 光催化降解罗丹明 B 正交试验结果 在 ZnTiO₃ 最优制备条件下,以 RhB 溶液 pH 值、RhB 初始浓度、ZnTiO₃ 投加量为考察因素,以正交实验探究罗丹明 B 最佳降解条件。因素水平表如表 2 所示。

表 2 罗丹明 B 降解条件优化因素水平表

水平	pH 值	浓度/(mg·L ⁻¹)	钛酸锌添加量/g
	A	B	C
1	1	5	0.1
2	3	10	0.15
3	5	15	0.2

使用正交设计助手 2 v3.1 软件安排试验和处理结果,如表 3 所示。

表 3 ZnTiO₃ 粉体光催化降解罗丹明 B 正交试验安排*

序号	A	B	C	降解率/%
1	1	1	1	80.87
2	1	2	2	60.77
3	1	3	3	68.31
4	2	1	2	89.41
5	2	2	3	65.59
6	2	3	1	57.39
7	3	1	3	92.66
8	3	2	1	69.85
9	3	3	2	64.72
K ₁	69.98	87.65	69.37	
K ₂	70.80	65.40	71.63	
K ₃	75.74	63.47	75.53	
R	5.76	24.18	6.16	

注:* 平均试验次数为 3 次

由表 3 可知,溶液 pH 值为 5、罗丹明 B 初始浓度为 5 mg/L、催化剂投加量为 0.2 g 时,罗丹明 B 降解率达 92.66%。此外,由极差大小可知各因素对罗丹明 B 降解率的影响程度为 $B > C > A$,即罗丹明 B 初始浓度对降解率的影响较大。

按优选的制备条件制备 3 组钛酸锌样品,在同样条件下进行光催化试验。最终罗丹明 B 降解率为 94.78%,RDS 为 1.43%,表明优选的钛酸锌制备条件稳定可行。

2.3 光催化机制的研究

在光催化氧化反应过程中,有三大活性物种,分别为空穴(h^+)、超氧自由基($\cdot O_2^-$)和羟基自由基($\cdot OH$)^[18]。为了探究哪种活性物质在 $ZnTiO_3$ 光催化反应中起作用,以 Na_2EDTA 、 $C_6H_4O_2$ 、 $(CH_3)_2CHOH$ 分别作为 h^+ 、 $\cdot O_2^-$ 、 $\cdot OH$ 的捕获剂。试验结果如图 9 所示。

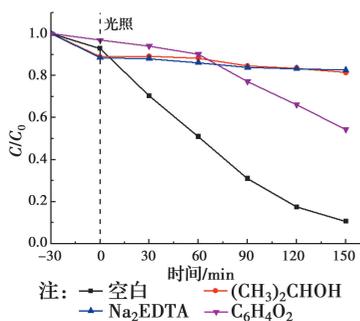


图 9 自由基捕获剂对 RhB 降解效率的影响

Fig. 9 Effect of the scavengers on the degradation rate of RhB

由图 9 可知,没有向反应溶液中加入捕获剂时,反应 150 min 后,RhB 的降解率为 89.3%。在反应溶液中加入 $\cdot OH$ 捕获剂异丙醇后,RhB 降解率为 18.5%。加入 h^+ 捕获剂乙二胺四乙酸二钠后,RhB 降解率为 17.2%。在反应溶液中加入 $\cdot O_2^-$ 捕获剂对苯醌后,RhB 降解率为 45.6%。由图 10 可以看出,异丙醇、乙二胺四乙酸二钠、对苯醌掩蔽的降解率分别为 79.3%、80.7%、48.9%。说明 $ZnTiO_3$ 光催化剂在催化反应过程中 $\cdot OH$ 、 h^+ 、 $\cdot O_2^-$ 在反应过程中都起作用,且 $\cdot OH$ 、 h^+ 的产生的量相近,比 $\cdot O_2^-$ 量多, $\cdot OH$ 、 h^+ 在催化反应中起主要作用。

