

金属有机框架化合物制备多孔碳负载 TiO_2 光催化剂

苏 帅, 徐 清*, 范冬梅, 干 宁

(宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 为开发一种易降解水中有机污染物的高效催化剂, 使用水热法合成了一种 Zn-Ti 基的金属有机框架化合物作为前驱体模板, 再通过在不同温度下烧结而获得一系列具有高比表面积的介孔新型纳米复合材料. 运用 XRD、SEM、BET、TG、UV-vis DRS、UV-vis 等一系列检测方法对新材料进行表征, 并使用高压汞灯作为光源降解亚甲蓝(MB)这一代表性有机污染物来检测其催化效果. 结果表明, 烧结温度在 950°C (ZTOF-P9.5) 时表现出良好的催化效果, 并且其降解 MB 的速率是商业型 TiO_2 (P25) 的 2.5 倍, 主要是因为锐钛矿型和金红石型 TiO_2 混合掺杂; 此外, 由于 Zn^{2+} 被碳热还原成金属 Zn, 而 Zn 在高于其沸点的条件下蒸发, 从而形成较高比表面积和均匀的孔径分布, 所以显著提高了该催化剂的光催化活性.

关键词: 水热法; Zn-Ti; 介孔纳米材料; 光催化

中图分类号: O69

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2018) 05-0102-07

因 TiO_2 价格低廉、无污染, 同时催化活性高、氧化能力强, 所以极具研究意义. 然而纯 TiO_2 存在两大缺陷阻碍了其进一步的研究^[1]: (1) 禁带宽度为 3.2 eV, 仅能利用波长小于 387 nm 的紫外光, 自然光中紫外波段仅占 7%, 远远无法满足需求^[2]; (2) 被激发的电子-空穴对较易复合, 量子产率较低. 大多数研究提升其光催化性能是通过元素掺杂来实现, 无机非金属掺杂、无机金属掺杂、无机非金属与金属共掺三大类是研究的主要方向^[3-5]. 近年来, 一系列含 TiO_2 负载碳纳米材料被制备出来, 如 TiO_2 /碳纳米管^[6]、 TiO_2 /石墨烯^[7-8]等复合材料, 其优点在于 TiO_2 作为纳米颗粒被多孔碳基质支撑, 由于这种结构的特殊性质, 一些复合材料表现出比纯 TiO_2 更高的表面积和更好的光催化活性. 碳载体的孔隙率与微孔相结合, 可以增加基材的吸附和孔隙度, 以促进物质的传输. 金属有机框架化合物(MOFs)是一种由金属离子和有机配体形成的具有多孔性的晶体材料^[9-10], 由于其高表面积, 均匀和可调控的孔隙分布, 已经在催化^[11]、存储^[12]、

分离^[13]、传感等领域得到了广泛的研究. 由于金属有机骨架(MOFs)其多孔性, 能增加比表面积和电荷迁移, 含 Ti 的 MOFs 展示出极好的光催化活性. 但是依然存在以下 Ti-MOFs 合成及使用的难题^[14]: (1) Ti 金属-配体的键结合或解离过程具有可逆性, 阻止了结晶产物形成; (2) 大多数钛源与有机配体结合后易发生严重水解, 不利于 Ti-MOFs 在水溶液中进行催化反应; (3) 大多数羧酸盐具有不对称性及较差连接性, 不利于钛离子与其桥联成周期性的网状结构.

本文将 Ti-Zn 有机金属框架化合物(ZTOF)热解成金属氧化物/碳复合材料, 可大大提高水稳定性, 虽然牺牲了 MOFs 结晶度, 但可获得较高的比表面积和均匀的孔径分布, 其催化性能高于商业型 TiO_2 (P25).

1 材料的合成

1.1 Ti-Zn 有机框架化合物的合成

将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (892.4 mg) 和 2-羟基对苯二

收稿日期: 2017-03-31.

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 浙江省自然科学基金 (LY16B050004); 宁波市自然科学基金 (2014A610045); 宁波市科技富民惠民项目 (2015C50059); 宁波市江北科技计划项目 (2013A0125); 宁波大学王宽诚基金.

