

聚乙烯吡咯烷酮辅助液相沉淀法制备立方相 ZnTiO_3 棒及其光催化降解罗丹明 B 的研究

李俊生¹ 吴家瑞¹ 徐美艳¹ 夏至¹ 谭冲² 左金龙¹

(1. 哈尔滨商业大学食品工程学院, 哈尔滨 150076; 2. 哈尔滨商业大学药学院, 哈尔滨 150076)

摘要 以聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30)为模板剂,采用液相沉淀法制备一维立方相 ZnTiO_3 材料。经热重/差示量热(TG/DSC)、X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和红外光谱(FT-IR)等测试手段对其形成条件、组成、结构和形貌进行了表征。结果表明:在 600℃ 焙烧 3h 可制备出具有棒状立方相的 ZnTiO_3 材料,平均长度约 8 μm,平均直径约 0.5 μm。该材料在紫外光条件下,对罗丹明 B 溶液光催化表现出良好的降解效果。

关键词 立方相 ZnTiO_3 棒,液相沉淀法,光催化,罗丹明 B

Preparation of cubic ZnTiO_3 rods by PVP-assisted liquid phase precipitation and photocatalytic degradation of rhodamine B

Li Junsheng¹ Wu Jiarui¹ Xu Meiyang¹ Xia Zhi Tan Chong² Zuo Jinlong¹

(1. School of Food Science and Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076;
2. School of Pharmacy, Harbin University of Commerce, Harbin 150076)

Abstract Cubic ZnTiO_3 rods were prepared by a PVP-assisted precipitation process. The phase composition, structure and morphology of the rods were characterized by TG/DSC, XRD, SEM and FT-IR. The results revealed that the average length and average diameter of the rods with uniform one-dimensional morphology were 8 μm and 0.5 μm respectively when calcination at 600℃ for 3h. The cubic ZnTiO_3 rods showed good degradation for rhodamine B under UV light irradiation.

Key words cubic ZnTiO_3 rod, liquid phase, precipitation method, photodegradation, rhodamine B

日益枯竭的化石能源危机和愈发严重的环境污染是当今世界的两个重要议题。而过渡金属氧化物因为具有光催化降解有机污染物和光催化制氢两方面的主要应用而得到科研人员的广泛关注。在紫外光的照射下, ZnO 和 TiO_2 的光生电子和空穴分别是强氧化剂和强还原剂,使其成为应用广泛的紫外光催化材料,用于降解各种含有机染料和无机污染物的有害废水^[1]。 TiO_2 带隙宽度为 3.2 eV,具有较高的化学稳定性、低廉的成本以及不含毒性等优点^[2]; ZnO 的带隙宽度虽然与 TiO_2 相近,但具有较高量子效率这一优点使其适合用于降解有机污染物,然而在酸性悬浊水溶液中易发生光腐蚀这一缺点却限制了 ZnO 的应用范围^[3-4]。

遗憾的是紫外光辐射只占整个太阳光辐射的

5%左右,提高光催化材料的可见光催化效率才能充分利用太阳光辐射,因此如何提高 ZnO 和 TiO_2 材料在可见光下的催化效率成为光催化材料的研究焦点。通常采用表面改性^[5-7]、半导体耦合^[8-10]、带隙改性^[11-12]和掺杂改性^[13-14]等方法来提高材料对低能量光子的吸收率,其中半导体耦合可以提高光生电子和空穴的分离率,并可增大光催化材料的比表面积,增加活性位置,改善反应动力学条件,减小禁带宽度,扩展光谱响应性、稳定性和催化活性^[15]。 ZnO-TiO_2 复合体系有正钛酸锌(Zn_2TiO_4)^[16]、六方偏钛酸锌(hexagonal ZnTiO_3)^[17]和立方偏钛酸锌(cubic ZnTiO_3)^[18] 3 种化合物存在。 ZnTiO_3 属于 ABO_3 型的钙钛矿型复合氧化物,该型材料具有稳定的晶体结构、优异的电磁性能和较高的光催化

