

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.04.027

# 水热法制备 $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂及其光催化性能研究

刘 冷, 杜意恩, 李 军, 刘毓芳, 蔡雪梅, 陈勇强

(晋中学院化学化工学院, 晋中 030619)

**摘 要:** 本文以层状钛酸盐  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  为前驱体, 将其通过质子交换和插层反应剥离成  $[\text{Ti}_4\text{O}_9]^{2-}$  纳米片, 然后用 3 mol/L 的 HCl 溶液和 3 mol/L 的 NaOH 溶液将其调节成设定的 pH, 再往上述溶液中加入一定质量的六次甲基四胺和锌盐, 在水热条件下制备出高催化活性的  $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$  复合光催化剂. 通过 X-射线粉末衍射仪(XRD)和扫描电镜(SEM)表征了其结构和形貌, 并在光照条件下, 对不同条件下所制备的  $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$  复合光催化剂进行了光催化降解亚甲基蓝性能研究. 研究表明, 在  $\text{pH}=7.0$  条件下制备的  $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$  复合光催化剂展示出了较高的光催化性能.

**关键词:** 二氧化钛; 催化性能; 亚甲基蓝; 降解率

**中图分类号:** O657.32      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0490-6756(2018)04-0827-06

## The synthesis of $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ composite photocatalysts and their photocatalytic performances

LIU Leng, DU Yi-En, LI Jun, LIU Yu-Fang, CAI Xue-Mei, CHNE Yong-Qiang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jinzhong University, Jinzhong 030619, China)

**Abstract:** The  $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$  composite photocatalysts with high photocatalytic activity were synthesized by hydrothermal treatment of the  $[\text{Ti}_4\text{O}_9]^{2-}$  nanosheets after it was adjusted to a desired pH value with a 3 mol/L HCl solution and a 3 mol/L NaOH solution in the present of hexamethylenetetramine and  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . The  $[\text{Ti}_4\text{O}_9]^{2-}$  nanosheets were prepared by using the layered tetratitanate  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  as the processor. First, the  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  sample was converted into a protonic tetratitanate  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  by exchanging  $\text{K}^+$  of  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ . Then, the  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  was mixed with the triethanolamine (TEAOH) to obtain the  $\text{TEA}^+$ -intercalated tetratitanate compound. Finally, the  $\text{TEA}^+$ -intercalated tetratitanate compound was dispersed in massive amounts of distilled water to obtain the  $[\text{Ti}_4\text{O}_9]^{2-}$  nanosheets. The structures and morphologies of the  $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$  composite photocatalysts were investigated by using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron diffraction microscopy (SEM). Furthermore, the photocatalytic activities of the synthesized  $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$  composite photocatalysts were also characterized. The experimental results revealed that the  $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$  composite photocatalyst obtained at the value of  $\text{pH}=7.0$  exhibits the higher photocatalytic activity.

**Keywords:**  $\text{TiO}_2$ ; Catalytic performance; Methylene blue; Degradation rate

收稿日期: 2017-11-15

基金项目: 晋中学院博士科研项目; 晋中学院“131工程”创新团队建设计划; 山西高校科技研究开发项目(20121026)