第一作者: 苏帅 (1990-), 男, 湖南长沙人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 材料合成及光催化. E-mail: 1505252283@qq.com

*通信作者: 徐清 (1979-), 男, 湖北武汉人, 副教授, 主要研究方向: 材料合成. E-mail: xuqing@nbu.edu.cn

甲酸(547.8 mg)溶解在 N, N-二甲基甲酰胺(DMF) (15 mL)中。当加入钛酸四丁酯(IV)(0.30 mL)并溶解时,溶液变成亮黄色。将黄色溶液转移到 20 mL 密封的玻璃小瓶中,在鼓风干燥箱中程序控温,在 300 min 内加热至 90 °C,并在此温度下保持 1 440 min,然后在 300 min 内加热至 120 °C,并保温 3 300 min。得到橙色晶体产物,用 DMF 洗涤 30 次,先后用甲醇浸泡 2 d 和二氯甲烷浸渍 1 d,最后在 100 °C 下真空干燥 1 d,得到橙色粉末 Ti-Zn 有机金属框架化合物(ZTOF)。

称取一定量的 ZTOF 置于管式炉,在氩气(Ar)流下从室温程序升温至 350 °C,并保温 300 min,获得 350 °C 热解催化剂黑色粉末(ZTOF-P3.5)。另称取一定量的 ZTOF 置于管式炉,在氩气(Ar)流下从室温程序升温至 450 °C,并保温 30 min; 40 min 内程序升温至 550 °C,保温 300 min,得到黑色粉末 ZTOF-P5.5。在类似条件下,ZTOF-P7.5、ZTOF-P9.5 分别对应 750 °C、950 °C 合成。

通过 UV-vis 分光光度计检测 MB 的降解率来评价制备所得催化剂的光催化活性。使用 300 W 水银(Hg)灯作为反应光源。本文使用典型的光催化试验方法,将 20 mg 催化剂浸入 60 mL 质量浓度为 20 mg·L⁻¹ 的 MB 水溶液(20×10⁻⁶)中。在光化学反应器中暗反应 2 h,以达到催化剂与 MB 溶液的吸附平衡。在光催化反应阶段,根据催化剂催化反应的快慢,在一定时间间隔内取少量溶液(10 min, 5 mL),将悬浮液离心去除固体颗粒。然后用 UV-vis 分光光度计扫描 400~800 nm 范围内的吸光度,并观察计算在 664 nm 下检测 MB 的紫外吸收。在光照射时间相等情况下,使用光催化数据来拟合基于下式的一级动力学反应,

$$kt = \ln \frac{C_0}{C},$$

式中, k 为表观一级速率常数, min⁻¹; t 为时间, min; C_0 和 C 分别是在时间 0 和 t 时 MB 的浓度。

1.2 测试仪器及条件

通过 X 射线衍射(XRD)(Cu, K α , Bruker D8)进行样品表征。使用体视显微镜(上海比目, TIL-3400)和扫描电子显微镜(日立, SEM, S-4800)分析样品的形貌特征。使用美国麦克默瑞(ASAP, 2020, HD88)的 N₂ 吸附/解吸等温线计算分析(SBET)表面积和孔

径分布情况。使用 X 射线光电子能谱(XPS)测试分析其能谱(岛津 AXIS ULTRA DLDX)。使用日本日立(SII TG/DTA7300)空气气氛中升温速率为 10 °C·min⁻¹, 测得热重分析(TGA)。由日本岛津分光光度计(UV-VIS-NIR UV3150)测得 UV-vis 紫外可见漫反射光谱(DRS)数据。UV-vis 紫外吸收光谱使用北京析普 UV-vis 分光光度计(TU-1901)测试。使用西安德派生物有限公司光催化反应仪器(BL-GHX-1D)进行光降解实验,并用 300 W 高压 Hg 灯作为光源。

2 结果与讨论

2.1 样品的 X 射线粉末衍射图谱分析(PXRD)

由图 1 样品 X 射线粉末衍射图谱分析可知,图中出现 25.3°(101), 39.1°(112), 62.6°(204), 62.9°(116) 是典型的锐钛矿型 TiO₂ 特征峰(JCPDS 21-1272)。同时在 ZTOF-P9.5 中出现了金红石型 TiO₂(JCPDS 21-1276 对应 27.47°, 36.02°, 54.29°出现相应特征峰), 2 种晶相的混合有助于提高其催化性能, 两相产生混晶效应, 可使光生电子和空穴发生有效的分离, 减少其复合几率^[15]。在 ZTOF-P5.5 热解的样品中, 出现了代表纤锌矿 ZnO(JCPDS 75-0576 对应 31.69°, 36.23°, 56.20°出现相应特征峰)的特征峰, 原因可能是在较高温度下, ZnO 部分迁移率增加, 使得它们一起迁移, 形成更好的结晶度。然而, 这些 ZnO 峰在较高的 950 °C 热解温度(ZTOF-P9.5)下消失, 可能是因为 ZnO 在高温下进行了碳热还原。样品在 950 °C 热解时, 通过图谱发现了 TiO (JCPDS 12-0754)和 Ti₃O₅(JCPDS 11-0217)的特征峰。研究发现, 因为锌还原和碳热还原的协同作用, 使得 ZTOF 中 Ti⁴⁺还原成 Ti₃O₅。