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,硕士,副教授,主要研究方向为废水处理技术研究。

活性等优点,被广泛应用于环境保护和工业催化领域^[19-21]。此外,较高的电子-空穴对复合率是 ZnTiO_3 和其他可见光催化材料面临的另一问题,它严重影响了 ZnTiO_3 材料的光催化效率。研究表明增加材料的长径比可以改变电荷传输的途径,解耦载流子的收集方向,提高光子捕获率^[22-23]。因此,以满足特定的光催化氧化-还原应用为目的,采用调整原料和合成路径为手段,可控地制备棒状、线状、带状和管状等一系列具有一维形貌的材料成为研究的热点^[24]。

本研究以聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30)为模板剂,采用液相沉淀法制备一维棒状 ZnTiO_3 粉末,并以罗丹明 B 模拟染料废水来考察其紫外光催化性能,旨在获得一种高效、稳定、廉价并且方便回收再利用的光催化剂。

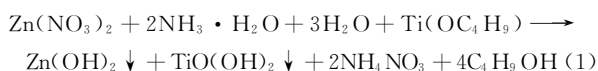
1 实验部分

1.1 药品

乙二醇(分析纯),天津市永大化学试剂有限公司;六水合硝酸锌(分析纯),天津市天力化学试剂有限公司;钛酸丁酯(分析纯),天津市光复精细化工研究所;二水合乙酸锌(分析纯),天津市福晨化学试剂厂;聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30,分析纯),天津博迪化工有限公司;罗丹明 B(分析纯),上海展云化工有限公司;25%氨水(分析纯,质量分数),天津市基准化学试剂有限公司;无水乙醇(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 ZnTiO_3 的制备

准确称量 25.0g PVP-K30、7.5g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 8.5g $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 分别配制 1.0L 的 PVP-K30、0.5L 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.5L 的 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 乙二醇溶液,并将 Zn 源溶液和 Ti 源溶液缓慢混合均匀,得到混合溶液;以 PVP-K30 溶液为母液,将混合溶液和 25%浓氨溶液同时缓慢滴加至母液中,并保持溶液温度为 50℃ 剧烈搅拌均匀,控制反应体系酸碱为中性($\text{pH} \approx 7$),生成白色絮状 $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{TiO}(\text{OH})_2$ 沉淀,沉淀反应按式(1)进行。



将沉淀离心分离并用无水乙醇反复洗涤后烘干,得到白色的钛酸锌前驱体粉末,取部分用于热分析,其余在空气中 550~750℃ 的温度煅烧 3h,沉淀反应装置如图 1 所示。

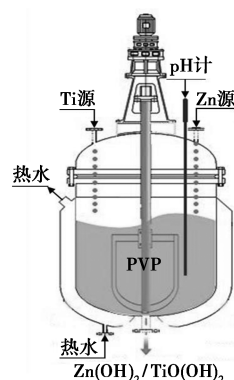


图1 液相沉淀法合成 ZnTiO_3 的沉淀反应装置图

1.3 催化剂的表征

采用同步热分析仪(STA449F3 型,德国耐驰仪器制造有限公司)进行前驱体的热分析(TG/DTA),测试条件:空气气氛,温度范围:25~1000℃,升温速率:10°/min;采用大功率旋转阳极 X 射线衍射仪(XRD,D/max-rB 型,荷兰帕纳科公司)分析样品的相结构和晶粒大小,靶材为 Cu 靶,扫描速率 1.0°/min,步长 0.02°,扫描范围 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$;采用场发射扫描电子显微镜(SEM,S4700 型,日本日立高新技术公司)观察样品的表面微观形貌;采用可见分光光度计(V-1000 型,翱艺仪器有限公司)测定溶液吸光度;采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet-iS10 型,美国 Thermo Fisher 公司)测定样品的结构及骨架振动,测量范围:400~4000 cm^{-1} 。

1.4 光催化实验

光催化紫外光源为紫外线杀菌消毒灯(ECTL01 型,上海益辰电子科技有限公司),配制浓度为 250mg/L 的罗丹明 B 溶液,将催化剂均匀分散其中,反应过程中剧烈搅拌,间隔一定时间取样并离心分离,测量上清液的吸光度,回收的光催化剂进行再利用。

在实验浓度范围内,罗丹明 B 溶液的吸光度与浓度符合朗伯-比尔定律,可以用吸光度代替浓度计算脱色率,见式(2)。

$$D = \frac{[(C_0 - C)/C_0] \times 100\%}{[(A_0 - A)/A_0] \times 100\%} \quad (2)$$