作者简介: 刘冷(1972-), 男, 讲师, 研究方向为光催化剂的研究. E-mail: ycll66@126.com

通讯作者: 杜意恩. E-mail: duyien124@163.com

## 1 引言

自 Fujishima 和 Honda<sup>[1]</sup> 发现二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) 电极可以光解水制备  $\text{H}_2$  以来, 由于其在染料敏化太阳能电池<sup>[2]</sup>、气体传感<sup>[3]</sup>、锂离子电池<sup>[4]</sup>、光催化剂<sup>[5]</sup> 等众多领域潜在的应用前景, 使  $\text{TiO}_2$  受到研究者的广泛关注和深入研究. 在自然界中,  $\text{TiO}_2$  主要以锐钛矿 (Anatase, 四方晶系,  $I4_1/amd$  空间群)、金红石 (Rutile, 四方晶系,  $P4_2/mmm$  空间群) 和板钛矿 (Brookite, 正交晶系,  $Pbca$  空间群) 三种晶型存在, 其中锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  具有最高的光催化活性<sup>[6]</sup>.  $\text{TiO}_2$  晶型的不同是由于构成其结构的  $[\text{TiO}_6]^{8-}$  配位八面体的扭曲程度和联结方式不同造成的. 在锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  结构中, 组成其结构的  $[\text{TiO}_6]^{8-}$  配位八面体是轻微扭曲的, 且每个  $[\text{TiO}_6]^{8-}$  配位八面体与其相邻的 8 个  $[\text{TiO}_6]^{8-}$  配位八面体通过 4 个共顶点和 4 个共边相联结, 形成三维网状结构 (图 1(a)); 在金红石型  $\text{TiO}_2$  结构中, 组成其结构的  $[\text{TiO}_6]^{8-}$  配位八面体也是不规则的, 是轻微扭曲的, 且每个  $[\text{TiO}_6]^{8-}$  配位八面体与其相邻的 10 个  $[\text{TiO}_6]^{8-}$  配位八面体通过 2 个共边和 8 个共顶点相联结, 形成三维网状结构 (图 1(b)); 在板钛矿型  $\text{TiO}_2$  结构中, 组成其结构的  $[\text{TiO}_6]^{8-}$  配位八面体的联结方式比较复杂, 但也是通过共顶点和共边相联结的 (图 1(c)).

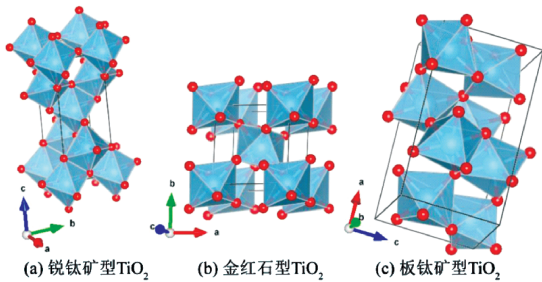


图 1 三种晶型  $\text{TiO}_2$  的晶体结构模拟图

Fig. 1 Crystal structures of three polymorphs of  $\text{TiO}_2$

目前, 合成锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  晶体的方法有很多种, 主要有溶胶-凝胶法<sup>[7]</sup>、胶束与反向胶束法<sup>[7]</sup>、超声分散法<sup>[8]</sup>、水热合成法/溶剂热合成法<sup>[9]</sup> 等. 在众多合成方法中, 水热合成法/溶剂热合成法由于所需设备简单、易于操作, 而且所制得的  $\text{TiO}_2$  晶体的颗粒半径较小、颗粒分布均匀而且团聚较少, 成为最广泛使用的合成方法. 然而, 由于合成锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  晶体的带隙能较大 ( $E_g = 3.2 \text{ eV}$ ), 仅能吸收可见光范围内的紫外光, 使其对太阳光的利用率

较低; 而且光激发的光生电子和光生空穴容易发生再复合, 导致其光催化性能降低<sup>[10]</sup>. 鉴于此, 研究者通过离子掺杂对锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  晶体进行了改性, 以提高其光催化活性.

本研究以  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  为前驱体, 通过质子交换、剥离等工序制备出  $[\text{Ti}_4\text{O}_9]^{2-}$  纳米片, 并调节该纳米片溶液为设定的 pH, 然后加入六次甲基四胺做为形貌控制剂, 掺入一定量的硝酸锌, 制备出了  $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$  复合光催化剂, 并用 XRD 和 SEM 表征了其结构和形貌. 最后通过光催化降解亚甲基蓝溶液, 测定了不同 pH 条件下合成的  $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$  复合光催化剂的光催化性能. 研究表明, 在 pH=7.0 条件下所合成的  $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$  复合物展现出了优越的光催化活性, 其在 90 min 时, 对亚甲基蓝的降解率为 56.54%. 尽管前人已采用了多种方法制备 Zn 掺杂的  $\text{TiO}_2$  纳米复合材料以提高其光催化性能, 然而以  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  为前驱体制备  $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$  复合光催化剂却很少研究. 本文的研究工作为合成  $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$  复合光催化剂提供了一种新的研究思路, 有望解决纺织工业水体污染问题.

