

具有高效光催化活性的缺陷二氧化钛的氟化

Yijie Zhao^a, Rongrong Hu^a, Xingjian Wang^a, Zhangyu Gu^a, Rongrong Hu^a,
Xiaojuan Zhang^a and Yuan Zhao^{a,b}

^aSchool of Materials Engineering, Jinling Institute of Technology, Nanjing 211169, China

^bSchool of Energy and Power Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China

ARTICLE INFO

Keywords:

水热法
氟化二氧化钛
光催化降解
罗丹明 B

ABSTRACT

通过水热法对 TiO_2 进行氟化, 成功合成了含氟缺陷型二氧化钛 ($F-TiO_{2-x}$) 方法。通过扫描电子显微镜对催化剂的微观结构和理化性质进行了表征, 透射电子显微镜、X 射线衍射、X 射线光电子能谱和紫外-可见漫反射光谱 (紫外可见 DRS)。正如预期的那样, $F-TiO_{2-x}$ 表现出高光催化活性和对染料降解的稳定性。结果表明氟元素可以有效稳定 $F-TiO_{2-x}$ 表面的 Ti^{3+} 和氧空位。随着增加在氢氟酸 (HF) 的添加量中, 所制备材料的光催化性能先提高后提高降低, 催化剂在 HF 添加量为 0.3 mL 时表现出最佳性能。对于三种不同的染料, 催化剂均表现出一定的光催化降解性能, 其中罗丹明 B 的降解效果最好。

1. Introduction

随着人类社会的发展, 能源危机、环境污染在科学界已经成为人们关注的重要话题。水中有机污染物严重危害人类健康 [1]。因此, 尝试消除或减少有害化合物对经济和社会发展具有重要意义 [2, 3]。基于半导体的光催化是一种势在必行的可预测的方法的标准技术, 在解决这个问题光催化技术中 [4–10]。特别是 TiO_2 因其超强的能力而备受关注。例如无毒、环保且成本低廉 [11–13]。然而, TiO_2 只能吸收很窄的太阳光谱范围大部分是紫外线, 由于其带隙很大 (锐钛矿 3.2 eV)。通过不平衡光生复合作用克服电子空穴对微晶表面已成为 TiO_2 的商业应用的重要的先决条件 [14, 15]。

让 TiO_2 样品上的特殊面暴露是改善光生电子和空穴分离的有效方法, 电子富集在 (101) 面, 而空穴富集在 (001) 面, 这有助于光催化 [16–18]。对于 TiO_2 , 暴露的晶面通常是 (101) 晶面, 该晶面的晶面能量 (0.44J/cm²) 低, 并且具有良好的还原能力。因此, 它在光催化制氢方面具有良好的性能, 但其降解污染物的活性低于 (001) [19]。初步研究表明, 通过还原方法制备的 Ti^{3+} 自掺杂 TiO_{2-x} 具有良好的光催化降解性能 [20, 21]。然而, Ti^{3+} 表面的不稳定性严重阻碍了催化剂的光催化性能。同时, 光催化材料的不同晶面往往具有不同的表面能, 具有高晶面能的晶面往往有较高的氧化能力, 这有利于污染物的降解 [22]。

目前, 暴露晶面的方法主要是包括化学蚀刻和高压处理 [23]。在这些情况下, 为了获得具有更高的反应性, 开发出具有特定晶面的 TiO_2 晶体最近被研究为一种有效的方法提高效率 [24, 25]。许多研究表明表面氟化处理可以稳定表面 Ti^{3+} 和氧空位晶体平面 [26, 27]。Zhang 等人发现用 F-离

子和 F-离子掺杂提高了 TiO_2 粉末的光催化活性。不仅抑制了板钛矿相的形成, 而且还阻止了锐钛矿向金红石的相变 [28]。Choi 的研究表明想要在 $TiO_2(TiO_{2-x})$ 上形成表面氟化物, 可以通过简单地将 F- 添加到 TiO_2 悬浮液中轻松实现, 它独特地影响光催化反应和光电化学行为, 以独特的方式影响光催化反应以及光电化学行为 [29]。Leung 等人研究了 F 掺杂 TiO_2 纳米片中 F 离子含量对真空紫外光催化降解甲苯的影响。结果表明, F 离子掺杂的 TiO_2 可以增强光催化活性, 主要由于光吸收的改善和光生载流子复合效率的降低 [30]。尽管如此取得了以上提及不错的进展, 但 F 掺杂的 TiO_2 光催化材料作为一种有前途的光催化杂化材料尚未得到深入研究。特别是, 氟-二氧化钛的光催化效率远远没有达到实际应用。

甲基橙 (MO) 是最常用的酸碱指示剂, 具有良好的 pH 灵敏性。在酸性和碱性条件下, 偶氮和醌类结构是染料化合物的主要结构, 通常被选为染料模型。亚甲基蓝 (MB) 是印染工业中常见的染料。它在环境中很难被氧化, 其降解和脱色也是废水处理的一个重要目标。此外, MB 经常被用作模拟污染物。它广泛应用于实验研究中。罗丹明 B (RhB) 也是一种广泛使用的杂环化合物染料。RhB 废水具有色度高、浓度高、生物降解性差、生化处理困难等特点。上述三种有机染料的光降解比较对研究光催化剂的应用具有重要意义

本文中, 通过水热法将 TiO_2 进行氟化, 制备 $F-TiO_{2-x}$ 。 $F-TiO_{2-x}$ 对降解性能罗丹明 B 的性能远高于 TiO_{2-x} 。增强的光催化活性归因于到高能晶面 (001) 和稳定表面 Ti^{3+} , 显著降低了光生电子和空穴的复合率。 $F-TiO_{2-x}$ 对 MO 和 MB 降解率得到改善, 这表明 $F-TiO_{2-x}$ 具有良好的适用性。