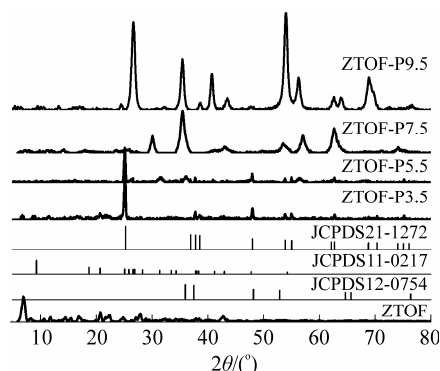


图1 不同样品的 PXRD 图谱

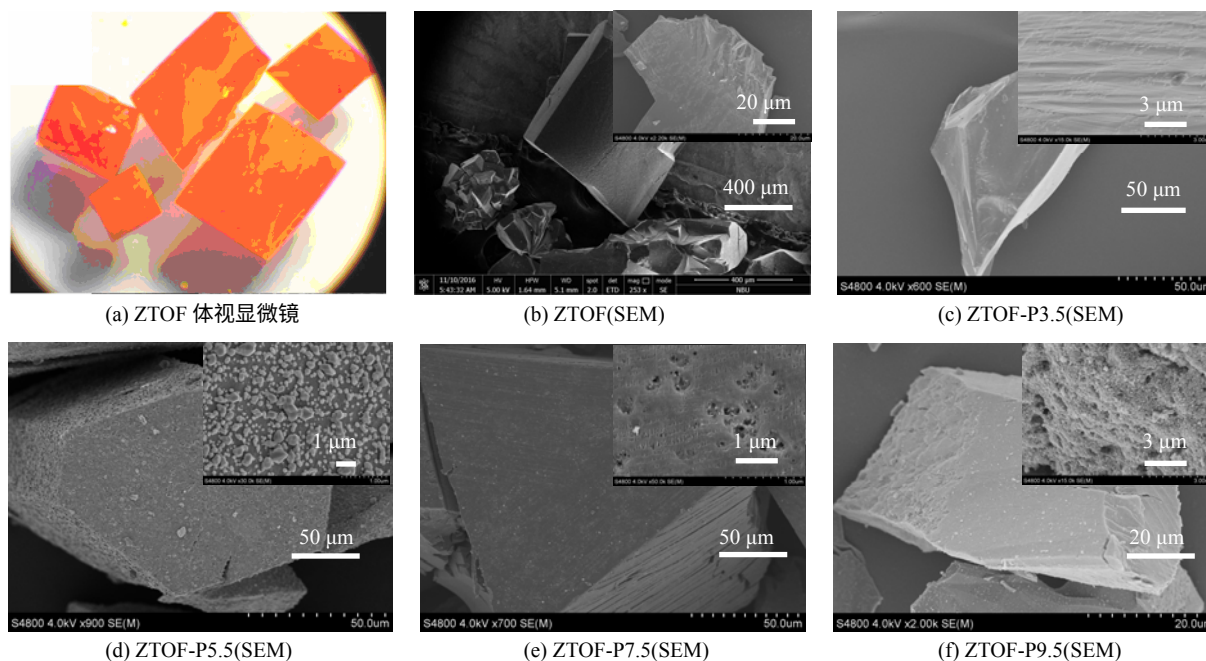


图2 ZTOF的体视显微镜图及SEM图像

2.2 样品的体视显微镜与扫描电子显微镜(SEM)形貌分析

图2给出了ZTOF的体视显微镜图及4个样品和扫描电子显微镜(SEM)图像。ZTOF是一种橙黄色晶体,晶粒大小约300~600 μm,主要呈现出立方体型结构(图2(a)和(b))。随着温度的升高,H、O的失去,使其表面不再光滑(图2(c)和(d)),通过图2(d)发现ZTOF-P5.5表面更加粗糙,甚至出现颗粒,这正好与PXRD数据在550 °C时出现Zn的特征峰一致,其颗粒应是Zn迁移至表面或H、O损失,导致框架收缩而显露。然而,温度的进一步升高却出现了不同与ZTOF-P3.5和ZTOF-P5.5不同的现象,ZTOF-P7.5(图2(e))开始出现不均匀的孔径分布。ZTOF-P9.5(图2(f))则出现排列更加致密的孔径,这种现象的出现可能是Zn元素在高温煅烧时达到相对应的沸点而挥发,同时也佐证ZTOF-P9.5在950 °C时PXRD中无Zn的特征峰出现。因孔径的出现将提供更多的活性位点,所以使污染物溶液与催化剂能更加充分的接触。

