

# ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合介观晶体的制备及光催化活性

马彬彬<sup>1</sup>, 钟婉菱<sup>2</sup>, 韩 润<sup>1</sup>, 陈棕煜<sup>1</sup>, 孙婧婧<sup>1</sup>, 雷彩霞<sup>1,2</sup>

(1. 厦门理工学院 材料科学与工程学院, 福建省功能材料及应用重点实验室, 厦门 361024; 2. 广西大学 资源环境与材料学院, 南宁 530004)

**摘要:** TiO<sub>2</sub> 的微观形貌、颗粒尺寸及比表面积是影响其光催化活性的重要因素, 介观晶体是一类由无机纳米粒子沿着相同的结晶轴方向有序排列的超结构材料, 在光催化领域具有重要的研究价值。本工作分别以六氟钛酸铵和硼酸为钛源和氟离子捕获剂, 以无水乙醇和去离子水的混合溶液为溶剂, 采用简单绿色的方法制备了 NH<sub>4</sub>TiOF<sub>3</sub> 介观晶体前驱体, 然后用硼酸溶液酸洗, 使 NH<sub>4</sub>TiOF<sub>3</sub> 介观晶体通过拓扑转变形成 TiO<sub>2</sub> 介观晶体。最后采用沸石咪唑骨架材料 ZIF-8 纳米粒子对 TiO<sub>2</sub> 介观晶体进行修饰, 制备了 ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合介观晶体材料, 并研究了其光催化降解亚甲基蓝的活性。实验结果表明, ZIF-8 纳米粒子能够均匀生长在 TiO<sub>2</sub> 介观晶体表面, 形成比较致密的包覆层。ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合介观晶体光催化剂具有较高的比表面积和较窄的禁带宽度, 其光生电子和空穴的分离效率得到一定程度的提高。其中, 样品 M-TiZIF-2(加入 4 mmol 硝酸锌的复合介观晶体)展现出最高的光催化活性, 其一级反应速率是 TiO<sub>2</sub> 介观晶体的 42 倍, 是 ZIF-8 单元材料的 16 倍。总之, 在 ZIF-8 纳米粒子和 TiO<sub>2</sub> 介观晶体的协同作用下, ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合介观晶体材料显示出更优异的光催化性能。

**关键词:** TiO<sub>2</sub> 介观晶体; ZIF-8 纳米粒子; 光催化; 复合介观晶体

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)08-0937-08

## ZIF-8/TiO<sub>2</sub> Composite Mesocrystals: Preparation and Photocatalytic Activity

MA Binbin<sup>1</sup>, ZHONG Wanling<sup>2</sup>, HAN Jian<sup>1</sup>, CHEN Liangyu<sup>1</sup>, SUN Jingjing<sup>1</sup>, LEI Caixia<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China; 2. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China)

**Abstract:** Microstructure, particle size and specific surface area of TiO<sub>2</sub> are crucial factors influencing its photocatalytic activity. Mesocrystals represent a type of superstructural material formed by inorganic nanoparticles aligned along a common crystallographic axis, holding significant research potential in the field of photocatalysis. This study employed ammonium hexafluorotitanate and boric acid as titanium precursor and fluorine ion scavenger, respectively, and used a blend of anhydrous ethanol and deionized water as reaction medium. NH<sub>4</sub>TiOF<sub>3</sub> mesocrystals precursors were prepared by a facile green method. Subsequently, washing with boric acid solution enabled the transformation of NH<sub>4</sub>TiOF<sub>3</sub> mesocrystals into TiO<sub>2</sub> mesocrystals through topotaxial conversion. Ultimately, the TiO<sub>2</sub> mesocrystals were functionalized with ZIF-8 nanoparticles, and the photocatalytic degradation

收稿日期: 2024-01-22; 收到修改稿日期: 2024-03-13; 网络出版日期: 2024-03-30

基金项目: 福建省自然科学基金项目(2022J011265); 厦门理工学院科学技术研究项目(303021002)

Natural Science Foundation of Fujian Province (2022J011265); Sci & Tech Research Foundation of Xiamen University of Technology (303021002)

作者简介: 马彬彬(1997-), 男, 硕士研究生. E-mail: 949843122@qq.com

MA Binbin (1997-), male, Master candidate. E-mail: 949843122@qq.com

通信作者: 雷彩霞, 副研究员. E-mail: leicx@xmut.edu.cn

LEI Caixia, associate professor. E-mail: leicx@xmut.edu.cn

activity of the obtained ZIF-8/TiO<sub>2</sub> composite mesocrystals was studied. The experimental results shows that ZIF-8 nanoparticles can uniformly nucleate on the surface of TiO<sub>2</sub> mesocrystals, resulting in a relatively dense coating layer. ZIF-8/TiO<sub>2</sub> composite photocatalyst exhibits a higher specific surface area and a narrower band gap. Meanwhile, the separation efficiency of photogenerated electrons and holes is also improved to a certain extent. Notably, the sample M-TiZIF-2 (with addition of 4 mmol Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) demonstrated superior photocatalytic activity, and achieved a first-order reaction rate of 42-fold that of TiO<sub>2</sub> mesocrystals and 16-fold that of pristine ZIF-8 nanoparticles. In conclusion, the synergistic effect of ZIF-8 nanoparticles and TiO<sub>2</sub> mesocrystals significantly augments the photocatalytic performance of the ZIF-8/TiO<sub>2</sub> composite mesocrystal materials.