## 2 实验

### 2.1 试剂和仪器

试剂: 无水碳酸钾、二氧化钛、三乙醇胺、六次甲基四胺、HCl、NaOH、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (天津市博迪化工有限公司, 均为分析纯); 亚甲基蓝 (AR, 北京化工厂).

仪器: 立式行星磨 (XQM-0.4L 型, 长沙天创粉末技术有限公司)、电子天平 (ESJ2004 型, 沈阳龙腾电子有限公司)、箱式高温烧结炉 (KSL-1400X-A1 型, 合肥科晶材料技术有限公司)、磁力搅拌器 (85-2 型, 上海天达仪器有限公司)、雷磁 pH 计 (PHS-3E 型, 上海仪电科学仪器股份有限公司)、恒温鼓风干燥箱 (GZX-GF101-2-BS 型, 上海跃进医疗器械有限公司)、循环水式多用真空泵 (SHZ-D(III) 型, 巩义市科瑞有限公司)、砂芯过滤装置 (津腾科技)、紫外线 UV 固化灯 (A-250 型, 上海铭耀玻璃五金工具厂)、X-射线粉末衍射仪 (Rigaku MiniFlex II 型, 日本理学株式会社)、扫描电子显微镜 (S-900X 型, 日本东京 HITACHI 株式会社)、紫外-可见分光光度计 (TU-1901 型, 北京普析通用仪器责任有限公司).

## 2.2 实验方法

2.2.1 层状钛酸钾 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 的合成 以碳酸钾 (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 和锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 为原料,采用固相法合成. 首先将 0.105 mol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (14.5109 g) 和 0.400 mol TiO<sub>2</sub> (15.9800 g) 样品加入到玛瑙罐中,加入氧化锆球,置于球磨机中球磨 120 min,再置于箱式高温烧结炉中于 960 °C (升温速率为 5 °C/min) 烧结 24 h,然后降温至 25 °C (降温速率为 5 °C/min),合成出 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 样品.

2.2.2 层状钛酸 H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 的合成 量取质量分数为 35~37% 的浓盐酸 168 mL,加入容积为 2500 mL 的烧杯中,向其中加入 1832 mL 的蒸馏水配制成 2000 mL 1.0 mol/L 的稀盐酸溶液. 将上述研磨后的 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 样品,加入到上述烧杯中,然后放置在磁力搅拌器上,磁力搅拌 24 h. 静止后,倾出上层清液,再向该烧杯中加入 2000 mL 1.0 mol/L 的盐酸溶液,磁力搅拌 24 h,重复操作 3 次,以完成质子交换. 将质子交换后的产物用循环水式多用真空泵进行抽滤,并用大量蒸馏水清洗,直到滤液呈中性为止,然后将滤纸上的固体取出来,放到玻璃表面皿上,放置在室温下进行干燥. 干燥后,即可得到 H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 固体.

2.2.3 [Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> 纳米片胶态悬浮液的制备 称取 5 g 所合成的 H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 样品加入到 100 mL 反应釜中,向其中加入 50 mL 三乙醇胺 (triethanolamine),密封后置于恒温鼓风干燥箱中于 100 °C 溶剂热反应 24 h. 冷却至室温后,将反应釜中的混合液转移至 1000 mL 烧杯中,向其中依次加入 50 mL 无水乙醇、900 mL 蒸馏水,放置在磁力搅拌器上磁力搅拌 3 天,以将三乙醇胺插层的 H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 剥离成 [Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> 纳米片.