2.3 样品的比表面积和孔径分布图谱分析(SBET)

在77 K环境下使用N₂吸附等温线来评估这些材料的比表面积和孔隙率。依据IUPAC分类可知,所有样品是在吸脱-吸附之间具有完整闭合磁滞回线,属于混合型I/IV等温线。ZTOF的比表面积为

423 m²·g⁻¹,其孔径分布数据显示在3.9 nm孔径(图3)。ZTOF前体的高表面积和微孔结构在350 °C热解的样品(ZTOF-P3.5)中完全破坏,由于框架的塌陷和晶体裂纹,其BET表面积为22 m²·g⁻¹。将热解温度提高到550 °C(ZTOF-P5.5)时,其BET表面积将提高到170 m²·g⁻¹,当进一步将热解温度提高到750 °C时,ZTOF-P7.5的BET表面积升至589 m²·g⁻¹。当热解温度进一步升高至高于Zn沸点(907 °C)的950 °C时,ZTOF-P9.5中显示比表面积急剧增加,BET表面积为822 m²·g⁻¹,其孔径大小为3.7 nm和10.6 nm。

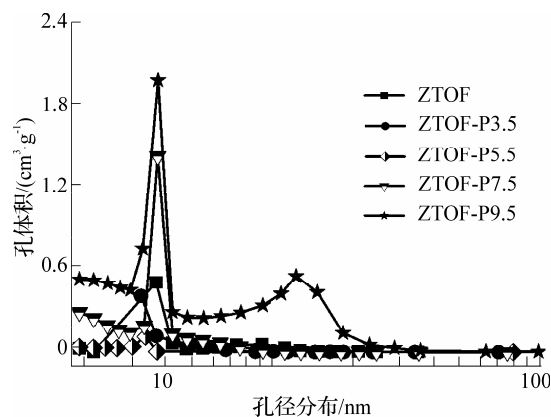


图3 孔径分布曲线

根据Chen的报道^[16],在较高温下,ZnO的碳热还原可以大大加快。从ZTOF-P7.5到ZTOF-

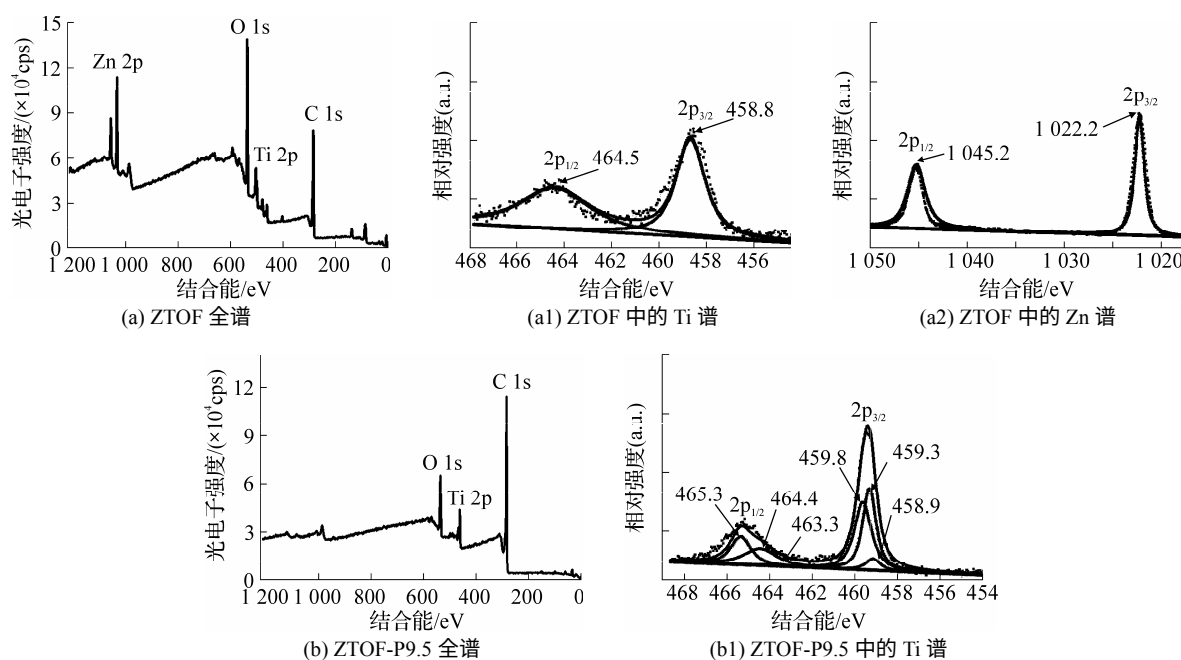


图4 样品的XPS图谱

P9.5 的比表面积得到极大增加,这是因为在高于 Zn 沸点(907 °C)的温度下^[17],存在金属 Zn 的还原和蒸发。此外,由于 Zn 和 Ti 的存在,在热解过程中通过 Zn 蒸发形成的孔和通道为 TiO_x 产生和停留提供位置。催化活性 TiO_x 位点可以很容易地被引导,进而增加催化活性。

2.4 样品的 X 射线光电子能谱(XPS)

挑选几个具有代表性样品,通过 X 射线光电子能谱(XPS)进行热解样品的元素组成和价态的进一步研究。图4中(a)、(b)分别为 ZTOF、ZTOF-P9.5 的 XPS 完整图谱,其相应元素峰位如图中所示,主要有 C 1s、O 1s、Ti 2p、Zn 2p。