**Key words:** TiO<sub>2</sub> mesocrystal; ZIF-8 nanoparticle; photocatalysis; composite mesocrystal

自从 1972 年日本科学家 Fujishima 和 Honda 利用半导体 TiO<sub>2</sub> 单晶电极进行光电催化分解水制氢以来, TiO<sub>2</sub> 半导体光催化剂就引起了广泛关注<sup>[1]</sup>。1976 年, Carey 等<sup>[2]</sup>利用 TiO<sub>2</sub> 悬浮液成功在紫外光照射下实现光催化降解多氯联苯有机物, 开创了利用半导体光催化剂降解环境污染物的先驱工作。此后, TiO<sub>2</sub> 作为一种重要的半导体光催化剂, 在光催化领域中取得了重要的进展<sup>[3-5]</sup>。

TiO<sub>2</sub> 是一种典型的 n 型半导体材料, 具有物理化学性质稳定、光响应特性良好、价格低廉以及环境友好等优点<sup>[6-7]</sup>。然而, TiO<sub>2</sub> 属于宽禁带半导体(金红石  $E_g=3.0$  eV; 锐钛矿  $E_g=3.2$  eV), 只能吸收约占太阳光谱 5% 的紫外光, 因而对太阳光的利用率很低。另外, TiO<sub>2</sub> 在光照时产生的光生电子和空穴会快速复合, 从而严重抑制其光催化效率<sup>[8-9]</sup>。从 TiO<sub>2</sub> 的自身角度来考虑, 其物相结构与组成、微观形貌、颗粒尺寸及比表面积等, 都是影响其光催化活性的重要因素。近年来, 介观晶体作为一类新型的固体材料, 为新型高效 TiO<sub>2</sub> 半导体光催化材料的设计提供了一个崭新的思路<sup>[8-12]</sup>。

介观晶体是由 Cölfen 等<sup>[13-14]</sup>在研究生物矿化时首次提出的一种由无机纳米粒子作为基本构筑单元自组装而成的三维有序超结构。O'Brien 课题组<sup>[15-16]</sup>以 Brij58 表面活性剂作为晶体生长调控剂, 首次报道了利用拓扑转变法合成 TiO<sub>2</sub> 介观晶体的研究工作。随后, Guo 等<sup>[17]</sup>尝试采用低级醇和 NH<sub>4</sub>OH 作为反应调节剂, 合成了 NH<sub>4</sub>TiOF<sub>3</sub> 介观晶体, 并通过拓扑转变获得 TiO<sub>2</sub> 介观晶体。俞书宏课题组<sup>[18]</sup>采用二环己基碳二亚胺和丝氨酸作为生物添加剂, 通过简单水热法合成了空心球状结构的金红石 TiO<sub>2</sub> 介观晶体。Yao 等<sup>[19]</sup>以钛酸四丁酯为前驱体, 通过溶剂热法合成了具有束状结构的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 介观晶体, 该 TiO<sub>2</sub> 介观晶体显示出很好的协同光催化降解布洛芬和产氢的性能。以上研究表明, TiO<sub>2</sub> 介观晶体

不仅保留了纳米粒子的基本特性, 而且具有很高的结晶度和内部孔隙率。在光照下, 由于高结晶度和有序超结构, TiO<sub>2</sub> 介观晶体中的光生电子和空穴可以快速地发生转移和分离, 大大降低了载流子的复合速率。另外, 其内部孔隙的存在又可以赋予 TiO<sub>2</sub> 介观晶体更多的活性位点, 从而使 TiO<sub>2</sub> 介观晶体呈现出更高效的光催化活性。

为进一步提高 TiO<sub>2</sub> 介观晶体的光催化活性, 对其进行掺杂与改性也引起了广泛关注。Yang 等<sup>[20]</sup>在金属钛基底上制备了具有<001>取向的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 介观晶体, 通过沉积纳米金颗粒, 实现了高效的光催化降解含硫挥发性有机化合物和水中析氢。受自然光合作用和生物矿化的启发, Wang 等<sup>[21]</sup>采用绿色光辅助的方法构建了基于三元超结构的介观晶体 TiO<sub>2</sub>/Au/CdS 人工光合作用体系。TiO<sub>2</sub> 介观晶体有序的上层结构和有效的电荷转移途径是延缓电荷复合的关键。结果表明, 介观 TiO<sub>2</sub>/Au/CdS 光催化剂的可见光催化析氢能力比具有无序 TiO<sub>2</sub> 纳米晶聚集体的商用 TiO<sub>2</sub>(P25)/Au/CdS 提高了 3.2 倍。Chen 等<sup>[22]</sup>首先将不同含量的 Ag 纳米颗粒光沉积在制备好的 TiO<sub>2</sub> 介观晶体表面, 然后通过“自下而上”的一步煅烧方法将其负载在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 上。光催化降解罗丹宁 B 的实验结果表明, 制备的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag-TiO<sub>2</sub> 介观晶体具有优异的光催化活性。

本工作以六氟钛酸铵为钛源, 硼酸作为氟离子捕获剂, 无水乙醇和去离子水的混合溶液为溶剂, 采用简单绿色的方法成功制备了 TiO<sub>2</sub> 介观晶体。在整个制备过程中不需要昂贵的表面活性剂和具有腐蚀性的 HF 作为形貌调节剂, 保证了绿色无污染。最后采用沸石咪唑骨架材料 ZIF-8 纳米粒子对 TiO<sub>2</sub> 介观晶体进行修饰, 获得了 ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合介观晶体材料。并以亚甲基蓝(MB)溶液作为目标降解物, 评价了 ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合介观晶体的光催化降解活性。

## 1 实验方法

### 1.1 TiO<sub>2</sub> 介观晶体的制备

首先, 将 1.4846 g 六氟钛酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>)溶解在 300 mL 的去离子水和无水乙醇的混合溶液中(其中无水乙醇的体积分数为 60%)。再称取 0.9275 g 硼酸(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), 加入上述溶液中并搅拌 10 min, 使之均匀溶解。然后将以上混合溶液置于 80 °C 恒温水浴锅中反应 3 h。随后, 取出反应后的样品, 用无水乙醇和去离子水离心清洗 3 次, 置于 60 °C 恒温烘箱中保温 24 h, 烘干后即得到前驱体产物 NH<sub>4</sub>TiOF<sub>3</sub> 介观晶体。

称取 0.5 g NH<sub>4</sub>TiOF<sub>3</sub> 前驱体样品, 置于 0.06 mol/L 的 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 溶液中, 搅拌 10 min 后, 转移至 30 °C 恒温水浴锅中恒温酸洗 24 h, 离心分离和烘干后, 即可得到 TiO<sub>2</sub> 介观晶体, 并将其命名为 M-TiO<sub>2</sub>。