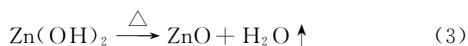
式中, C_0 和 C 分别为初始浓度和降解后浓度,mg/L; A_0 和 A 分别为初始吸光度、降解后吸光度。

2 结果与讨论

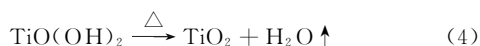
2.1 热分析

ZnTiO_3 前驱体样品的 TG/DSC 曲线见图 2。

由图可见,前驱体的热重变化可以分为 3 个阶段:第一个阶段从室温到 229.8℃,失重率 43.17%。该阶段为吸热过程,对应的在 DSC 曲线 197.3℃ 处出现明显的吸热峰为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 发生分解脱掉水分子的反应,对应的分解反应如式(3)所示。



229.8~489.8℃ 是失重的第二阶段,失重率 26.21%。该阶段为放热过程,对应在 DSC 曲线 339.8℃ 处出现明显的放热峰,为 $\text{Ti}-\text{OH}$ 脱羟基,对应的反应方程式如式(4)所示。



最后一个失重阶段发生在 489.8~637.3℃,失重率 0.02%。该阶段为放热反应,对应在 DSC 曲线上 542.3℃ 处出现的微弱放热峰,为立方相 ZnTiO_3 晶体开始形成,对应的反应方程式如式(5)所示。



在 637.3℃ 以上基本观察不到样品的失重现象,但在 DSC 曲线上 782.3℃ 左右出现了一个放热峰,为立方相 ZnTiO_3 向六方相 ZnTiO_3 转变,与文献报道一致^[18]。

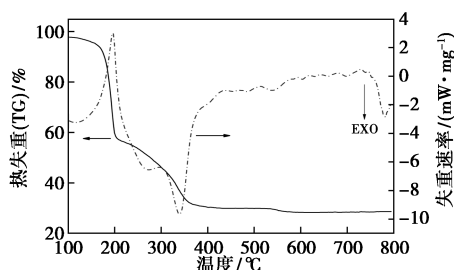


图 2 ZnTiO_3 前驱体样品的 TG/DSC 曲线图

2.2 物相分析

根据以上的 TG/DSC 分析可知,立方相 ZnTiO_3 的结晶温度在 550℃ 左右,相转变温度在 750℃ 以后,所以接下来将选择 500~700℃ 这一温度区间作为前驱体的焙烧温度考查范围,并通过 XRD 分析焙烧产物的结晶特性。图 3 为前驱体分别在 500℃、550℃、600℃、650℃ 和 700℃ 下焙烧 3h 所得产物的 XRD 谱图。

由图可见,500℃ 煅烧的样品衍射峰中未出现任何 ZnO 和 TiO_2 的特征峰,并且已经能观察到立方相 ZnTiO_3 的特征峰(ICDD PDF # 39-0190),但基线上翘且峰型粗钝,说明立方相 ZnTiO_3 已初步生成但结晶度不高。随着焙烧温度升高至 600℃,XRD 谱图基线平直且峰型尖锐,说明 600℃ 下焙烧

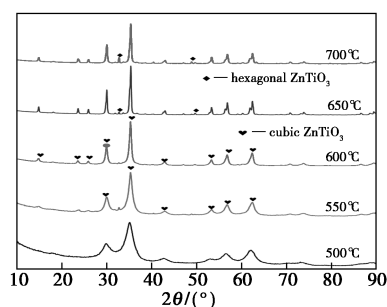


图 3 前驱体在不同温度下所得焙烧产物的 XRD 谱图

可获得晶型良好的纯立方相 ZnTiO_3 。此后,650℃ 和 700℃ 焙烧产物物相除立方相 ZnTiO_3 外,还含有少量六方相 ZnTiO_3 (ICDD PDF # 26-1500) 已开始形成,与 TG/DSC 结果一致。由 XRD 表征结果可知,立方相 ZnTiO_3 的稳定存在温度区间较窄,因此宜选择在 600℃ 下焙烧以获得纯净立方相 ZnTiO_3 。