随着温度的升高 Zn 元素的峰位强度开始下降,当温度超过 Zn 的熔沸点,在 ZTOF-P9.5(图4(b))中信号完全消失,这与 PXRD 数据基本吻合,也证实 SEM 中空穴的形成是因为 Zn 挥发造成。图4(a1)中 458.8 eV 2p_{3/2} 和 464.5 eV 2p_{1/2},图4(b1)中 459.3 eV 2p_{3/2} 和 464.4 eV 2p_{1/2} 处均是对应的 Ti⁴⁺ 特征峰,表明大多数 Ti 仍然以 Ti⁴⁺ 存在,这可能是因为次级结构中 Ti 的一小部分阻止了 TiO₂ 的有效填充和结晶。然而在 ZTOF-P9.5 的图4(b1)) XPS 光谱中,可清晰地发现 Ti³⁺ (456.3 eV 2p_{1/2} 和 459.8 eV 2p_{3/2}) 和 Ti²⁺ (458.9 eV 2p_{3/2} 和 463.3 eV 2p_{1/2}),这也佐证了 PXRD 数据中证明 Ti₂O₃ 和 TiO 的存在。

2.5 样品的热重分析(TG)

为研究样品热稳定性,在空气氛围中使用热重分析(TG)ZTOF, ZTOF-P3.5, ZTOF-P5.5, ZTOF-P7.5 和 ZTOF-P9.5。从图5可以看出,0~100 °C主要是催化剂中自由水的损失。因环境和样品自身原因,导致自由水的存在是无法避免的,且放置时间越久,相应水含量越多,ZTOF-P9.5 因放置时间太久而出现比其他样品在 100 °C时更多损失。温度的升高导致 H 和 O 的损失。在 250~400 °C间,ZTOF-P9.5 曲线开始有轻微向上扭曲,这可能是 Ti³⁺ 和 Ti²⁺ 氧化以及 C 的损失共同作用导致的现象。当程序温度上升至 450 °C左右,所有产物都严重损失,ZTOF 损失达 71.8%, ZTOF-P3.5 损失 32.9%, ZTOF-

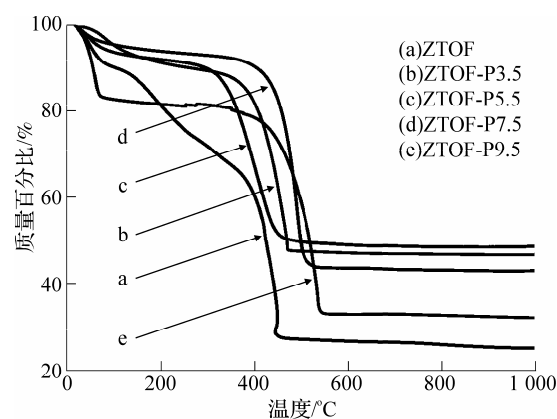


图5 不同样品的热重分析

P5.5 损失 44.3%, ZTOF-P7.5 损失 15.7%, 而 ZTOF-P9.5 损失 67.2% 时所需温度到达 560 °C. 综合观察发现, 其主要原因是 C 的燃烧. 450 °C 后样品质量基本没有变化和损失, 剩余产物为 Ti 的氧化物.