2.2.4 ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂的制备 分别取 50 mL 上述所制备的 [Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> 纳米片胶态悬浮液置于不同的聚四氟乙烯反应釜中,用 3 mol/L HCl 和 3 mol/L NaOH 溶液将其调节至设定的 pH (0.5~13.5) 后,再向其中依次加入 0.25 g 六次甲基四胺和 0.1 g Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,磁力搅拌均匀后,密封,最后置于恒温鼓风干燥箱中,于 180 °C 温度下溶剂热反应 24 h,冷却后,用砂芯过滤装置过滤后得到 ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 固体. 由于 ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 固体中含有未完全分解的有机物,使得样品呈现褐色. 最后将得到的 ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 样品置于箱式高温烧结炉中,于 450 °C 烧结 1 h 得到白色的 ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 固体.

## 2.2.5 ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂的光催化性能

称量 0.0156 g 亚甲基蓝,加入到 100 mL 的小烧杯中,加入蒸馏水使其完全溶解. 将所得溶液转移到 2000 mL 的容量瓶中,并加蒸馏水稀释到刻度线,配制成浓度为 7.5 ppm 的亚甲基蓝溶液. 分别称取 0.0500 g 在 pH 为 3.0、5.0 和 7.0 时制备的 ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合材料样品,分别加入到 3 个 250 mL 烧杯中,向其中分别加入上述所配制的 7.5 ppm 的亚甲基蓝溶液 150 mL,放于磁力搅拌器上混合均匀后密封静置于黑暗处 48 h,使之达到吸附-去吸附平衡. 然后取上层清液 4 mL 于小试管中,将剩余液体放于磁力搅拌器上,搅拌均匀后在紫外灯照射下继续搅拌并光照,每隔 15 min,取 4 mL 的悬浮液,离心以除去 ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂. 亚甲基蓝的降解速率通过使用紫外分光光度计测定紫外灯照射前后亚甲基蓝溶液的浓度变化确定. 光降解效率根据下列公式计算<sup>[11]</sup>:

$$\eta = [(c_0 - c_t) / c_0] \times 100\%$$

其中  $c_0$  是亚甲基蓝溶液被催化剂吸附后的浓度,  $c_t$  是亚甲基蓝溶液被光照射后的浓度,  $\eta$  是亚甲基蓝的降解率.

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 衍射图谱分析

图 2 是以 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 为起始原料所合成的 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>、H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 和三乙醇胺离子 (TEA<sup>+</sup>) 插层的 H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 的 XRD 衍射图谱. 从图 2 中可以看出 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 样品 (JCPDS 32-0861) 的基本层间距  $d_{\text{basal}}$  为 0.87 nm, 对应于 (200) 晶面. 质子交换 3 天后,其基本层间距  $d_{\text{basal}}$  减小到 0.77 nm, 对应于 H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 样品. 进一步经 TEA<sup>+</sup> 离子插层后,其基本层间距  $d_{\text{basal}}$  又增大为 1.82 nm, 表明 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 样品成功发生了质子交换反应生成了 H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 样品 (JCPDS 38-0700) 和 TEA<sup>+</sup> 离子的插层反应生成了 TEA<sup>+</sup> 插层的 H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. 将 TEA<sup>+</sup> 离子插层后的 H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 样品浸入蒸馏水中,搅拌 24 h,得到含 [Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> 纳米带的胶体悬浮液.

图 3 为 pH 为 0.5~4.0 范围内时,所合成的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 衍射图谱. 从图中可以看出,所得产品全部为 ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 的复合物. 在 2 $\theta$  值为 25.40°、38.00°、48.20°、54.14°、55.24°、62.96°、68.95°、70.54° 和 75.14° 处的衍射峰分别对应于锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(220)、(116) 和 (215) 晶面,与

锐钛矿标准卡 PDF # 21-1272 的特征衍射峰一致,且衍射峰随 pH 的增大而增大,表明晶体尺寸增大,结晶度增强.从图 3 中可以看出,除了锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰,在 2θ 值为 11.84°、30.22°、35.50° 和 43.48° 处的衍射峰分别对应于 ZnTiO<sub>3</sub> 的(110)、(220)、(311)和(400)晶面.