2.3 形貌分析

对前驱体分别在 500℃、550℃ 和 600℃ 焙烧 3h 后制备的棒状立方相 ZnTiO_3 形貌进行 SEM 观察,结果见图 4。

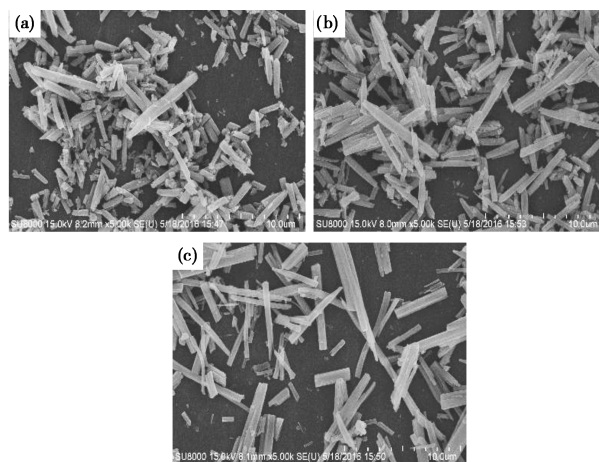


图 4 前驱体在 500℃ (a)、550℃ (b) 和 600℃ (c) 下焙烧所得棒状立方相 ZnTiO_3 的 SEM 图

由图 4(a) 可见,前驱体在 500℃ 下的焙烧产物形状不规则,长径比较小,平均长度约 3μm,平均直径 0.5μm;与图 4(a) 相比,550℃ 下棒状 ZnTiO_3 的长径比明显增大,平均长度约 5μm,平均直径约 0.5μm,但仍有较多形状不规则的产物存在;600℃ 时,棒状 ZnTiO_3 的长径比继续增加,平均长度约 8μm,平均直径约 0.5μm,且不规则产物显著减少,表明随着焙烧温度的提高,晶粒逐渐发育完全,晶型不断趋于完整,棒状立方相 ZnTiO_3 的长径比逐渐增加,材料形状趋于规则,这与 XRD 分析结果相一致。

2.4 FT-IR 分析

前躯体分别在 500°C 、 550°C 和 600°C 焙烧 3h 后所制棒状立方相 ZnTiO_3 的 FT-IR 谱图见图 5。

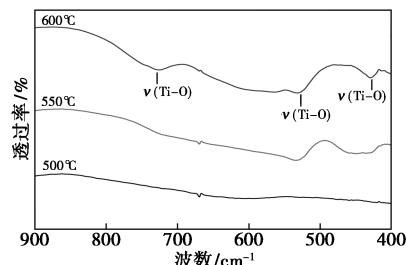


图5 前躯体分别在 500°C 、 550°C 和 600°C 焙烧 3h 后所制棒状立方相 ZnTiO_3 的 FT-IR 谱图

由图可见,随着焙烧温度的逐渐升高, $400\sim 800\text{cm}^{-1}$ 范围内的特征谱带逐渐显现,该吸收谱带为立方晶系 ZnTiO_3 中的 Ti—O 伸缩振动,表现出八面体 TiO_6 群的特征,和文献报导一致^[25]。

2.5 棒状立方相 ZnTiO_3 的光催化性能分析

在 ZnTiO_3 用量为 250mg/L ,罗丹明 B 溶液初始浓度为 5mg/L ,pH 为 7 的条件下,进行了罗丹明 B 溶液光催化降解实验,研究了光照、吸附和光催化时间对罗丹明 B 溶液脱色率的影响规律,结果见图 6。