2.6 样品的紫外可见-漫反射光谱(UV-vis)

由图 6 可知, 样品均在紫外光区域均有响应, 对波长小于 385 nm 的紫外光催化剂能有所响应. ZTOF, ZTOF-P3.5, ZTOF-P5.5, ZTOF-P7.5 和 ZTOF-P9.5 紫外光激发波长分别为 345, 351, 353, 401 nm, 而 P25 的紫外光激发波长则为 388 nm. ZTOF-P9.5 比 P25 相比明显红移了 13 nm, 这可能是因为 TiO 和 Ti₃O₅ 带宽改变引起的变化. 此外, ZTOF 在大于 387 nm 的可见光区有响应达到 597 nm 范围, 但作为金属有机框架化合物的一种, 正如前文所提, 因在水溶液中出现水解而导致无法利用. 在未来研究中, 将寻找适当方法克服水解问题, 从而使其能实际应用.

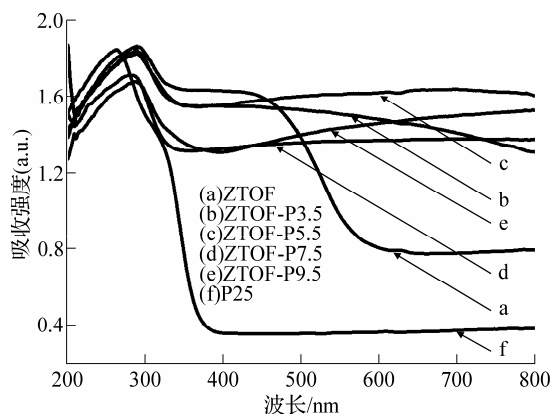


图 6 不同样品的紫外-可见漫反射光谱

2.7 催化剂对亚甲基蓝(MB)的光催化降解性能分析

催化剂性能是否良好直接取决于其催化降解效果. 如图 7(a)所示, 所有样品都可在 Hg 灯光照下, 通过在水溶液中亚甲基蓝(MB)的光降解直接评估其光催化活性, 催化活性随着热解温度提高而增加. MB 经过 50 min 光催化降解后, ZTOF-P9.5 催化剂降解效果最为明显, 其 MB 的降解率达到 99.3%, 高于 ZTOF-P7.5 的 46.6%, ZTOF-P5.5 的 34.3%, ZTOF-P3.5 的 9.3%. 这种催化性能也优于 P25 型纯 TiO₂, P25 在相同条件下降解效率仅为 66.3%. 从图 7(b)可见, 所有样品降解效率的动力学反应都符合一级动力学方程. ZTOF-P9.5 降解效率常数为 0.056 min⁻¹, 比 P25(0.022 min⁻¹)快 2.5 倍,

证明了 ZTOF-P9.5 降解动力学优于 P25, 而其他样品均表现出较差性能, 其余催化剂效率常数分别为 0.013 min⁻¹(ZTOF-P7.5), 0.008 1 min⁻¹(ZTOF-P5.5) 和 0.001 9 min⁻¹(ZTOF-P3.5). ZTOF-P9.5 优异光催化活性主要有 2 个因素: (1)催化活性位点. 与其他热解样品相比, ZTOF-P9.5 含有大量的 TiO 和 Ti₂O₃, 部分还原的 TiO_x 具有比纯 TiO₂ 更好的光催化活性, 较高的氧空位密度可更好地捕获电子^[18-19]. (2)由于金属 Zn 的还原和蒸发, ZTOF-P9.5 的表面积和孔隙度显著增加. 此外, ZTOF 中 Zn 和 Ti 的存在使热解过程中形成的 TiO_x 停留在由 Zn 蒸发产生的孔径和通道中. 因此, TiO_x 活性位点能很容易地通过底物导致高反应动力学. 尽管在 ZTOF-P5.5 和 ZTOF-P3.5 的中具有较高光催化活性的 ZnO 纳米颗粒存在, 但是在热解过程中缺少额外的孔隙形成机理, 使得这些位点底物无法获得有效利用, 导致催化活性大大降低.