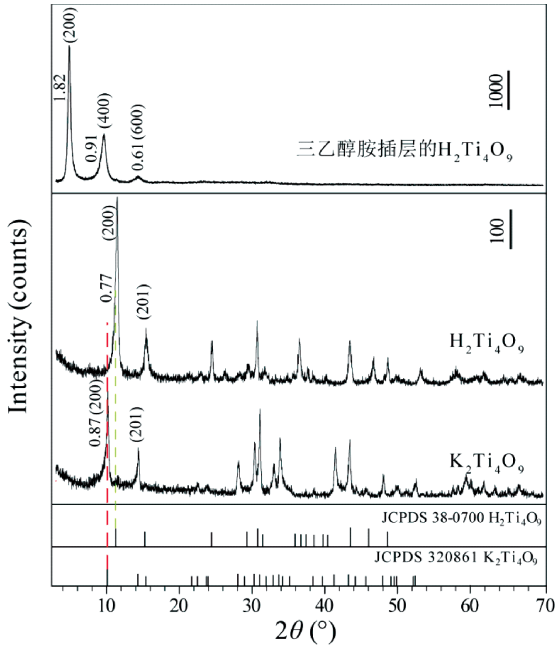


图 2 所合成的 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>、H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 和三乙醇胺插层的 H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 的 XRD 衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of the obtained K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> and triethanolamine-intercalated H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> samples

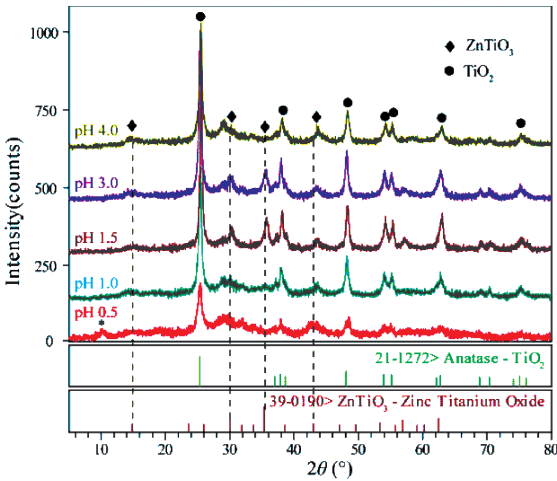


图 3 在 pH 为 0.5~4.0 范围内所合成的 ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂的 XRD 衍射图谱

Fig. 3 XRD patterns of the ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite photocatalysts obtained at pH 0.5~4.0

锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 衍射图谱.从图中可以看出,所得产品也全部为 ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 的复合物.在 2θ 值为 25.34°、38.06°、48.24°、54.20°、55.24°、62.94°、69.12°、70.38° 和 75.40° 处的衍射峰分别对应于锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(220)、(116)和(215)晶面,与锐钛矿标准卡 PDF # 21-1272 的特征衍射峰一致,且衍射峰随 pH 的增大而增大,表明晶体尺寸增大,结晶度增强.从图 4 中可以看出,除了锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰,在 2θ 值为 14.90°、28.90° 和 43.46° 处的衍射峰分别对应于 ZnTiO<sub>3</sub> 的(110)、(220)和(400)晶面.上述分析结果表明成功合成了 ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合物.

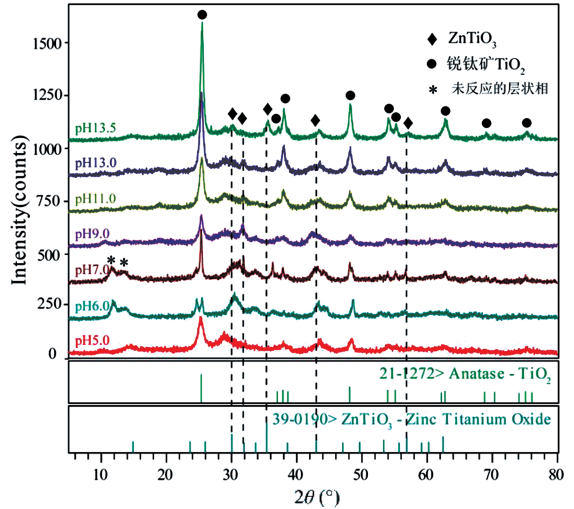


图 4 在 pH 为 5.0~13.5 范围内所合成的 ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂的 XRD 衍射图谱