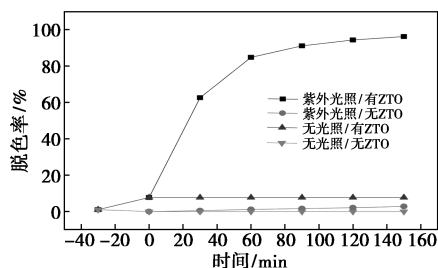


图6 光照、吸附和光催化时间对罗丹明 B 溶液脱色率的影响

由图可见,在无光照且无 ZnTiO_3 存在时,罗丹明 B 溶液脱色率为零,表明其能稳定存在。在无 ZnTiO_3 存在时,只进行紫外光照,罗丹明 B 溶液脱色率变化微小;在无光照,但有 ZnTiO_3 存在时,罗丹明 B 溶液脱色率在最初 30min 有少量上升,主要是由于 ZnTiO_3 对罗丹明 B 分子的吸附作用,之后曲线保持平缓的趋势是因为吸附达到了饱和;在光照且有 ZnTiO_3 存在时,光催化 90min 以后罗丹明 B 溶液脱色率达 91.1%,主要是由于受能量大于能带隙的紫外光照射后,立方相 ZnTiO_3 产生高能电子-空穴对并产生氧化还原体系,与水及溶解氧作用生成了具有高度化学活性的 $\cdot\text{OH}$ 自由基,与吸附在

ZnTiO_3 表面的罗丹明 B 分子发生氧化还原反应使之降解。实验结果表明棒状立方相 ZnTiO_3 的光催化效果良好,此外由于棒状 ZnTiO_3 具有较大的长径比,可以很容易回收,回收产物的催化活性没有明显的降低。

3 结论

采用液相沉淀法制备,以 PVP-K30 为模板剂,在 600°C 焙烧 3h 制备出一维棒状立方相 ZnTiO_3 光催化材料,平均长度约 $8\mu\text{m}$,平均直径约 $0.5\mu\text{m}$ 。在 ZnTiO_3 用量为 250mg/L ,罗丹明 B 溶液初始浓度为 5mg/L ,pH 为 7 的条件下,光催化 90min 以后罗丹明 B 溶液脱色率达 91.1%,并且随着反应时间的延长,脱色率仍有增加的趋势。

参考文献

- [1] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology C Photochemistry Reviews, 2000, 1(1): 1-21.
- [2] Miyauchi M, Nakajima A, Watanabe T, et al. Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films[J]. Chemistry of Materials, 2002, 14(6): 2812-2816.
- [3] Sakthivel S, Neppolian B, Shankar M V, et al. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO_2 [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003, 77(1): 65-82.
- [4] Fouad O A, Ismail A A, Zaki Z I, et al. Zinc oxide thin films prepared by thermal evaporation deposition and its photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2006, 62(1-2): 144-149.
- [5] Chatterjee D, Dasgupta S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology C Photochemistry Reviews, 2005, 6(2-3): 186-205.
- [6] Chatterjee D, Mahata A. Visible light induced photodegradation of organic pollutants on dye adsorbed TiO_2 surface[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2002, 153(1-3): 199-204.
- [7] 宋肖飞, 蔡以兵, 王委委, 等. 多孔 TiO_2 纳米纤维的制备及其对染料废水的光催化降解性能研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(4): 263-266.
- [8] Wu L, Yu J C, Fu X. Characterization and photocatalytic mechanism of nanosized CdS coupled TiO_2 nanocrystals under visible light irradiation[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2006, 244(1-2): 25-32.
- [9] Ho W, Yu J C. Sonochemical synthesis and visible light photocatalytic behavior of CdSe and CdSe/ TiO_2 nanoparticles[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2006, 247(1):