### 1.2 ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合介观晶体的制备

取 2 mmol M-TiO<sub>2</sub> 样品, 置于溶有一定量(2~8 mmol)六水合硝酸锌的 60 mL 甲醇溶液中, 搅拌 10 min 后, 加入溶有 120 mmol 二甲基咪唑(2-MIm)的 60 mL 甲醇溶液中。将上述混合溶液置于 30 °C 恒温水浴锅中, 搅拌反应 3 h。然后, 离心清洗和分离反应产物, 并在 60 °C 恒温烘箱中保温 24 h, 即可得到 ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合介观晶体粉末。根据加入的硝酸锌含量不同(2、4、6 和 8 mmol), 将制备的 ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合介观晶体分别命名为 M-TiZIF-1、M-TiZIF-2、M-TiZIF-3 和 M-TiZIF-4。

### 1.3 ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合介观晶体的表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/MAX 2500V, 日本理学公司)分析样品的物相结构, 测试电压和电流分别为 40 kV 和 20 mA, 扫描范围为 2 $\theta$ =5°~80°, 扫描速率为 0.02 (°)/s。利用场发射扫描电子显微镜(SEM, SU8020, 日立高新科技)和透射电子显微镜(TEM, Talos F200S)观察样品的微观结构形貌。通过氮气吸附-脱附仪(3H-2000PM2, 北京贝士德仪器科技有限公司)表征样品的 BET 比表面积及孔径分布。通过紫外-可见分光光度计(UV-2500)对样品进行漫反射光谱分析, 获得光催化材料的禁带宽度信息, 测试波长为 200~800 nm。采用荧光光谱仪(FLS920, Edinburgh)测试样品的光致发射(Photoluminescence, PL)光谱, 表征其光生载流子的分离效率。

### 1.4 光催化降解活性实验

采用 MB 溶液作为目标降解物, 使用氙灯(CEL-HXF300, 北京中教金源)作为模拟太阳光的光源, 进行光催化降解实验。实验过程中, 将 50 mg 光催化剂样品均匀分散在 100 mL 10 mg/L 的 MB 溶液中, 在暗态下搅拌 1 h, 使其达到吸附平衡, 然后将上述含有光催化剂的悬浮液置于 300 W 的氙灯下光照。每光照 5 min 取一次 MB 溶液, 并离心处理去除悬浮溶液中的光催化剂颗粒, 用紫外-可见分光光度计测量经历不同时间光照后 MB 溶液的吸光度, 计算光催化剂样品对 MB 溶液的光催化降解率。

### 1.5 光电化学性能测试

首先, 将光催化剂粉末颗粒配成浆料, 均匀涂覆在 ITO 导电玻璃表面, 制备成光电极。然后, 采用 CHI660E 电化学工作站测试光电极的电化学交流阻抗谱(EIS)和光电流谱。所有测试均在三电极体系中进行, 其中光电极作为工作电极, 铂片电极作为对电极, 饱和甘汞电极作为参比电极。使用的电解质溶液为 0.1 mol/L 硫酸钠溶液, 光源采用 300 W 的氙灯。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相与微观形貌分析

图 1 是样品 M-TiO<sub>2</sub>、ZIF-8、M-TiZIF-1、M-TiZIF-2、M-TiZIF-3 和 M-TiZIF-4 的 XRD 图谱。从图中可以看出, M-TiO<sub>2</sub> 样品图谱中位于 2 $\theta$ =25.2°、37.8°、47.8°、53.8°和 54.8°处的特征峰与锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的标准卡片 JCPDS(21-1272)吻合。由此可以证明, NH<sub>4</sub>TiOF<sub>3</sub> 前驱体经过硼酸酸洗后已成功转化为锐钛矿型的 TiO<sub>2</sub> 介观晶体。

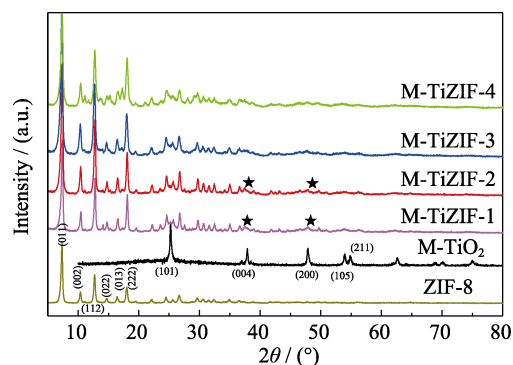


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples

图 2 是  $\text{M-TiO}_2$ 、ZIF-8、 $\text{M-TiZIF-1}$ 、 $\text{M-TiZIF-2}$ 、 $\text{M-TiZIF-3}$  和  $\text{M-TiZIF-4}$  的 SEM 微观形貌。从图中可以看出, 本实验合成的  $\text{M-TiO}_2$  介观晶体中具有一些孔隙结构, 如图 2(a)所示。图 2(c~f)为复合介观晶体  $\text{M-TiO}_2/\text{ZIF-8}$  的 SEM 形貌, 可以看出 ZIF-8 纳米粒子能够与  $\text{M-TiO}_2$  紧密结合在一起。随着硝酸锌含量增大,  $\text{M-TiO}_2$  介观晶体表面沉积的 ZIF-8 纳米粒子增多, 这会抑制光生电子-空穴复合, 从而提高光催化效率。

图 3 为光催化剂样品  $\text{M-TiO}_2$  和  $\text{M-TiZIF-2}$  的 TEM 照片。从图 3(a)可以看出, 合成的  $\text{TiO}_2$  介观晶体内部具有一些不规则的孔隙结构。选区衍射实验结果显示,  $\text{M-TiO}_2$  样品的衍射花样呈扭曲变形的斑点状, 证明合成的  $\text{TiO}_2$  是由纳米粒子沿着一定取向自组装形成的介观晶体结构(图 3(b)插图)。图 3(c, d)为由 ZIF-8 纳米粒子修饰所得 ZIF-8/ $\text{TiO}_2$  复合介观晶体的 TEM 低倍像和选区衍射图。由图可知, ZIF-8 纳米粒子紧密地包裹在  $\text{TiO}_2$  介观晶体表面,  $\text{M-TiZIF-2}$  样品的选区衍射花样也呈现扭曲变形的斑点状。因此, 经过 ZIF-8 纳米粒子修饰后,  $\text{TiO}_2$  能够保持介观晶体的结构。