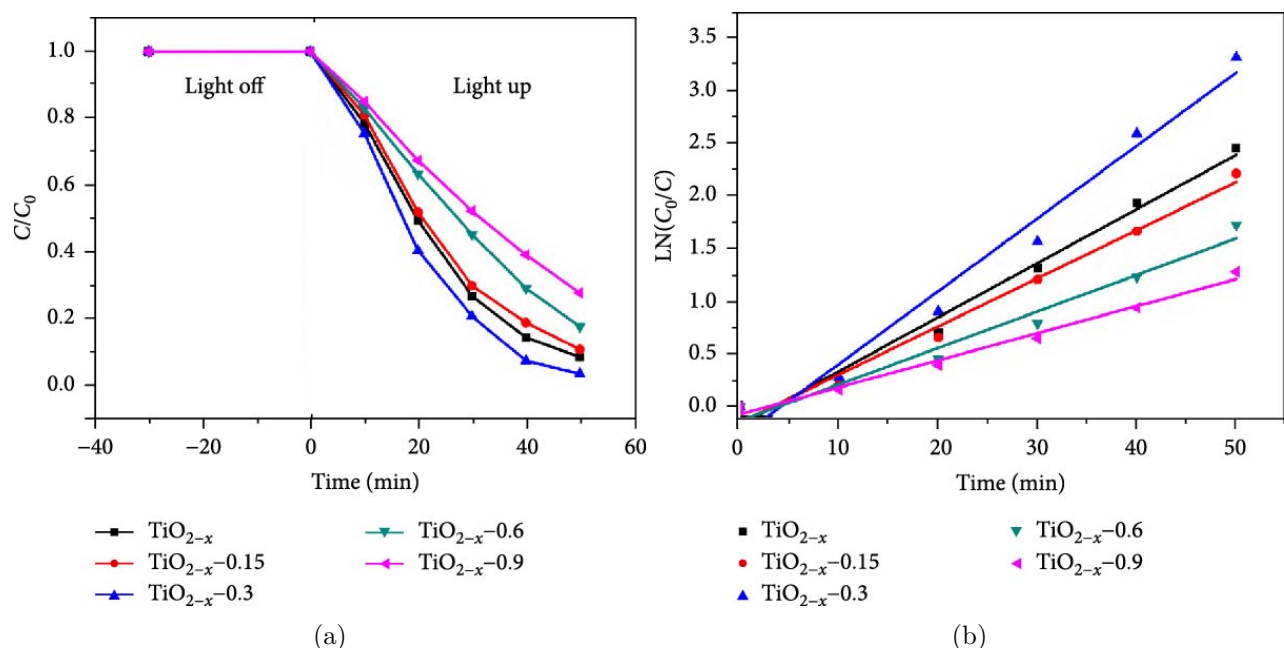


Figure 1: (a) Degradation performance diagram of $F\text{-TiO}_{2-x}$ catalyst prepared with different HF usage; (b) quasi-first-order kinetic fitting.

Table 1

Pseudo-first-order kinetic constants of rhodamine B degradation by $F\text{-TiO}_{2-x}$ prepared with different amounts of HF.

样品	TiO_{2-x}	$\text{TiO}_{2-x-0.15}$	$\text{TiO}_{2-x-0.3}$	$\text{TiO}_{2-x-0.6}$	$\text{TiO}_{2-x-0.9}$
动力学常数 (min^{-1})	0.051	0.045	0.068	0.035	0.025

2. Experimental Section

2.1. 材料。钛酸四丁酯 (TBOT), 盐酸 (HCl)、氢氟酸 (HF) 和乙醇-由中国有限公司提供。RhB、MO、MB 和硫酸钡购自 Aladdin 实业公司。氢氧化钠和胍水合物购自中国国药集团化学试剂有限公司。实验中所使用的去离子水是在实验室中制备。本实验中使用的所有化学试剂均为分析级, 商业采购, 使用时不含进一步纯化。

2.2. 表面氟化 TiO_{2-x} 的制备。把 3 毫升 TBOT 加入 30mL HCl 溶液 (0.1mol/L) 的磁力搅拌器中, 然后在搅拌过程中加入加入 0.6mL 水合肼。在室温下继续搅拌 30 分钟, 以获得黄棕色预游标混合溶液, 然后在混合液中加入一定量的 (0, 0.15, 0.3, 0.6, and 0.9 mL)HF。将 50 mL 混合溶液转移加入到 teflon 高压釜中, 在 180°C 温度的烘箱中放置 24 小时。冷却至室温后, 将样品用水和酒精分别洗涤三次, 然后在 60°C 的真空烘箱中干燥样品命名为 TiO_{2-x-n} (n 为 HF 使用的量)。

2.3. 表征。通过 X 射线衍射 (XRD) 型号 (Bruker D8 Advance 衍射仪) 在室温下用 Cu-K α 辐射 ($\lambda=0.15418\text{ nm}$) 测量制备的样品。使用 PHI 5000 VersaProbe II 收集样品的 X 射线光电子能谱

(XPS)。在 UV-1800 紫外-可见分光光度计获得紫外线-可见光漫反射光谱 (DRS)。通过使用日立 S-4800 扫描电子显微镜 (SEM) 显微镜扫描电子分析了复合催化剂的表面形貌, 并且加速电压为 10kV。通过 JEOL JEM-2100F 显微镜 (日本) 加速电压 200 kV 获得透射电子显微镜 (TEM) 显微照片, Brunner-Emmet-Teller (BET) 表面积的计算通过使用 ASAP020 仪器在 77K 下吸附 N_2 中进行。

2.4. 光催化实验。通过在紫外线截止波长 ($\lambda>420\text{ nm}$) 300W 氙灯的光催化降解染料来评估样品的光催化性能。光催化实验如下所示: 将 50 mg 的光催化剂分散在在室温下连续搅拌下加入 50 mL 的 10 mg/L 的染料水溶液的破乳剂中。之后在黑暗中搅拌溶液 30 分钟, 以实现吸附-解吸平衡, 氙灯打开并在每小时取出 5mL 悬浮液 5 分钟。立即将悬浮液放在离心至在 8000rpm 的离心机中, 5 分钟后获得上清液。紫外可见光在 554nm 处的分光光度计上测量上清液的吸光度。光催化性能通过两种方式进行评估。一是通过光催化剂染料的降解效率。另一种是根据反应动力学间接反映催化剂的降解速率光催化常数。

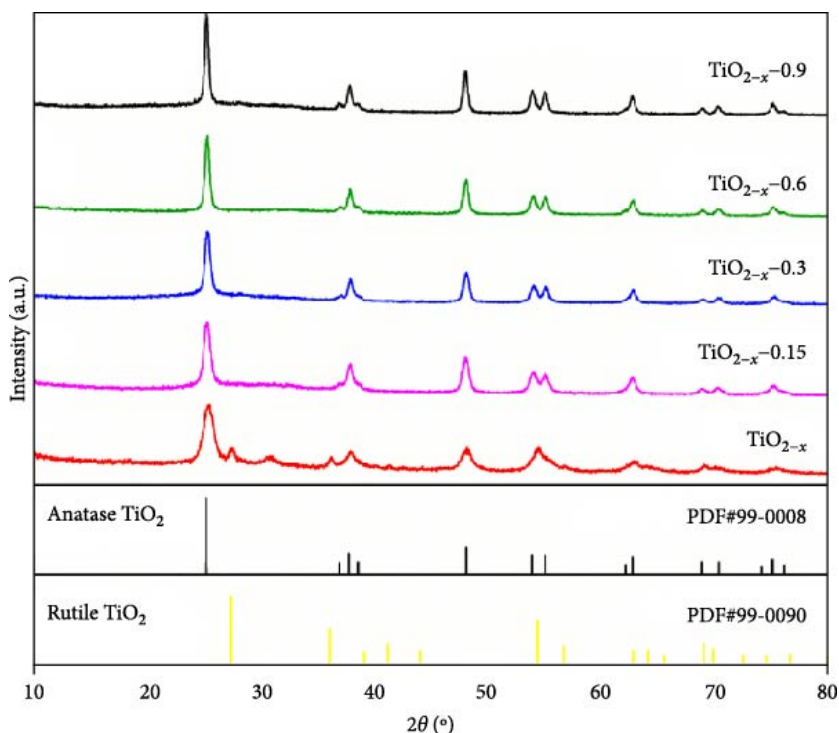


Figure 2: XRD patterns of $F\text{-TiO}_{2-x}$ catalysts prepared with different amounts of HF.