- 268-274.
- [10] Liu J, Rong Y, Songmei L. Preparation and characterization of the $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ photocatalyst with visible-light activity[J]. Rare Metals, 2006, 25(6): 636-642.
- [11] Ihara T, Miyoshi M, Iriyama Y, et al. Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2003, 42(4): 403-409.
- [12] Justicia I, Garcia G, Battiston G A, et al. Photocatalysis in the visible range of sub-stoichiometric anatase films prepared by MOCVD[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(23): 4605-4608.
- [13] Colis S, Bieber H, Bégin-Colin S, et al. Magnetic properties of Co-doped ZnO diluted magnetic semiconductors prepared by low-temperature mechanosynthesis[J]. Chemical Physics Letters, 2006, 422(4-6): 529-533.
- [14] 崔香, 董如林, 陈智栋, 等. 具有可见光活性的 Na 掺杂 ZnO 光催化剂的制备研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(6): 216-218.
- [15] Cannon A S, Morelli A, Pressler W, et al. The low temperature processing of titanium dioxide films by the addition of trimesic acid[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2005, 36(2): 157-162.
- [16] Cole S S, Nelson W K. The system zinc oxide-titanium dioxide, zinc orthotitanate and solid solutions with titanium dioxide [J]. Journal of Physical Chemistry, 1938, 42(2): 245-251.
- [17] Dulln F H, Rase D E. Phase equilibria in the system ZnO-TiO_2 [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 43(3): 125-131.
- [18] Yamaguchi O, Morimi M, Kawabata H, et al. Formation and transformation of ZnTiO_3 [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 70(5): 97-98.
- [19] 李红花, 汪浩, 严辉. ABO_3 钙钛矿型复合氧化物光催化剂设计评述[J]. 化工进展, 2006, 25(11): 1309-1313.
- [20] Yan X, Zhao C, Zhou Y, et al. Synthesis and characterization of ZnTiO_3 with high photocatalytic activity[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(7): 2272-2278.
- [21] 张艳苹, 刘海峰, 霍冀川. 钙钛矿型氧化物薄膜的制备及光催化降解染料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2018, 46(9): 55-59.
- [22] Weng B, Liu S. One-dimensional nanostructure based materials for versatile photocatalytic applications[J]. Rsc Advances, 2014, 4(25): 12685-12700.
- [23] Liu S, Tang Z R, Sun Y, et al. One-dimension-based spatially ordered architectures for solar energy conversion[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(15): 5053-5075.
- [24] Zhou X, Yang H, Wang C, et al. Visible light induced photocatalytic degradation of rhodamine B on one-dimensional iron oxide particles[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(40): 17051-17061.
- [25] Hosono E, Fujihara S, Onuki M, et al. Low-temperature synthesis of nanocrystalline zinc titanate materials with high specific surface area[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 87(9): 1785-1788.

收稿日期: 2019-08-15

科思创与汉高强强联手为高效锂离子电池封装提供粘合剂解决方案

随着汽车电气化的不断发展, 强大的锂离子电池已成为电动汽车领域的中心话题。尽管电池系统的设计因制造商而异, 但所有汽车电池技术都拥有共同的性能目标, 即寿命更长、操作更安全、总成本更低、可靠性更强。科思创与汉高日前合作开发了一款解决方案, 通过结合汉高的紫外线(UV)固化粘合剂与科思创的高紫外线透过聚碳酸酯合金, 可将圆柱形锂离子电池高效地固定于塑料电池座内。

整车厂商正将大规模、高效率 and 低成本的锂离子电池组件视作竞争的先决条件, 以应对严峻的电动汽车降价压力。汉高的乐泰(Loctite) AA 3963 电池组件粘合剂与科思创的高紫外线透过聚碳酸酯合金拜本兰® (Bayblend®) 符合大批量自动注胶技术的要求, 粘合剂能够灵活且快速固化。此外, 专业研制的丙烯酸粘合剂适用于由特殊阻燃塑料制成的电池座。这款粘合剂对基材具有很强的附着力, 同时针对较长的开放时间 with 较短的固化周期, 具有良好的生产适应性。

汉高欧洲电动汽车业务负责人 Frank Kerstan 解释

说: “能在较短的周期内以灵活的工艺完成大批量生产制造, 这一点非常关键。乐泰是一款按需固化的单部件粘合剂, 经整车厂商认可, 可将圆柱形锂离子电池固定到载体中。经高速注胶后, 物料可以忍受较长的开放时间, 提高了整个流程的适应性, 以应对意外的生产中断。在所有电池被放入电池座, 且粘合剂注入完成之后, 固化步骤将由紫外线激活, 耗时不到 5 秒。”这是区别于传统制造的主要优势, 在传统制造流程中, 固化可能需要几分钟至几小时不等, 因此需要额外的零件存储空间。

电池座采用科思创拜本兰® FR3040 EV 聚碳酸酯 + ABS 合金制造。这款塑料在厚度仅 1mm 时, 即可达到美国 UL 公司 UL94 阻燃性 V-0 等级, 且对波长 380nm 以上的紫外线具有良好的透过性。

科思创聚碳酸酯业务部电动交通市场开发经理 Steven Daelemans 表示: “这款材料使我们能够制造出尺寸稳定的零件, 这是自动化批量封装所必需的。结合乐泰粘合剂的快速固化能力, 这一材料组合为大规模圆柱形锂离子电池模块的生产提供了一种创新方法。” (新型)