## 2.2 BET 比表面积分析

图 4(a, b)为样品  $\text{M-TiO}_2$ 、ZIF-8 和  $\text{M-TiZIF-2}$  的氮气吸附-脱附等温曲线和孔径分布情况。图 4(c, d)为样品的 BET 比表面积和孔体积。从图(c)中可以看出, 样品  $\text{M-TiO}_2$ 、ZIF-8 和  $\text{M-TiZIF-2}$  的比表面积分别为  $130.83$ 、 $1222.56$  和  $729.61 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 表明

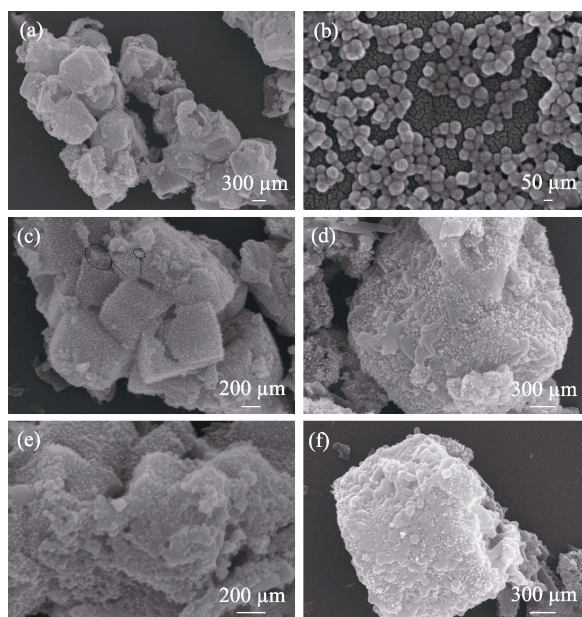


图 2 样品的 SEM 微观形貌

Fig. 2 SEM morphologies of the samples

(a)  $\text{M-TiO}_2$ ; (b) ZIF-8; (c)  $\text{M-TiZIF-1}$ ; (d)  $\text{M-TiZIF-2}$ ; (e)  $\text{M-TiZIF-3}$ ; (f)  $\text{M-TiZIF-4}$

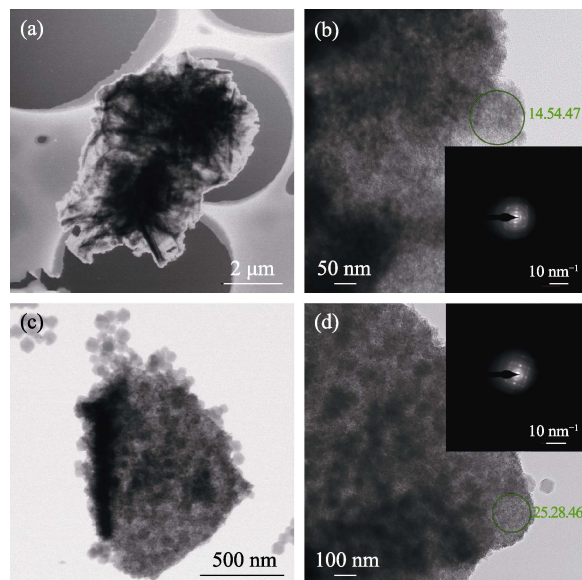


图 3 样品的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of the samples

(a, b)  $\text{M-TiO}_2$ ; (c, d)  $\text{M-TiZIF-2}$

ZIF-8 纳米颗粒能够有效提高  $\text{M-TiO}_2$  介观晶体的比表面积, 从而提供更多的活性位点, 促进光催化反应。由图 4(b)可知,  $\text{M-TiO}_2$  介观晶体中的孔径尺寸大多分布在  $25 \text{ nm}$  左右, 其独特的微观结构有利于吸附有机污染物。而纯 ZIF-8 的孔径尺寸分布在  $5 \text{ nm}$  左右,  $\text{M-TiZIF-2}$  的孔径尺寸则分布在  $10 \sim 15 \text{ nm}$ 。一般情况下, 高比表面积和大孔体积可以增加光催化材料的反应活性位点, 增大光催化材料与反应物之间的接触面积, 从而提高样品的光催化活性。

## 2.3 能带结构分析

图 5 是光催化剂样品的固体紫外漫反射曲线。由图 5(a)可知, ZIF-8 只能吸收波长短于  $250 \text{ nm}$  的紫外光, 而单纯  $\text{M-TiO}_2$  介观晶体的吸收波长大约在  $350 \text{ nm}$  处。四种复合样品  $\text{M-TiZIF-1}$ 、 $\text{M-TiZIF-2}$ 、 $\text{M-TiZIF-3}$  和  $\text{M-TiZIF-4}$  在  $250$ 、 $350$  和  $400 \sim 500 \text{ nm}$  处都呈现较强的吸收峰, 其中  $250$  和  $350 \text{ nm}$  处分别对应 ZIF-8 和  $\text{M-TiO}_2$  的吸收峰。样品在  $400 \sim 500 \text{ nm}$  处出现的可见光响应吸收峰, 可能是因为 ZIF-8 纳米粒子中的有机配体(2-MIm)和  $\text{TiO}_2$  颗粒中的  $\text{Ti}^{4+}$  之间相互作用产生中间态亚能级, 从而导致复合材料中的禁带宽度变窄。图 5(b)是不同合成条件下获得的光催化剂样品的禁带宽度估算图谱。由图可知, 样品  $\text{M-TiO}_2$ 、ZIF-8、 $\text{M-TiZIF-1}$ 、 $\text{M-TiZIF-2}$ 、 $\text{M-TiZIF-3}$  和  $\text{M-TiZIF-4}$  的禁带宽度估算值分别为  $3.01$ 、 $4.60$ 、 $2.89$ 、 $2.64$ 、 $2.82$  和  $2.75 \text{ eV}$ 。因此, 采用 ZIF-8 纳米颗粒修饰  $\text{M-TiO}_2$  介观晶体