Fig. 4 XRD patterns of the ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite photocatalysts obtained at pH 5.0~13.5

### 3.2 ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合物的形貌分析

图 5 是在 pH 为 0.5~9.0 范围内,所合成的 ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合物的扫描电子显微镜图.从图 5 (a~f) 可以看出,在 pH 为 0.5~9.0 范围内所合成的样品的形貌均为纳米带状,其宽度约为 0.5 μm,长度约为几个 μm.但随着 pH 的升高,纳米带状颗粒的表面不再光滑,而是变得粗糙不平.

### 3.3 不同 ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合物的光催化性能

对于所合成的 ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>,通过光降解亚甲基蓝实验来评价其光催化性能.图 7 是在不同 pH 条件下合成的不同 ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 样品在紫外灯照射下对亚甲基蓝溶液的降解曲线.从图中可以看出,在紫外光照射 90 min 时,亚甲基蓝降解效率的顺序为:空白(13.5%) < pH3.0-ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

图 4 为 pH 为 5.0~13.5 范围内时,所合成的



(50.3%) < pH5.0-ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (54.5%) < pH7.0-ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (56.6%)。这是由于光催化活性与晶体的结晶度有关,随着 pH 升高,所合成

样品的结晶性提高,导致光催化性能提高。综上可知,在 pH=7.0 条件下所合成的 ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合物,表现了最好的光催化活性。

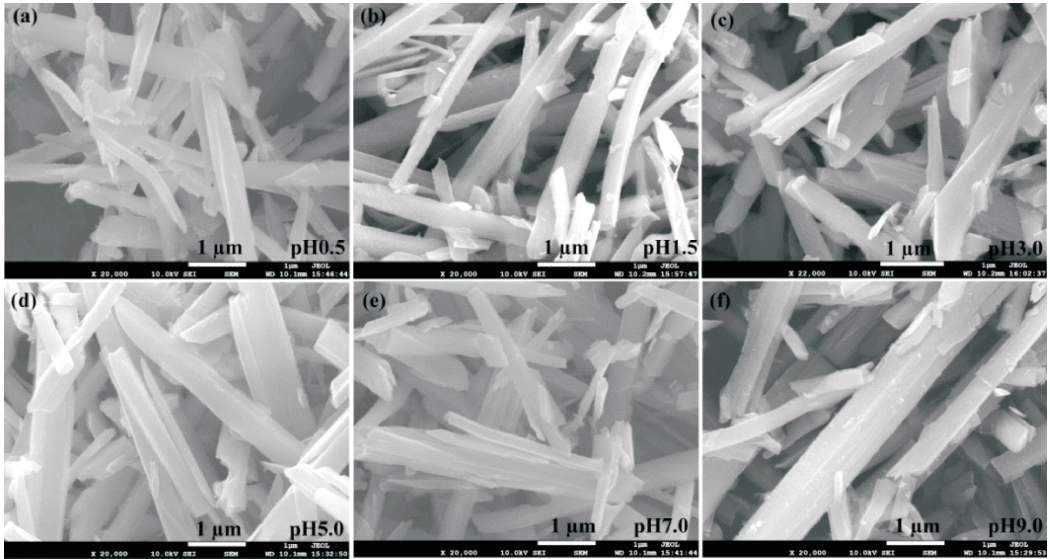


图 5 在 pH 为 0.5~9.0 范围内所合成的 ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂的扫描电镜图  
Fig. 5 SEM images of ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite photocatalysts obtained at pH 0.5~9.0