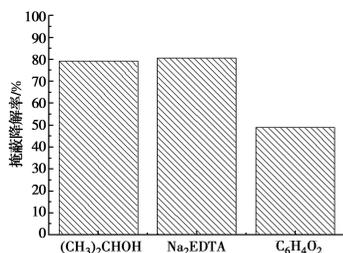


图 10 自由基降解掩蔽率

Fig. 10 Free radical degradation masking rate

$ZnTiO_3$ 对 RhB 降解的可能机制可以用 Butler 和 Ginley 模型计算的 $ZnTiO_3$ 的价带(VB)和导带(CB)能量来解释^[19]。

$$E_{VB} = \chi - E^e + 0.5E_g \quad (9)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (10)$$

式中: χ 为半导体的绝对电负性; E^e 为氢标度上的自由电子能量,4.5 eV; E_g 为半导体的带隙能量。

由公式计算可得, $ZnTiO_3$ 的 CB 为 -0.475 eV,VB 为 3.075 eV。在紫外光照射下,当光照强度大于或等于 $ZnTiO_3$ 带隙(3.55 eV)时,电子-空穴发生分离,电子跃迁到 CB, $ZnTiO_3$ 的 CB 电位达到了 $O_2/\cdot O_2^-$ (-0.33 eV)的氧化电位,电子与水中溶解氧反应生成 $\cdot O_2^-$, $ZnTiO_3$ 的 VB 电位比 $-OH/\cdot OH$ (+2.38 eV)和 $H_2O/\cdot OH$ (+2.72 eV)的还原电位更高,因此,价带中的空穴会与 OH^- 和 H_2O 反应产生 $\cdot OH$ 。强氧化性的 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$ 能将吸附至催化剂表面的罗丹明 B 分子直接矿化并完全降解染料。由于 $ZnTiO_3$ 的 VB 与 $-OH/\cdot OH$ (+2.38 eV)和 $H_2O/\cdot OH$ (+2.72 eV)的还原电位的电势差大于 $ZnTiO_3$ 的 CB 与 $O_2/\cdot O_2^-$ (-0.33 eV)的氧化电位之间的电势差,因此, $\cdot OH$ 、 h^+ 的产生量高于 $\cdot O_2^-$ 的产生量,与自由基清除实验显示的结果相符。其光催化反应机理图如图 11 所示。

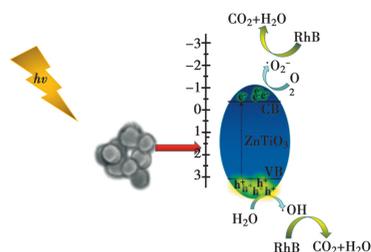


图 11 光催化机理图

Fig. 11 Photocatalytic mechanism diagram

3 结论

采用水热辅助的溶胶-凝胶法,以 CTAB 为模板剂合成纳米 $ZnTiO_3$,结论如下:

1) $ZnTiO_3$ 样品为纯六方相,形貌为类球形,粒径 50 nm 左右。带隙为 3.55 eV。 $ZnTiO_3$ 晶格中的化学吸附氧和空位氧可以捕获电子和空穴,有利于抑制电子-空穴的复合,从而提高催化活性。

2) 当催化剂用量为 1 g/L、RhB 初始浓度为 5 mg/L、pH 值为 3 时,光催化降解 RhB 效果最好,反应 150 min 后,RhB 降解率为 93.2%。

3) $ZnTiO_3$ 光催化剂在降解 RhB 过程是由 $\cdot OH$ 、 h^+ 、 $\cdot O_2^-$ 共同作用而产生的, $\cdot OH$ 、 h^+ 的产生量高于 $\cdot O_2^-$ 的产生量,说明 $\cdot OH$ 、 h^+ 在催化反应中起主要作用。

参考文献:

- [1] YAGUB M T, SEN T K, AFROZE S, et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A