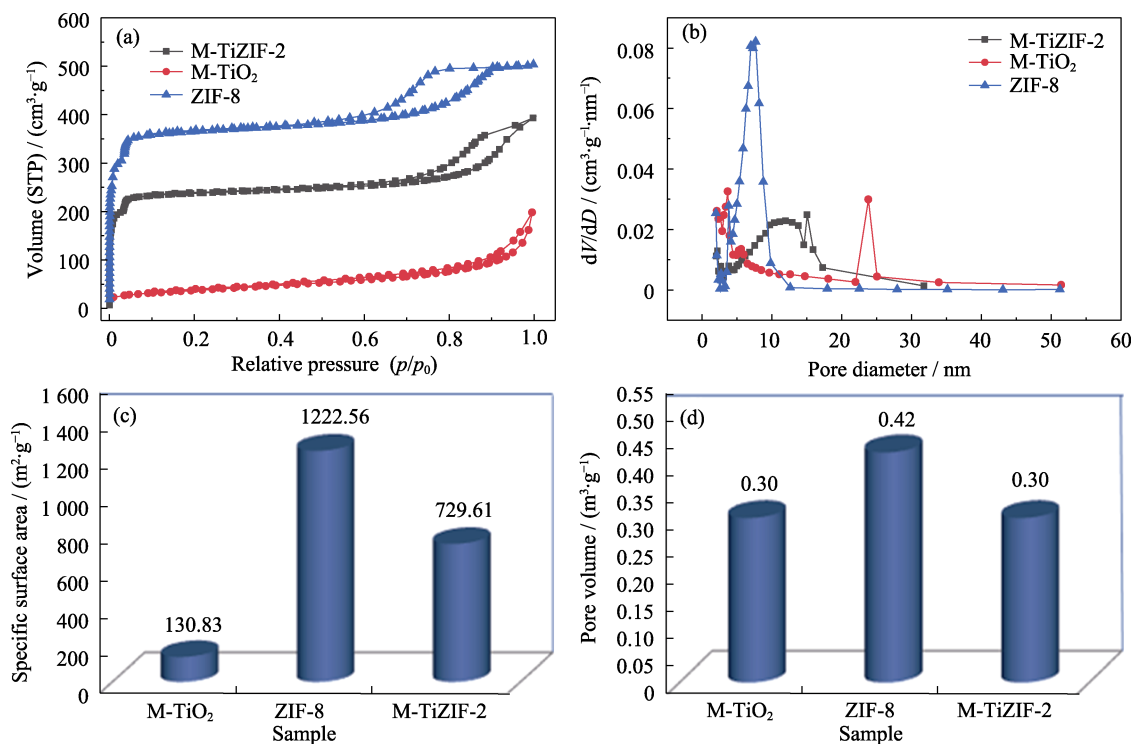


图 4 样品的氮气吸附-脱附曲线(a)、孔径分布图(b)、比表面积(c)和孔体积(d)

Fig. 4 (a) Nitrogen adsorption-desorption curves, (b) pore size distributions, (c) specific surface areas, and (d) pore volumes of the samples  
Colorful figures are available on website

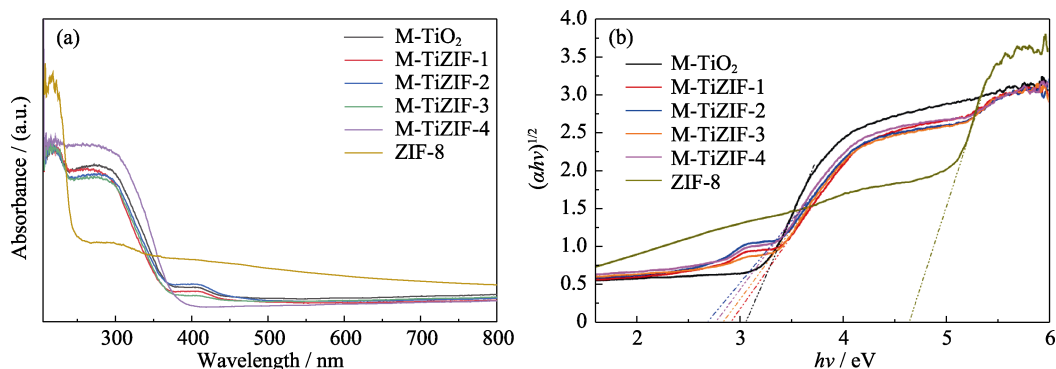


图 5 样品的(a)固体紫外-可见漫反射光谱图和(b)带隙能 $(ahv)^{1/2}$ 与能带 $h\nu$ 的关系曲线

Fig. 5 (a) UV-Vis diffuse reflectance spectra and (b) relationship between band gap energy  $(ahv)^{1/2}$  and energy  $h\nu$  of the samples  
Colorful figures are available on website

获得的 ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合介观晶体的禁带宽度有所减小, 从而使复合材料具有可见光光催化活性。

## 2.4 光催化降解活性

图 6(a~f)为 MB 溶液被不同光催化剂样品光催化降解后的紫外-可见吸收光谱图。图 6(g)是不同光催化剂对 MB 溶液的降解率曲线。从图中可知, M-TiO<sub>2</sub> 在 40 min 内的降解率为 24.35%, 而复合材料 M-TiZIF-1、M-TiZIF-2、M-TiZIF-3 和 M-TiZIF-4 在 24 min 内的降解率分别为 93.65%、94.79%、92.24% 和 76.23%。值得注意的是, M-TiO<sub>2</sub> 在 60 min 内的吸附率为 13.33%, 证明介观晶体 M-TiO<sub>2</sub> 内部具有高

孔隙率的微观结构。为了避免不同样品吸附性能对光催化效率的影响, 对降解率曲线进行了一级反应速率方程的拟合, 图 6(h)是所有样品的  $\ln(C_t/C_0)$  对时间的拟合曲线。经计算可知, 光催化剂样品 M-TiO<sub>2</sub>、ZIF-8、M-TiZIF-1、M-TiZIF-2、M-TiZIF-3 和 M-TiZIF-4 的一级反应速率分别为 0.0029、0.0070、0.1001、0.1226、0.1008 和 0.0538 min<sup>-1</sup>。与单纯的 M-TiO<sub>2</sub> 和 ZIF-8 光催化剂相比, ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合材料光催化剂的一级反应速率均有所提高。其中 M-TiZIF-2 样品的一级反应速率是单纯 M-TiO<sub>2</sub> 介观晶体的 42 倍, 是单纯 ZIF-8 的 16 倍。因此, M-TiZIF-2 光催化剂样