Table 2

Crystal forms and grain sizes of $F\text{-TiO}_{2-x}$ prepared with different amounts of HF.

Sample	Crystal ratio (%)		Grain size (nm)
	Anatase	Rutile	
TiO_{2-x}	81	19	20
$\text{TiO}_{2-x-0.15}$	100	0	26
$\text{TiO}_{2-x-0.3}$	100	0	31
$\text{TiO}_{2-x-0.6}$	100	0	46
$\text{TiO}_{2-x-0.9}$	100	0	122

3. Results and Discussion

图1a显示了使用不同量的 HF 制备的催化剂对 RhB 的光催化降解性能的比较。光催化降解性能不呈线性关系，且与使用的 HF 量有关。当使用的 HF 量为 0.3 mL 时，制备的光催化剂对 RhB 的光催化降解性能最好在 50 分钟的光照下，RhB 的降解率达到 96.8%。

图1b是计算的一阶动力学常数曲线根据拟合曲线；可以看出，随着 HF 的使用量，反应速率首先降低，然后增加然后减少；特定动力学常数见表 1；一阶动力学常数 K_{app} 首先下降，然后上升，然后下降。原因可能是随着 HF 的增加一方面暴露出能量 (001) 晶面增加催化剂的表面活性。另一方面，随着 HF 量的增加，HF 抑制晶体转变，促进晶粒生长材料，减少特定表面积，然后降低了反应

的活性中心降解效率降低。降解率 $\text{TiO}_{2-x-0.3}$ 比 TiO_{2-x} 高 27%。

为了获得通过不同氟化处理制备的 $F\text{-TiO}_{2-x}$ 的物质类型和粒度，对制备的材料进行了 XRD 分析，分析结果如图2所示。 TiO_{2-x} 、 $\text{TiO}_{2-x-0.15}$ 、 $\text{TiO}_{2-x-0.3}$ 、 $\text{TiO}_{2-x-0.6}$ 和 $\text{TiO}_{2-x-0.9}$ 的 XRD 图谱显示，锐钛矿型 TiO_2 (PDF 编号 99-0008) 在 25.3° 、 36.9° 、 37.8° 、 38.6° 、 48.1° 、 53.9° 、 55.1° 、 62.1° 、 62.7° 和 68.8° 处的峰分别对应着 (101)、(103)、(004)、(112)、(200)、(105)、(211)、(213)、(204) 的晶面峰 [31, 32]。根据 PDF No.99-0090 标准卡 [33, 34]，未经氟化处理的 TiO_{2-x} 在 27.4° 、 36.1° 和 56.6° 处显示出明显的峰，分别对应于金红石 TiO_2 的 (110)、(101) 和 (220) 晶面。分析结果表明，氟原子抑制锐钛矿-金红石转变。此外，随着氟化度的增加， 25.3° 处 (101) 晶面的特征峰的锐度增加，这表明氟化处理提高了材料的结晶度。表2表明可以根据 Scherrer 公式和经验公式计算材料的粒度和相比。根据表2中的计算结果，可以看出氟的存在促进了晶粒的生长。

XPS 用于分析和测试 $\text{TiO}_{2-x-0.3}$ 表面的元素组成和价态。图3显示了 $\text{TiO}_{2-x-0.3}$ 的全光谱以及 C1s、N1s、O1s、F1s 和 Ti2p 的高分辨率 XPS 图像测试数据的拟合结果也在图 3 中显示。图3a显示了 $\text{TiO}_{2-x-0.3}$ 的全光谱；从图中可以看到例如材料表面上的 C、N、O、F 和 Ti，这表明 F 已成功引入表面 TiO_2 。图3b是 C1s 高分辨率 XPS 图