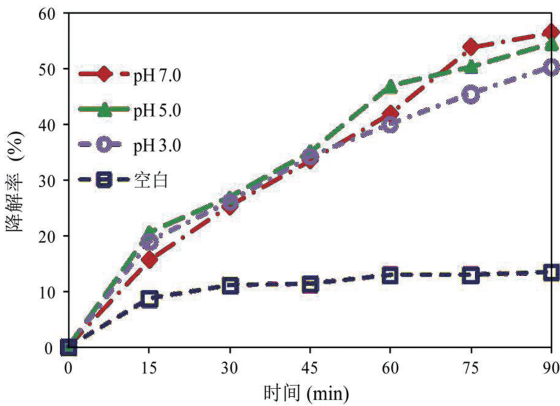


图 7 存在催化剂和无催化剂时亚甲基蓝溶液的降解率随光照时间的变化  
Fig. 7 Time-dependent photodegradation profiles of methyl blue in the presence and absence of ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite photocatalysts under ultraviolet irradiation

### 4 结 论

以 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 为原料采用固相反应法合成了层状钛酸盐 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, 通过质子交换、剥离反应获得了三乙醇胺离子插层的 H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 纳米带胶态悬浮液, 最后通过调节纳米带胶态悬浮液至设定的 pH, 掺杂 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 利用水热合成法获得了带状形貌的 ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合材料。将不同 pH 条件下获得样品进行光催化降解亚甲基蓝, 研究发现, 亚

甲基蓝降解效率的顺序为: 空白 (13.5%) < pH3.0-ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (50.3%) < pH5.0-ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (54.5%) < pH7.0-ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (56.6%)。对于所合成的 ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合材料, pH7.0-ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 对于亚甲基蓝的降解效率最大, 具有一定的研究价值。

### 参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238: 37.
- [2] Xie F X, Cheng S J, Lu S M, *et al.* Functions of self-assembled ultrafine TiO<sub>2</sub> nanocrystals for high efficient dye-sensitized solar cells [J]. ACS Appl Mater Inter, 2014, 6: 5367.
- [3] 韩雪, 郭天超, 刘斯禹. 二氧化钛基纳米材料传感器的研究进展 [J]. 科技创新导报, 2016, 13: 51.
- [4] 龙刘扬. 二氧化钛中空微纳结构的合成及锂离子电池性能研究 [D]. 安徽师范大学, 2014.
- [5] Du Y E, Feng Q, Chen C D, *et al.* Photocatalytic and dye-sensitized solar cell performances of {010}-faceted and [111]-faceted anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals synthesized from tetratitanate nanoribbons [J]. ACS Appl Mater Inter, 2014, 6: 16007.
- [6] Du Y E, Du D J, Feng Q, *et al.* Delithiation, exfoliation and transformation of rock-salt-structured

- $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  to highly exposed  $\{010\}$ -faceted anatase [J]. ACS Appl Mater Inter, 2015, 7: 7995.
- [7] Pierre A C, Pajonk G M. Chemistry of aerogels and their applications [J]. Chem Rev, 2002, 102: 4243.
- [8] 杜意恩, 白杨, 刘毓芳. 超声分散法制备  $\text{WS}_2/\text{TiO}_2$  复合光催化剂及其光催化性能[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2017, 54: 829.
- [9] Du Y E, Bai Y, Liu Y F, *et al.* One-pot synthesis of  $[111]$ -/ $\{010\}$  facets coexisting anatase nanocrystals with enhanced dye-sensitized solar cell performance [J]. ChemistrySelect, 2016, 1: 6632.
- [10] 朱晓东, 李浩宇, 易倩. Zn 掺杂  $\text{TiO}_2$  的制备与形貌研究 [J]. 成都大学学报: 自然科学版, 2017, 46: 275.
- [11] Zheng J Y, Bao S H, Guo Y, *et al.* Anatase  $\text{TiO}_2$  films with dominant  $\{001\}$  facets fabricated by direct-current reactive magnetron sputtering at room temperature: oxygen defects and enhanced visible-light photocatalytic behaviors [J]. ACS Appl Mater Inter, 2014, 6: 5940.

**引用本文格式:**

中文: 刘冷, 杜意恩, 李军, 等. 水热法制备  $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$  复合光催化剂及其光催化性能研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2018, 55: 827.

英文: Liu L, Du Y N, Li J, *et al.* The synthesis of  $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$  composite photocatalysts and their photocatalytic performances [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2018, 55: 827.