- review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, 209: 172-184.
- [2] 崔迪, 庞长洸, 孔祥震, 等. 臭氧光催化氧化对印染废水的深度处理研究[J]. *中国给水排水*, 2013, 29(23): 114-116.
- CUI D, PANG C L, KONG X Z, et al. Application of ozone /photocatalytic oxidation to advanced treatment of printing and dyeing wastewater [J]. *China Water & Wastewater*, 2013, 29(23): 114-116. (in Chinese)
- [3] HOLKAR C R, JADHAV A J, PINJARI D V, et al. A critical review on textile wastewater treatments; Possible approaches [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 182: 351-366.
- [4] VAKILI M, RAFATULLAH M, SALAMATINIA B, et al. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 113: 115-130.
- [5] ZHOU P, YU J G, JARONIEC M. All-solid-state Z-scheme photocatalytic systems [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(29): 4920-4935.
- [6] 张武. ZnTiO₃ 相稳定性与低温烧结特性探究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
- ZHANG W. Phase stability and low temperature sintering properties of ZnTiO₃[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2018. (in Chinese)
- [7] 李丽芳, 程贵生, 肖春燕. 钛酸锌功能陶瓷的掺杂改性试验研究[J]. *佛山陶瓷*, 2019, 29(1): 20-22.
- LI L F, CHENG G S, XIAO C Y. Experimental study on doping modification of zinc titanate functional ceramics [J]. *Foshan Ceramics*, 2019, 29(1): 20-22. (in Chinese)
- [8] ABIRAMI R, KALAISELVI C R, KUNGUMADEVI L, et al. Synthesis and characterization of ZnTiO₃ and Ag doped ZnTiO₃ perovskite nanoparticles and their enhanced photocatalytic and antibacterial activity [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 281: 121019.
- [9] LI M T, JIAO B X. Synthesis and photoluminescence properties of ZnTiO₃: Eu³⁺ red phosphors via sol-gel method [J]. *Journal of Rare Earths*, 2015, 33(3): 231-238.
- [10] LV J, TANG M Z, QUAN R H, et al. Synthesis of solar heat-reflective ZnTiO₃ pigments with novel roof cooling effect [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(12): 15768-15771.
- [11] DUTTA D P, SINGH A, TYAGI A K. Ag doped and Ag dispersed nano ZnTiO₃: Improved photocatalytic organic pollutant degradation under solar irradiation and antibacterial activity [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(4): 2177-2187.
- [12] 赵翠连. M(Ca, Zn)TiO₃ 的水热-固相合成改性及光催化性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2013.
- ZHAO C L. Hydrothermal and solid-stat synthesis, modification and photocatalytic performance of M(Ca, Zn)TiO₃[D]. Changsha: Hunan University, 2013. (in Chinese)
- [13] 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.
- [14] ESKANDARLOO H, BADIEI A, BEHNAJADY M A, et al. Ultrasonic-assisted synthesis of Ce doped cubic-hexagonal ZnTiO₃ with highly efficient sonocatalytic activity [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 29: 258-269.
- [15] KONG J Z, LI A D, ZHAI H F, et al. Preparation, characterization and photocatalytic properties of ZnTiO₃ powders [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1/2/3): 918-923.
- [16] 冯汉坤, 蔡宗英, 田薇, 等. 溶胶-凝胶制备 ZnTiO₃ 粉体及其表征[J]. *有色金属科学与工程*, 2017, 8(1): 80-85.
- FENG H K, CAI Z Y, TIAN W, et al. Characterization of ZnTiO₃ powders prepared by Sol-gel process [J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2017, 8(1): 80-85. (in Chinese)
- [17] 李瑞楨, 徐秋鹏, 汪虹西, 等. 类石墨相 C₃N₄ 可见光催化还原 Cr(VI) 废水的研究[J]. *中国给水排水*, 2017, 33(5): 89-93.
- LI R Z, XU Q P, WANG H X, et al. Visible-light photocatalytic reduction of Cr(VI) wastewater using graphite-like carbon nitride [J]. *China Water & Wastewater*, 2017, 33(5): 89-93. (in Chinese)
- [18] WANG Y W, YUAN P H, FAN C M, et al. Preparation of zinc titanate nanoparticles and their photocatalytic behaviors in the photodegradation of humic acid in water [J]. *Ceramics International*, 2012, 38(5): 4173-4180.
- [19] RAVICHANDRAN K, SINDHUJA E. Fabrication of cost effective g-C₃N₄ + Ag activated ZnO photocatalyst in thin film form for enhanced visible light responsive dye degradation [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 221: 203-215.