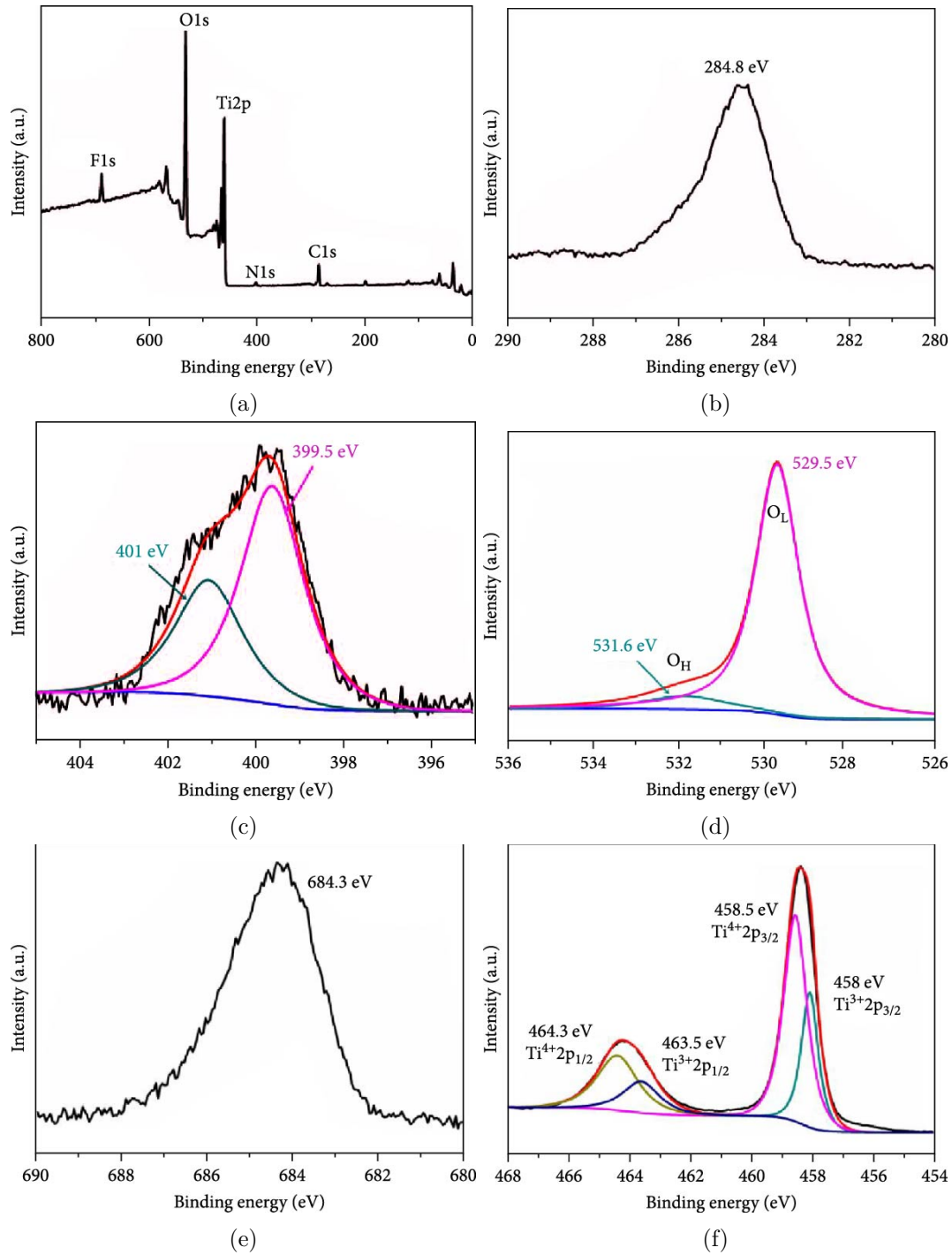


Figure 3: (a) Degradation performance diagram of $F\text{-TiO}_{2-x}$ catalyst prepared with different HF usage; (b) quasi-first-order kinetic fitting.

像, 仅在 284.8eV 处具有峰值, 这是由于存在表面不定碳。图3c是 N1s 的高分辨率 XPS 图像。通过拟合分析, 在 401 和 399.5eV 处有结合能峰。前者是因为 N 取代 O 形成 O-Ti-N, 后者是因为 N 原子进入晶格间隙。图3d是 O1s 的高分辨率 XPS 图像。通过拟合得到结合能峰值出现在 529.5 和 531.6eV 处, 这分别是由于晶格氧和表面羟基以及

吸附氧的存在 [35]。图3e表明 F1s 的中心峰位于 684.3eV 处, 这是氟化 TiO_2 的典型特征峰, F 在 Ti^{3+} 的形成或氧的空缺中起着关键作用 [36, 37]。图3f是 Ti2p 的高分辨率 XPS 的图像, 峰值位于结合能 464.3、458.5、463.5 和 458.0 eV 处, 分别对应于 $\text{Ti}^{4+}2p_{1/2}$ 、 $\text{Ti}^{4+}2p_{3/2}$ 、 $\text{Ti}^{3+}2p_{1/2}$ 和 $\text{Ti}^{3+}2p_{3/2}$ 。拟合结果表明, $\text{TiO}_{2-x-0.3}$ 存在 Ti^{3+} [38]。

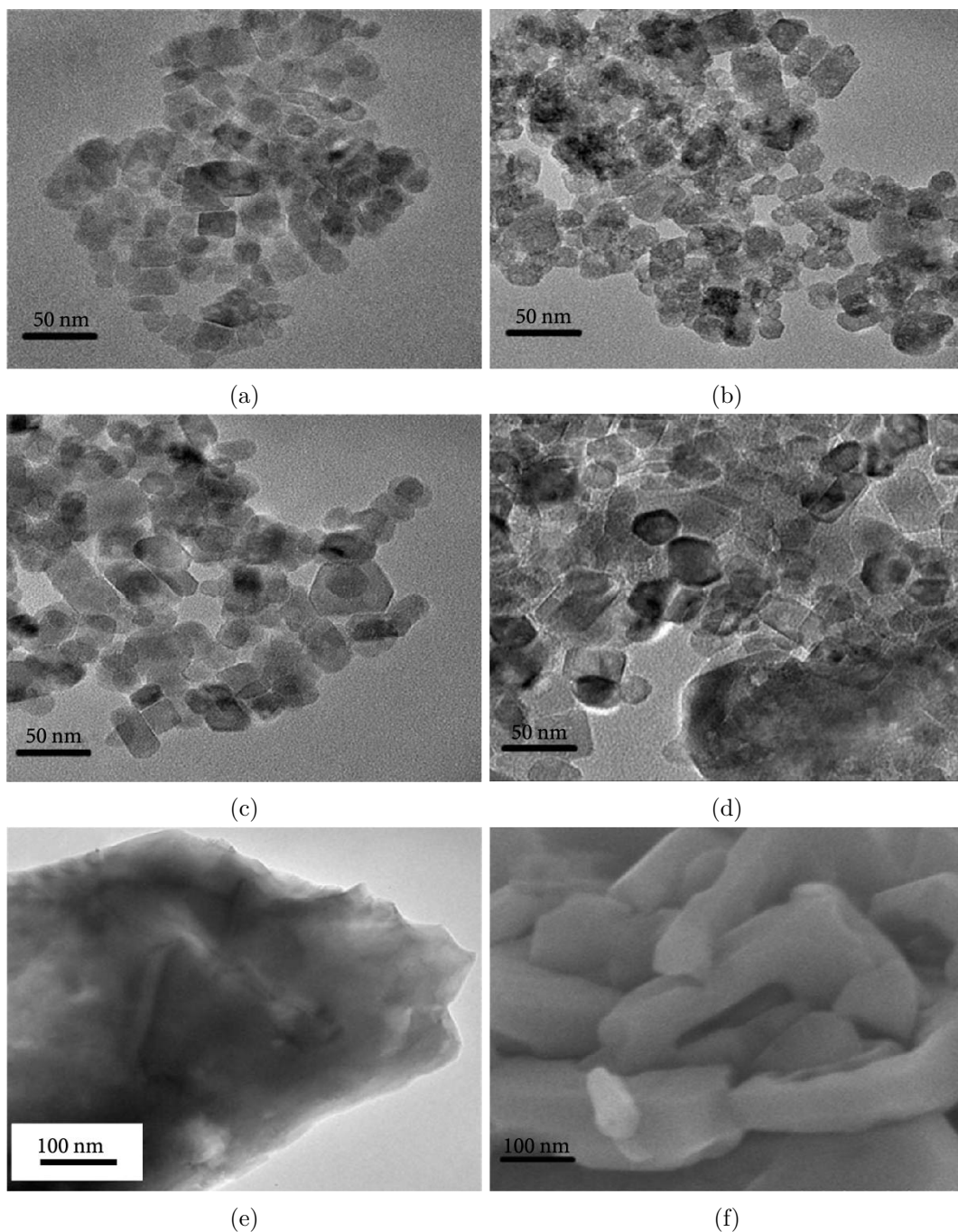


Figure 4: TEM images of F- TiO_{2-x} prepared with different HF usage: (a) TiO_{2-x} ; (b) $TiO_{2-x}-0.15$; (c) $TiO_{2-x}-0.3$; (d) $TiO_{2-x}-0.6$; (e) $TiO_{2-x}-0.9$; (f) SEM images of $TiO_{2-x}-0.9$.