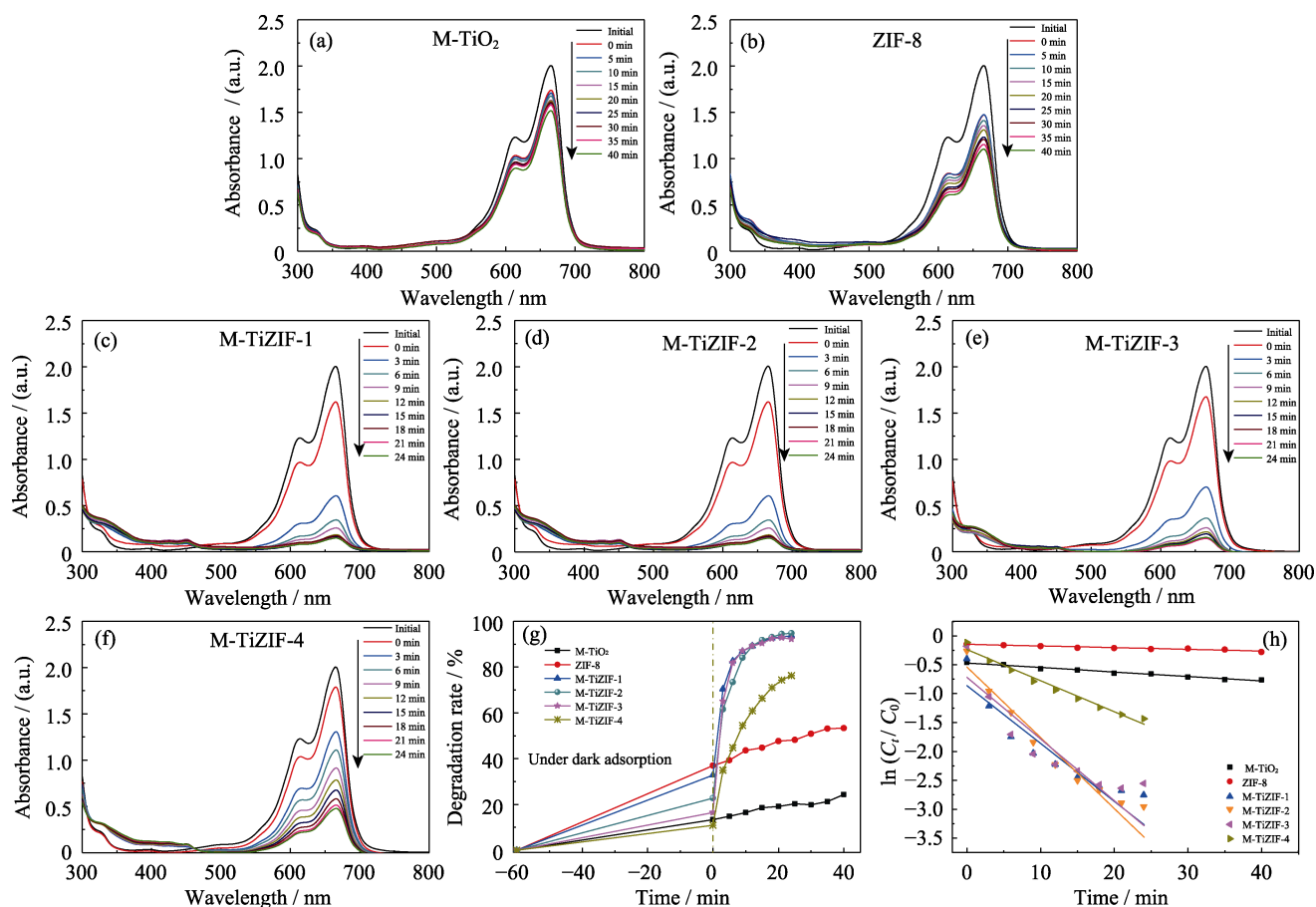


图 6 亚甲基蓝溶液被不同光催化剂样品降解后的紫外-可见吸收光谱图(a~f), 降解率随时间的变化曲线(g)和降解曲线拟合图(h)

Fig. 6 (a~f) UV-Vis spectra of methylene blue solution degraded by different catalysts under illumination, (g, h) changes of (g) degradation rate and (h) fitted plots of  $\ln(C_t/C_0)$  with time  
Colorful figures are available on website

品展现出最佳的光催化活性。

## 2.5 光电化学性能分析

图 7(a)为光催化剂样品 M-TiO<sub>2</sub>、M-TiZIF-2 和 ZIF-8 的光电流响应图谱。从图中可以看出, 三种光催化剂在光照条件下均具有较好的光响应特性。其中, 复合光催化剂样品 M-TiZIF-2 的光电流最高。这是由于与 TiO<sub>2</sub> 介观晶体和 ZIF-8 单元材料相比,

ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合介观晶体在光照下光生电子和空穴之间发生复合的速率在一定程度上得到抑制, 从而呈现出更高的光电流。

图 7(b)为光催化剂样品 M-TiO<sub>2</sub>、M-TiZIF-2 和 ZIF-8 的 electrochemical impedance Nyquist 图谱。图 7(b)中, 在低频区域, 复合材料样品 M-TiZIF-2 的 Nyquist 半圆半径小于样品 TiO<sub>2</sub> 和 ZIF-8, 这意味着由 ZIF-8 纳米