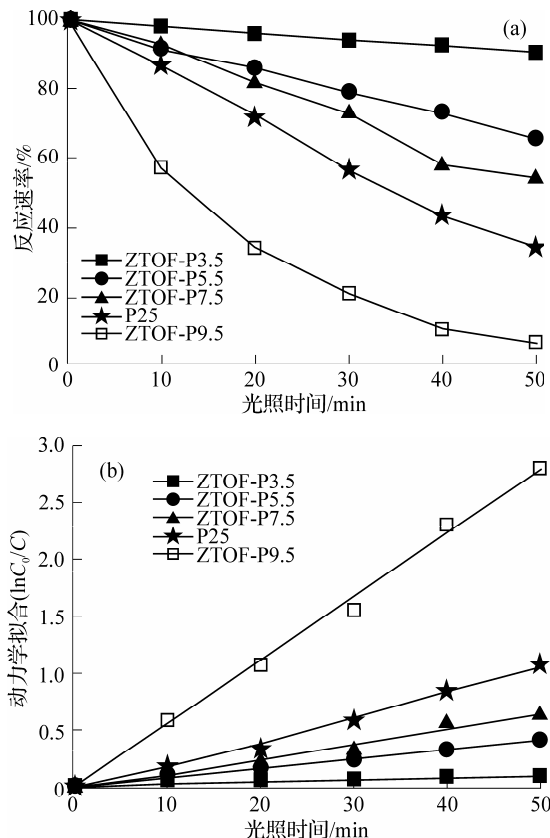


图 7 不同样品对 MB 溶液光降解曲线(a)及动力学曲线(b)

2.8 催化剂的再循环性和稳定性

验证一种光催化剂是否优异, 还需进一步测试其循环性能来最终判定, 因 ZTOF-P9.5 具有良好

的催化降解效果, 但其循环性能还需要进一步测试. 如图8所示, ZTOF-P9.5 在5次相同条件下重复光催化降解 MB, 其第5次循环催化效率仍然能达到 96.54%. 因此可以证明 ZTOF-P9.5 的循环稳定性同样优异.

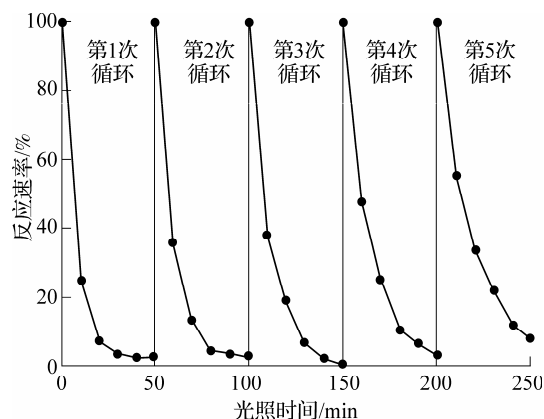


图8 催化剂 ZTOF-P9.5 在 50 min 内降解 MB 的循环曲线

3 小结

通过水热法合成 Zn-Ti 金属有机框架化合物前驱体, 经过不同温度烧结得到的多孔碳负载 TiO₂ 光催化剂展现了优异的催化性能, 其中 ZTOF-P9.5 突出表现了良好的孔径分布和催化性能. 由于 ZTOF-P9.5 中的 Zn²⁺ 阳离子可以被碳热还原成金属 Zn, 进而在高于其沸点的条件下蒸发, 该过程可视作孔径形成机理, 从而使得热解样品的比表面积显著增加, 并形成均匀的孔隙分布, 同时锐钛矿型和金红石型 TiO₂ 混合, 使光生电子和空穴发生有效的分离, 减少其复合几率. 以上这些因素导致 ZTOF-P9.5 催化剂对于 MB 的光降解具有很大的催化活性. 此外, ZTOF-P9.5 也显示了良好的循环稳定性. ZTOF-P9.5 的催化效果也优于商业 TiO₂, 这使其在光催化处理偶氮化合物中更具应用价值.

参考文献:

- [1] Li Z. Carbon-doped TiO₂: Synthesis, characterization and visible light photocatalytic activities for environmental remediation[J]. Bulletin of Materials Science, 2013, 36(3): 367-372.
- [2] Ökte A N, Resat M S, Inel Y. Quantum yields and relative photonic efficiencies of substituted 1,3-dihydroxybenzenes[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry, 2000, 134(1):59-70.
- [3] Ohno T, Mitsui T, Matsumura M. Photocatalytic activity of S-doped TiO₂ photocatalyst under visible light[J]. Chemistry Letters, 2003, 32(4):364-365.
- [4] Tong T, Zhang J, Tian B, et al. Preparation of Ce-TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide based on esterification reaction and study on its photocatalytic activity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 315(1):382-388.
- [5] 郝星宇, 赵丹, 庞先勇, 等. 离子交换法制备介孔 TiO₂/CdS 纳米复合光催化剂及性能研究[J]. 宁波大学学报(理工版), 2013, 26(4):49-55.
- [6] Dong H, Qu C, Zhang T, et al. Synthesis of multi-walled carbon nanotubes/TiO₂ composite and its photocatalytic activity[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2016, 16(3):2646-2651.
- [7] Woan K, Pyrgiotakis G, Sigmund W. Photocatalytic carbon-nanotube-TiO₂ composites[J]. Advanced Materials, 2009, 21(21):2233-2239.
- [8] Bhanvase B A, Shende T P, Sonawane S H. A review on graphene-TiO₂ and doped graphene-TiO₂ nanocomposite photocatalyst for water and wastewater treatment[J]. Environmental Technology Reviews, 2017, 6(1):1-14.
- [9] Kim H R, Yoon T U, Kim S I, et al. Beyond pristine MOFs: Carbon dioxide capture by metal-organic frameworks (MOFs)-derived porous carbon materials[J]. RSC Advances, 2017, 7(3):1266-1270.
- [10] Aiyappa H B, Pachfule P, Banerjee R, et al. Porous carbons from nonporous MOFs: Influence of ligand characteristics on intrinsic properties of end carbon[J]. Crystal Growth and Design, 2017, 13(10):4195-4199.
- [11] Wang Z, Chen G, Ding K. Self-supported catalysts[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(2):322-359.
- [12] Zhao D, Yuan D, Zhou H C. The current status of hydrogen storage in metal-organic frameworks[J]. Energy and Environmental Science, 2008, 1(2):222-235.
- [13] Kreno L E, Leong K, Farha O K, et al. Metal-organic framework materials as chemical sensors[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2):1105-1125.
- [14] Zou L, Feng D, Liu T, et al. A versatile synthetic route for the preparation of titanium metal-organic frameworks[J]. Chemical Science, 2016, 7(2):1063-1069.
- [15] Bickley R I, Gonzalez-Carreno T, Lees J S, et al. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1991, 92(1):178-190.
- [16] Chen H K. Kinetic study on the carbothermic reduction of zinc oxide[J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2001,

- 30(5):292-296.
- [17] Karadağ A, Önal İ, Şenocak A, et al. Syntheses, IR spectra, thermal properties and crystal structures of novel cyano-bridged polymeric complexes of zinc II and cadmium II with tetracyanoplatinate II[J]. Polyhedron, 2008, 27(1):223-231.
- [18] Li Y, Lee N H, Hwang D S, et al. Synthesis and characterization of nano titania powder with high photoactivity for gas-phase photo-oxidation of benzene from TiOCl_2 aqueous solution at low temperatures[J]. Langmuir the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2004, 20(25):10838-10844.
- [19] Teng D, Yu Y, Liu H, et al. Facile fabrication of heterostructured $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x/\text{CNFs}$ as an efficient visible-light responsive photocatalyst[J]. Catalysis Communications, 2009, 10(5):442-446.

Synthesis of porous carbon supported TiO_2 photocatalyst by metal organic frame compounds

SU Shuai, XU Qing^{*}, FAN Dong-mei, GAN Ning

(Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: To develop a highly efficient catalyst for the degradation of organic pollutants in water, a Zn-Ti based metal organic framework is synthesized as a precursor template using the hydrothermal synthesis method, and then the precursor template is sintered under different temperatures to obtain a series of high specific surface area of mesoporous nanocomposites. The catalyst is characterized by XRD, SEM, BET, TG, UV-vis DRS, UV-vis absorption spectroscopy, and then the high pressure Hg lamp is employed as the light source to degrade the representative organic pollutants-methylene blue (MB). The results suggest an excellent photocatalytic effect under the catalyst sintering temperature at 950 °C (ZTOF-P9.5), and its photocatalytic degradation ability of MB is 2.5 times that of commercial TiO_2 (P25). The good results are achieved firstly due to the mixed doping of the anatase and rutile TiO_2 , followed by the process in which the zinc ions (Zn^{2+}) are reduced into zinc atom (Zn) and then evaporated under the high temperature. Finally, the catalyst helps form the high specific surface area and homogeneous pore size distribution. As a consequence, the photocatalytic activity of the synthetic catalyst is dramatically enhanced.

Key words: hydrothermal method; Zn-Ti; mesoporous nanocomposites; photocatalytic

(责任编辑 章踐立)