图4a显示了未经氟化处理的样品 TiO_{2-x} 的形态特征。我们可以从图中可以看出颗粒均匀块状，粒径大小约为 20 纳米。图4b是样品 $TiO_{2-x}-0.15$ 的样品形貌图。从图中可以看出与 TiO_{2-x} 相比较， $TiO_{2-x}-0.15$ 的锐边逐渐被蚀刻，呈现颗粒形状多样化并不断增长趋势如图4c和4d所示，HF 的使用继续增加， TiO_2 颗粒不断被蚀刻，这些颗粒自组装形成更大的大颗粒。如图4d，当使用的 HF 为 0.6mL，颗粒尺寸较大的大颗粒已经形成了超过

200nm。图4e和4f是样品 $TiO_{2-x}-0.9$ 的 TEM 和 SEM 图像。从 TEM 和 SEM 形态图像中可以发现小颗粒已经消失，均大于 100nm。添加 HF 后，边缘 TiO_{2-x} 颗粒的大部分被逐渐蚀刻，这些颗粒最终自组装形成大颗粒 [30]。

图5是 $TiO_{2-x}-0.3$ 的 TEM 图像、粒度分布图像和高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 图像。图5a显示，颗粒具有良好的分散性，且主要为多边形。进行了粒度分布统计，统计结果如图5b所

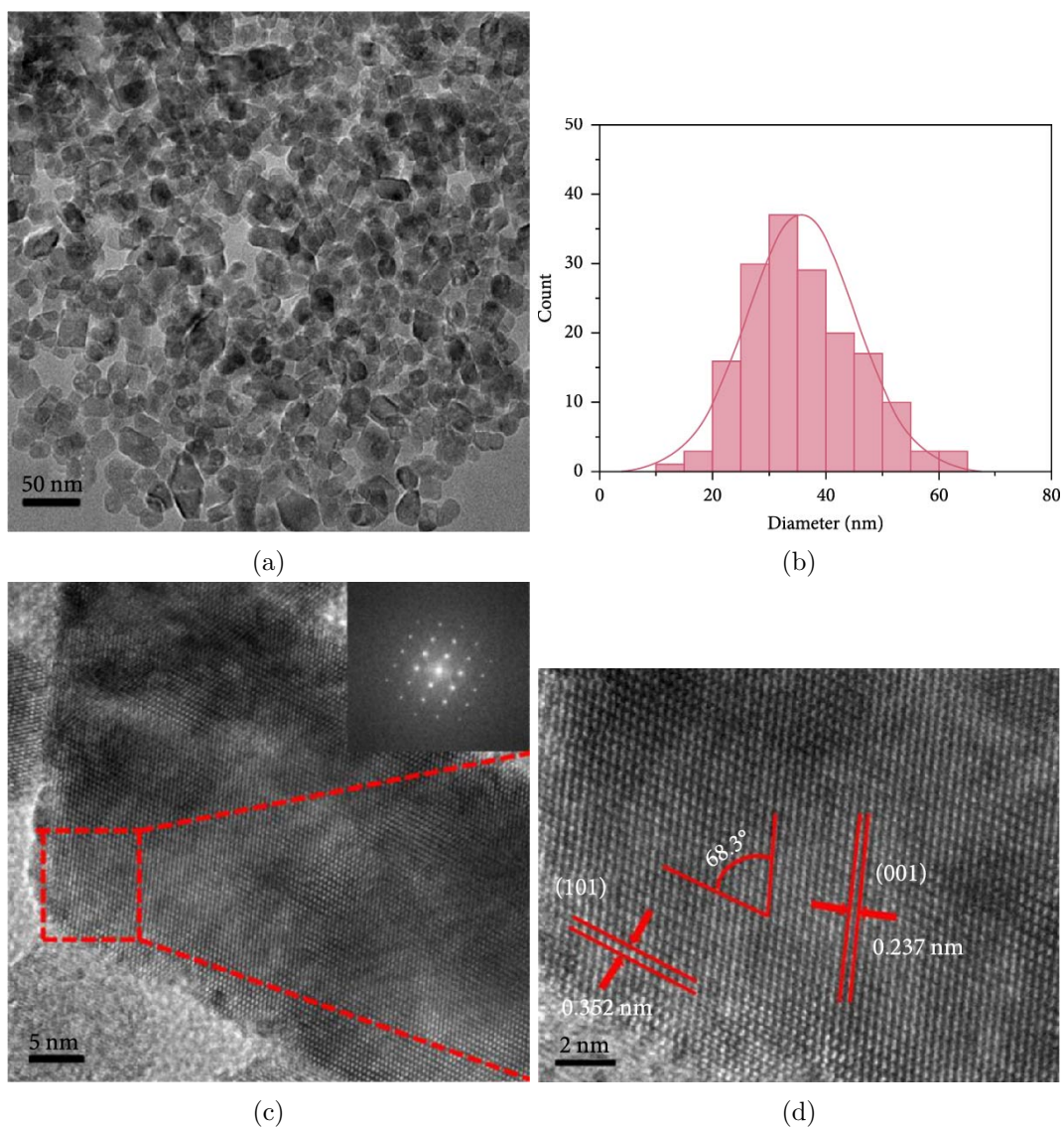


Figure 5: (a) TEM image of $TiO_{2-x}-0.3$; (b) particle size distribution image; (c) HRTEM image; (d) HRTEM enlarged image.

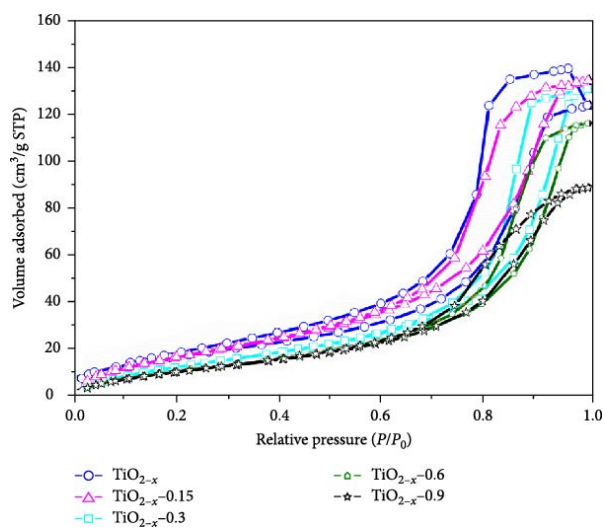


Figure 6: Nitrogen adsorption/desorption isotherms of $F-TiO_{2-x}$ prepared with different HF usage.

Table 3

The specific surface area of $F-TiO_{2-x}$ prepared with different amounts of HF.