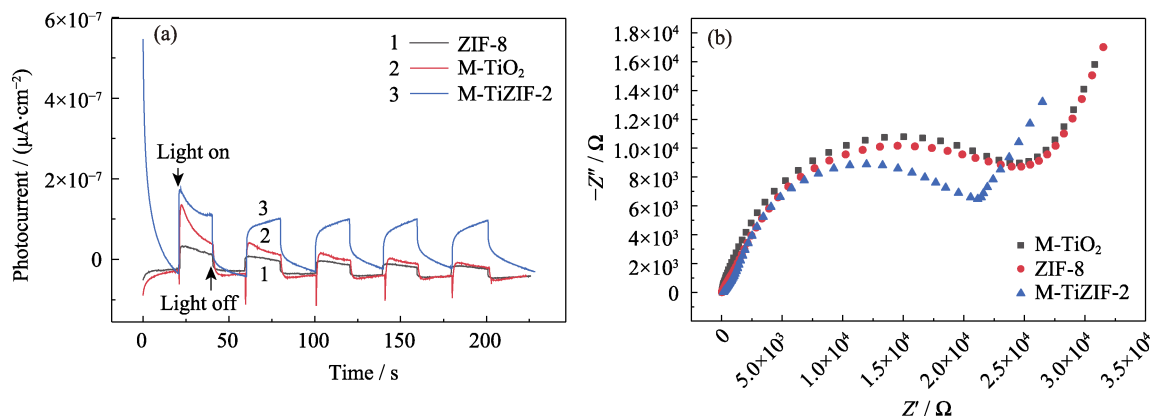


图 7 M-TiO<sub>2</sub>、ZIF-8 和 M-TiZIF-2 的光电流-时间曲线(a)和电化学交流阻抗 Nyquist 曲线(b)  
Fig. 7 (a) Photocurrent-time curves and (b) Nyquist curves of M-TiO<sub>2</sub>, ZIF-8 and M-TiZIF-2

粒子和 TiO<sub>2</sub> 介观晶体构成的复合光催化剂的界面电荷转移电阻更小。因此, 在光催化反应过程中, ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂可以促进光生载流子更快地迁移至半导体材料表面, 更好地参与光催化反应过程, 从而实现更高效的光催化降解。

为了进一步分析光催化剂样品中光生电子和空穴的分离效率, 实验测试了光催化剂样品 M-TiO<sub>2</sub>、ZIF-8 和 M-TiZIF-2 在 390 nm 激发波长下的 PL 图谱。由图可知, 样品在 520 和 680 nm 处出现了较强的 PL 峰。与单纯的 M-TiO<sub>2</sub> 和 ZIF-8 光催化剂样品相比, 复合光催化剂 M-TiZIF-2 的 PL 峰强度有所减弱, 这证明在 TiO<sub>2</sub> 介观晶体和 ZIF-8 纳米粒子的协同作用下, 复合光催化剂样品 M-TiZIF-2 中的光生电子-空穴的分离效率有所提高。

## 2.6 光催化循环稳定性

为了验证光催化剂的循环稳定性, 对 M-TiZIF-2 样品进行了光催化循环降解实验。图 9 为经历四次循环光催化降解 MB 的降解率曲线。由图可知, 在循环实验中, 光催化剂 M-TiZIF-2 在光照 40 min 后对 MB 的降解率可以比较稳定地维持在 60%~70%。图 10 为光催化剂在循环降解 MB 前后的 SEM 照片,

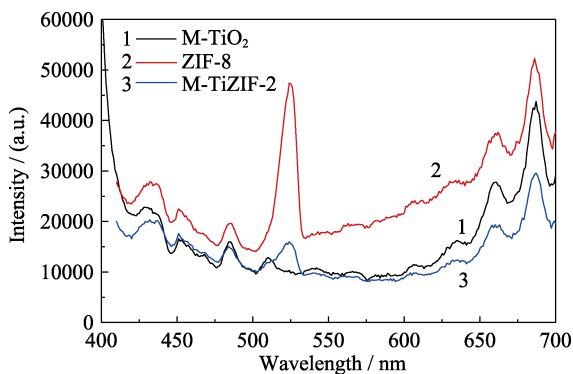


图 8 M-TiO<sub>2</sub>、ZIF-8 和 M-TiZIF-2 的 PL 图谱  
Fig. 8 PL spectra for M-TiO<sub>2</sub>, ZIF-8 and M-TiZIF-2  
Colorful figure is available on website

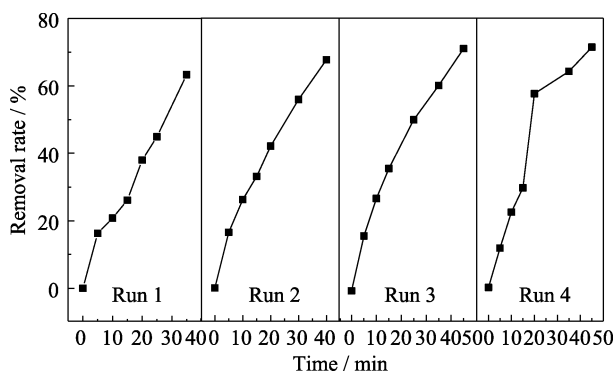


图 9 M-TiZIF-2 四次循环光催化降解亚甲基蓝的降解率曲线  
Fig. 9 Degradation rate curves of methylene blue by four-cycle photocatalytic degradation of sample M-TiZIF-2

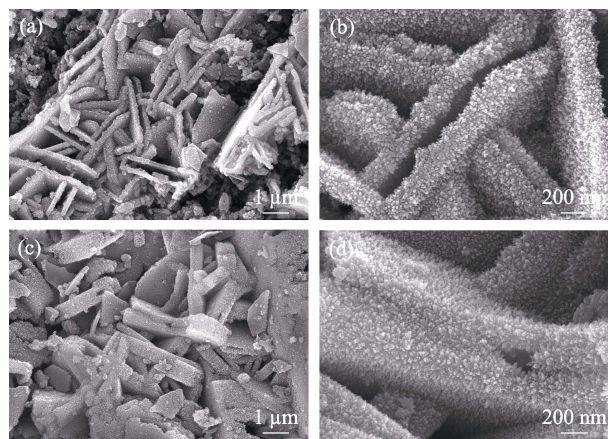


图 10 M-TiZIF-2 光催化剂在循环降解亚甲基蓝(a, b)前(c, d)后的 SEM 照片

Fig. 10 SEM images of M-TiZIF-2 photocatalyst (a, b) before and (c, d) after cyclic degradation of methylene blue

可以看出, 经历光催化循环降解实验后, 样品的颗粒尺寸略有变大, 但其表面微观形貌基本没有发生变化。上述结果说明, 该光催化剂样品具有一定的循环稳定性。

## 3 结论

研究利用液相沉积法先合成了中间产物 NH<sub>4</sub>TiOF<sub>3</sub> 介观晶体, 再经拓扑转变得到 TiO<sub>2</sub> 介观晶体; 然后采用 ZIF-8 纳米颗粒对 TiO<sub>2</sub> 介观晶体进行修饰, 获得了 ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合介观晶体光催化材料, 并得出了以下主要结论:

1) ZIF-8 纳米粒子的修饰可以提高 TiO<sub>2</sub> 介观晶体的比表面积。复合光催化剂样品 M-TiZIF-2 的比表面积是单纯 TiO<sub>2</sub> 介观晶体的 5.6 倍左右, 这有利于增加光催化反应的活性位点, 增大光催化剂颗粒与目标降解物之间的接触面积, 从而提高光催化降解效率;

2) ZIF-8 纳米粒子与 TiO<sub>2</sub> 介观晶体之间的协同作用可以使复合光催化剂材料的禁带宽度变窄, 并有效降低光催化过程中光生电子-空穴的复合速率, 在一定程度上实现了更高效的可见光光催化降解功能;

3) 在 ZIF-8 与 TiO<sub>2</sub> 介观晶体的复合光催化剂样品中, M-TiZIF-2 样品的光催化降解 MB 的活性最高, 其一级反应速率是单纯 TiO<sub>2</sub> 介观晶体的 42 倍, 是 ZIF-8 单元材料的 16 倍, 并且该材料还呈现出较好的光催化循环降解稳定性。

## 参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at

- a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238(5358)**: 37.
- [2] CAREY J H, LAWRENCE J, TOSINE H M. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1976, **16(6)**: 697.
- [3] HOSSAIN R, UDDIN M A, KHAN M A. Mechanistic understanding in manipulating energetics of TiO<sub>2</sub> for photocatalysis. *Journal of Physical Chemistry C*, 2023, **127(23)**: 10897.
- [4] WANG P, LI X Y, SHI Z L, *et al.* Synergistic effect of Ag and Ag<sub>2</sub>O on photocatalytic H<sub>2</sub>-evolution performance of TiO<sub>2</sub>. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(7)**: 781.
- [5] AN L, WU H, HAN X, *et al.* Non-precious metals Co<sub>5.47</sub>N/nitrogen-doped rGO co-catalyst enhanced photocatalytic hydrogen evolution performance of TiO<sub>2</sub>. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(5)**: 534.
- [6] KATAL R, MASUDY-PANAH S, TANHAEI M, *et al.* A review on the synthesis of the various types of anatase TiO<sub>2</sub> facets and their applications for photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **384**: 123384.
- [7] SAROHA J, RANI E, DEVI M, *et al.* Plasmon-assisted photocatalysis of organic pollutants by Au/Ag-TiO<sub>2</sub> nanocomposites: a comparative study. *Materials Today Sustainability*, 2023, **23**: 100466.
- [8] PEIRIS S, DE SILVA H B, RANASINGHE K N, *et al.* Recent development and future prospects of TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2021, **68(5)**: 738.
- [9] AMBADE R B, ALI M, LEE K H, *et al.* Nitrogen and sulfur co-doped carbon quantum dot-engineered TiO<sub>2</sub> graphene on carbon fabric for photocatalysis applications. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, **6(17)**: 15782.
- [10] TADA H, AKITA A, NAYA S I. Visible light-responsive radial TiO<sub>2</sub> mesocrystal photocatalysts for the oxidation of organics. *Catalysis Science & Technology*, 2023, **13(16)**: 4581.
- [11] ZHANG B X, CAO S X, DU M Q, *et al.* Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) mesocrystals: synthesis, growth mechanisms and photocatalytic properties. *Catalysts*, 2019, **9(1)**: 91.
- [12] ZHANG P, FUJITSUKA M, MAJIMA T. Development of tailored TiO<sub>2</sub> mesocrystals for solar driven photocatalysis. *Journal of Energy Chemistry*, 2016, **25(6)**: 917.
- [13] CÖLFEN H, ANTONIETTI M. Mesocrystals: inorganic superstructures made by highly parallel crystallization and controlled alignment. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, **44(35)**: 5576.
- [14] BERGSTRÖM L, STURM NÉE ROSSEEVA E V, SALAZAR-ALVAREZ G, *et al.* Mesocrystals in biominerals and colloidal arrays. *Accounts of Chemical Research*, 2015, **48(5)**: 1391.
- [15] ZHOU L, SMYTH-BOYLE D, O'BRIEN P. A facile synthesis of uniform NH<sub>4</sub>TiOF<sub>3</sub> mesocrystals and their conversion to TiO<sub>2</sub> mesocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130(4)**: 1309.
- [16] ZHOU L, SMYTH BOYLE D, O'BRIEN P. Uniform NH<sub>4</sub>TiOF<sub>3</sub> mesocrystals prepared by an ambient temperature self-assembly process and their topotaxial conversion to anatase. *Chemical Communications*, 2007, **(2)**: 144.
- [17] GUO Y, LI H, CHEN J, *et al.* TiO<sub>2</sub> mesocrystals built of nanocrystals with exposed {001} facets: facile synthesis and superior photocatalytic ability. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2(46)**: 19589.
- [18] LIU S J, GONG J Y, HU B, *et al.* Mesocrystals of rutile TiO<sub>2</sub>: mesoscale transformation, crystallization, and growth by a biologic molecules-assisted hydrothermal process. *Crystal Growth & Design*, 2009, **9(1)**: 203.
- [19] YAO X X, HU X L, LIU Y, *et al.* Simultaneous photocatalytic degradation of ibuprofen and H<sub>2</sub> evolution over Au/sheaf-like TiO<sub>2</sub> mesocrystals. *Chemosphere*, 2020, **261**: 127759.
- [20] YANG J L, HE S M, LIU H W, *et al.* Enhancing visible-light photocatalytic performance of Au/TiO<sub>2</sub> catalysts through light reflection-promoted optical absorption with oriented anatase mesocrystals. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, **11(9)**: 4751.
- [21] WANG W X, ZHANG Y W, XIE J J, *et al.* Bioinspired strategy for efficient TiO<sub>2</sub>/Au/CdS photocatalysts based on mesocrystal superstructures in biominerals and charge-transfer pathway in natural photosynthesis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15(2)**: 2996.
- [22] CHEN F H, YANG M S, SHI X D, *et al.* Ag-TiO<sub>2</sub> mesocrystal-coupled g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Research on Chemical Intermediates*, 2023, **49(1)**: 101.