Samples	TiO_{2-x}	$TiO_{2-x}-0.15$	$TiO_{2-x}-0.3$	$TiO_{2-x}-0.6$	$TiO_{2-x}-0.9$
Specific surface area (m^2/g)	81.2	71.5	60.1	49.3	28.5

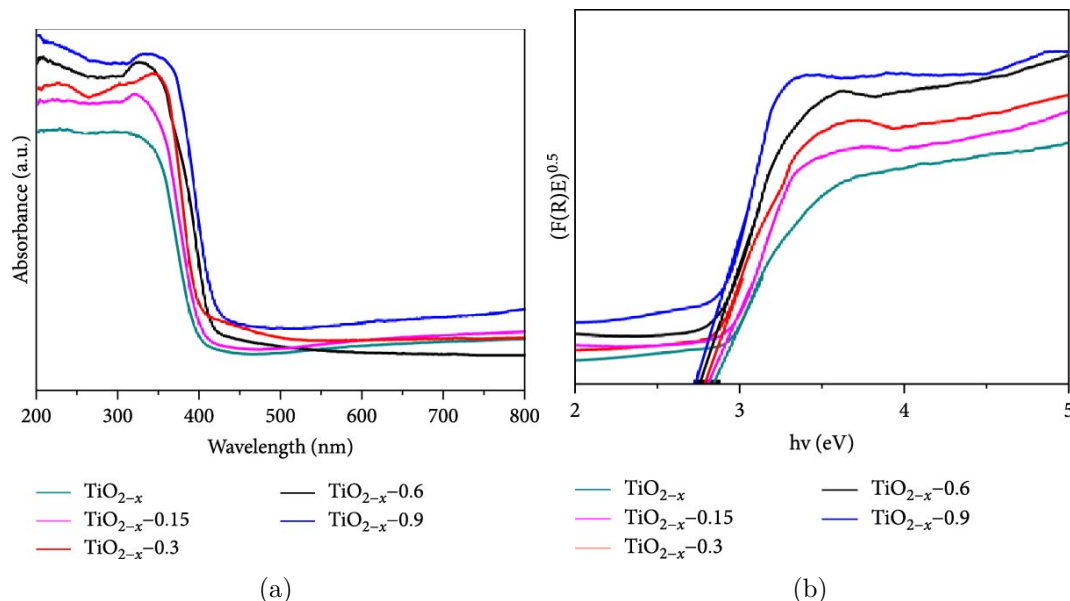


Figure 7: (a) DRS diagrams of $F-TiO_{2-x}$ catalysts prepared with different HF usage; (b) calculation and analysis diagram of forbidden band width.

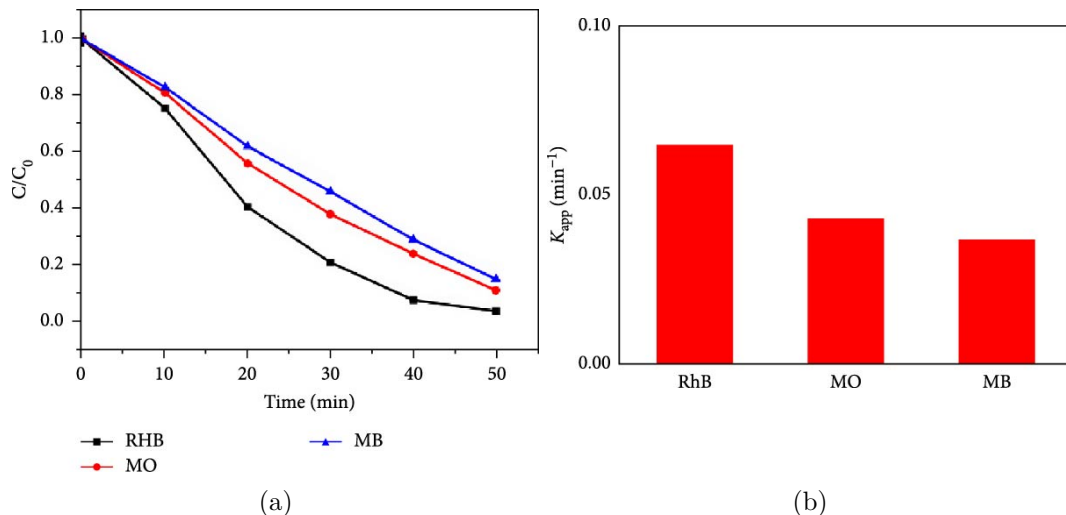


Figure 8: (a) Comparison of degradation performance of $TiO_{2-x}-0.3$ for different substrates; (b) first-order kinetic constant diagram.

示。从图中可以看出，粒度分布在 20 至 60 nm 之间，平均粒度为 35nm，这与 XRD 分析和计算结果基本一致。图5c是 $TiO_{2-x}-0.3$ 的 HRTEM 图像，图5d是其部分放大图像。晶格条纹间距分别为 0.352 和 0.237 nm，晶面之间的角度为 68.3° ，这与 (101) 和 (001) 晶面之间角度的理论值完全匹配 [39, 40]。研究表明，空穴倾向于迁移到高能 (001)

晶面，而电子倾向于聚集在 (101) 晶面上，从而将电子和空穴分离 [41, 42]。

在 SEM 和 TEM 图像中观察到 TiO_2 的粒度随着 HF 用量的增加而逐渐增大。通常，纳米材料颗粒尺寸的增加会导致比表面积的减少。为了进一步确认 HF 使用对 TiO_2 比表面积的影响，对样品进行了 BET 测试。图6是不同 HF 使用情况下样

Table 4
Comparison of photocatalytic performance of TiO_{2-x} and F- TiO_{2-x} .

		RhB	MO	MB
TiO_{2-x}	Kinetic constant (min^{-1})	0.0518	0.0383	0.0321
	Degradation rate (%)	94.8	90.3	83.9
F- TiO_{2-x}	Kinetic constant (min^{-1})	0.0658	0.0421	0.0397
	Degradation rate (%)	96.8	89	85

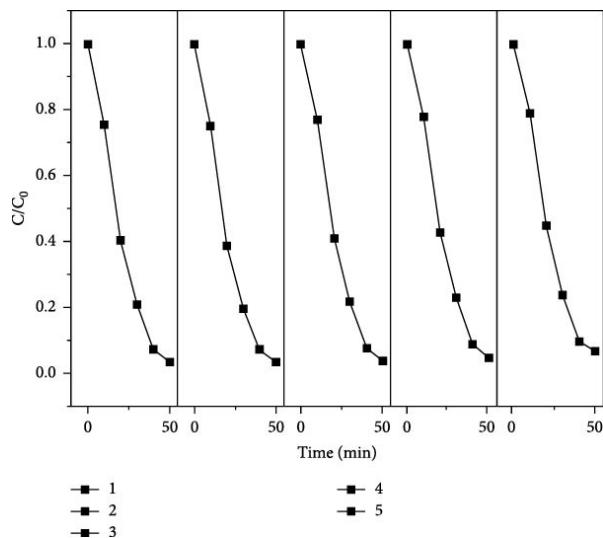


Figure 9: Effect of active species scavenger on the degradation performance of $TiO_{2-x}-0.3$.

品的氮气吸附/解吸等温线，表3显示了样品的特定表面积值。未经氟化处理的样品 TiO_{2-x} 的比表面积达到 $81 m^2/g$ 。氟化处理后，样品的比表面积减少，随着 HF 用量的增加，样品的表面积继续减少。样品 $TiO_{2-x}-0.9$ 的比表面积仅为 $28.5 m^2/g$ ，仅为未经氟化处理的 TiO_{2-x} 的三分之一。结果与 SEM 和 TEM 一致。

为了了解氟化处理对材料的光吸收财产的影响，并分析和计算材料的带隙宽度，对制备的材料进行了 UV-vis DRS 测试，测试结果如图7a所示。与在制备过程中未添加 HF 的 TiO_{2-x} 相比，在制备期间添加 HF 样品的太阳光吸收能力得到了增强。通过 K-M 函数和 Tauc 方程计算的每个样本的禁止频带宽度通过 K-M 函数和 Tauc 方程计算得到的每个样品的禁带宽度如图7b所示。随着 HF 添加量的增加， TiO_2 的带隙逐渐减小。当 HF 添加量为 0.9 mL 时， $TiO_{2-x}-0.9$ 的带隙为 2.76eV。通常认为氟原子本身不能减小带隙宽度，但氟元素可以稳定表面 Ti3+ 和氧空位，并促进其形成 [35, 43]。因此，氟化处理可以影响材料的能带结构，并改善阳光的吸收范围。尽管 $TiO_{2-x}-0.9$ 具有最大的光吸收范围，但在光催化降解试验中， $TiO_{2-x}-0.3$

具有最佳的光催化效果。根据 XRD 和 TEM 分析结果，随着 HF 添加量的增加， TiO_2 的晶粒尺寸逐渐变大，导致比表面积减少，从而降低了光催化性能。为了进一步研究 F- TiO_{2-x} 光催化剂的适用性，选择了具有最佳光催化性能的 $TiO_{2-x}-0.3$ 作为光催化剂，以研究其对不同反应底物的降解情况。在实验中，选择了相同浓度的 MO 和 MB，以先前实验中使用的 RhB 进行比较。获得的实验结果如图8所示。结果表明， $TiO_{2-x}-0.3$ 对不同的反应底物具有不同的光催化降解性能，并且对 RhB 的降解性能最好，降解率为 96.8%，其次是 MO，降解率 89%，而 MB 的降解率为 85%。图8b显示了不同反应底物的 $TiO_{2-x}-0.3$ 的动力学常数。从动力学常数可以推断出，不同底物的降解速率从快到慢依次为 RhB>MO>MB。这表明， $TiO_{2-x}-0.3$ 对不同反应底物的降解性能仍有很大差异。如表4所示，与 TiO_{2-x} 相比，F- TiO_{2-x} 的光催化性能有所提高 [44]。

我们还研究了 F- TiO_{2-x} 光催化剂的稳定性，选择具有最佳光催化性能的 $TiO_{2-x}-0.3$ 作为光催化剂，RhB 作为降解底物。本章实验的循环稳定性测试方法与前一章相同，实验测试材料的循环性

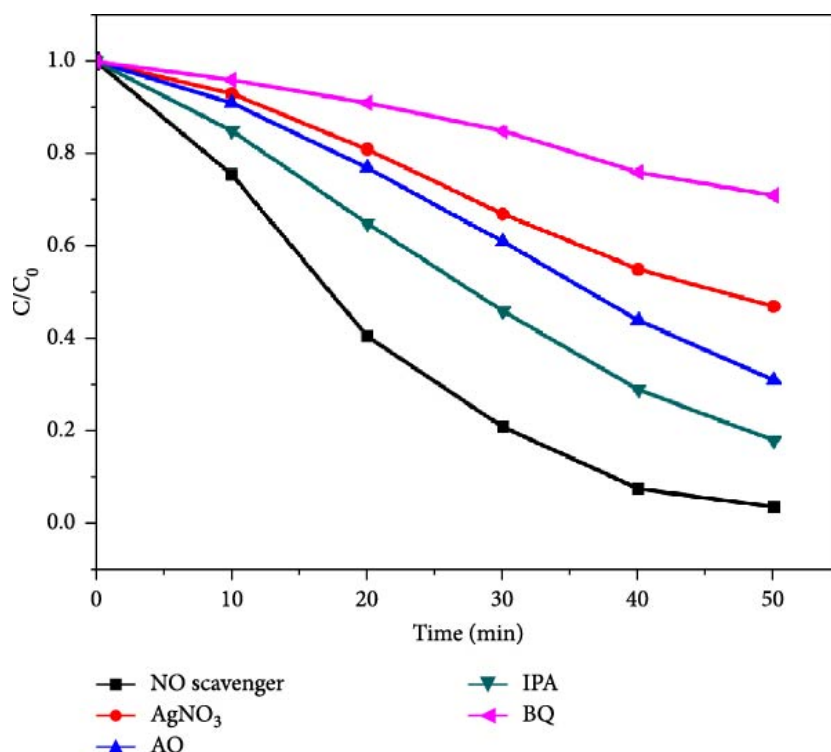


Figure 10: XRD patterns of $F\text{-TiO}_{2-x}$ catalysts prepared with different amounts of HF.

能。在第一次降解过程后，通过离心获得光催化反应物，无需清洗并直接冷冻干燥。材料干燥后，进行下一次光催化降解实验，重复五次。实验结果如图9所示。实验结果表明， $\text{TiO}_{2-x}-0.3$ 光催化剂的初始降解率为 96.8%，循环使用 5 次后，降解率仍达到 95%， $\text{TiO}_{2-x}-0.3$ 仍主要呈现蓝色外观。样品 TiO_{2-x} 的稳定性测试表明，随着循环次数的增加，光催化降解性能降低，样品在空气中暴露一段时间后逐渐变白。对于用 HF 处理的样品，蓝色保持稳定。对比表明，与 TiO_{2-x} 相比， $\text{TiO}_{2-x}-0.3$ 的稳定性大大提高。这表明表面氟化处理有利于 TiO_{2-x} 表面 Ti^{3+} 和氧空位的形成和稳定存在 [35, 45]。

了解 $F\text{-TiO}_{2-x}$ 降解 RhB 过程中的活性物质对于分析光催化反应机理至关重要。为了探索 $F\text{-TiO}_{2-x}$ 降解 RhB 过程中的活性物质，添加了不同自由基清除剂的相应活性物质，然后比较了降解效果的变化，以得出不同活性物质在反应过程中的作用。电子和空穴的转移在光催化过程中非常重要。催化剂的催化能力取决于电子-空穴对，光生电子和空穴的分离被认为是光催化降解过程的第一步。由于这些原因，电子和空穴首先被捕获，空穴 (h^+) 被草酸铵去除，电子被 AgNO_3 捕获。如图10所示，这是添加不同的自由基清除剂对 $F\text{-TiO}_{2-x}$ 降解 RhB 的影响。当加入草酸铵时，降解率变为原来的 70%，加入 AgNO_3 后，降解率为原来的 58%。测试表明，电子和空穴在光催化降

解过程中起着重要作用。光生空穴与吸附在表面的 OH^- 或 H_2O 反应生成羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)，光生电子扫描与 O_2 反应生成超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$)。在该实验中，使用异丙醇去除羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)。加入异丙醇后，RhB 的降解率为原来的 86%。对苯醌去除了超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$)，加入对苯醌后 RhB 的降解率为原来的 30%。光生电子具有优异的还原性，不能氧化有机污染物本身，但测试结果表明，光生电子对光催化降解率有着较大的影响。这是因为光生电子影响过氧化物自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 的形成，而光生空穴对光催化降解速率的影响大于羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)，这表明光生空穴不仅影响羟基自由基，还自身氧化有机污染物。通过分析不同物质清除剂对光催化反应的影响，发现超氧化物自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 是 RhB 光催化降解过程中的主要活性物质，光生空穴也可以直接氧化有机污染物，而光生电子影响超氧化物自由 ($\cdot\text{O}_2^-$) 的形成。

基于以上信息， $\text{TiO}_{2-x}-0.3$ 的能带结构图和可能的电荷分离过程如图 11所示。由于 Ti^{3+} 掺杂或氧空位， TiO_2 的导带 (CB) 边缘出现了新的二次态，掺杂的 N 原子在 TiO_2 的价带 (VB) 上方产生了新的杂质能级。缩小 TiO_2 的带隙可以增强可见光吸收。在可见光照射下，锐钛矿、 TiO_2 的 CB 中的电子转移到 TiO_2 的 CB。CB 中的电子可以与溶解的氧发生反应，生成超氧化物自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$)，而 VB 中的空穴可以氧化表面 OH^- 或吸

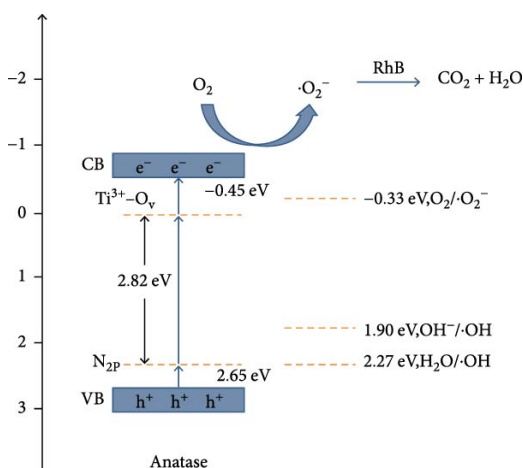


Figure 11: Photocatalytic degradation mechanism of rhodamine B by $F\text{-TiO}_{2-x}$.

附水生成羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)，而 RhB 也可以吸附在氧化表面上。高活性物质的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 对有机污染物的降解具有很强的氧化能力。

4. Conclusions

本文采用水热法制备了 $F\text{-TiO}_{2-x}$ 光催化材料。我们研究了氟化程度对材料光催化性能的影响，以及在最佳氟化程度下制备材料的循环稳定性和适用性。我们还探索了材料光催化降解过程中活性物质的类型，并研究了 RhB 的光催化降解机理。结果表明，氟元素蚀刻了 TiO_{2-x} 的边缘部分，这促进了 TiO_{2-x} 小颗粒的自组装，并逐渐形成大颗粒。同时，氟元素可以有效稳定 TiO_{2-x} 表面的 Ti^{3+} 和氧空位。随着 HF 添加量的增加，制备材料的光催化性能先增加后降低。当添加 0.3mL HF 制备的材料时，高能表面 (001) 成功暴露。 $F\text{-TiO}_{2-x}$ 催化剂在不同有机染料的降解性能方面仍然存在很大差异。其中，RhB 的降解效果最好，其次是 MO 和 MB，这表明该催化剂具有相对广泛的应用范围。

5. Data Availability

用于支持本研究结果的数据可根据要求从相应作者处获得。

6. Acknowledgments

此项工作得到国家财政支持国家自然科学基金 (资助号 51904128、51902145)、博士启动基金、研究金陵工学院资助 (授权号 jit-b-202026, jit-b-201905)、江苏省六大人才高峰项目科研基金 (XCL-109)、青年学科带头人培养对象江苏省青色工程。

7. Conflicts of Interest

作者声明他们没有利益冲突

References

- [1] Alam SM Nur, Marzia Sultana, Atol Mondal, Sumon Islam, Fataha Nur Robel, Md Aminul Islam, and Mst Sumaia Aktar Sumi. A review on the development of elemental and codoped TiO_2 photocatalysts for enhanced dye degradation under uv-vis irradiation. *Journal of Water Process Engineering*, 47:102728, 2022.
- [2] Chengye Yu, Mengxi Tan, Chengdong Tao, Yuxuan Hou, Chuanbao Liu, Huimin Meng, Yanjing Su, Lijie Qiao, and Yang Bai. Remarkably enhanced piezo-photocatalytic performance in $\text{BaTiO}_3/\text{CuO}$ heterostructures for organic pollutant degradation. *Journal of Advanced Ceramics*, 11(3):414–426, 2022.
- [3] Jian Wu, Liangyu Li, Xing-ao Li, Xin Min, and Yan Xing. A novel 2d graphene oxide modified $\alpha\text{-AgVO}_3$ nanorods: Design, fabrication, and enhanced visible-light photocatalytic performance. *Journal of Advanced Ceramics*, 11:308–320, 2022.
- [4] Yijie Zhao, Xuan Hu, Rongrong Hu, Xingjian Wang, Zhangyu Gu, Xiaojuan Zhang, Yuan Zhao, et al. Fluorination of defective titanium dioxide with an efficient photocatalytic activity. *Journal of Nanomaterials*, 2022, 2022.
- [5] Aqrab ul Ahmad, Akmal Abbas, Sajid Ali, M Fakhar e alam, Zahid Farooq, Qasim Abbas, Munir Ahmad, Amjad Farid, Hafiz Muhammad Umair Arshad, Muhammad Javid, et al. Visible-light driven photo-catalytic performance of novel composite of TiO_2 and fluorinated hexagonal boron nitride nanosheets. *Ceramics International*, 47(7):10089–10095, 2021.
- [6] Kazuya Nakata and Akira Fujishima. TiO_2 photocatalysis: Design and applications. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(3):169–189, 2012.
- [7] Karthik Kannan, D Radhika, R Deepak Kasai, D Gnanasangeetha, Geetha Palani, K Gurushankar, Ravindranadh Koutavarapu, Dong-Yeon Lee, and Jaesool Shim. Facile fabrication of novel ceria-based nanocomposite (CYO-CSO) via co-precipitation: Electrochemical, photocatalytic and antibacterial performances. *Journal of Molecular Structure*, 1256:132519, 2022.
- [8] Nachimuthu Suganthi, S Thangavel, and Karthik Kannan. Hibiscus subdariffa leaf extract mediated 2-d fern-like ZnO/TiO_2 hierarchical nanoleaf for photocatalytic degradation. *FlatChem*, 24:100197, 2020.
- [9] Karthik Kannan, D Radhika, AS Nesaraj, Kishor Kumar Sadasivuni, and L Sivarama Krishna. Facile synthesis of NiO -CYSO nanocomposite for photocatalytic and antibacterial applications. *Inorganic Chemistry Communications*, 122:108307, 2020.
- [10] A Sathya Priya, D Geetha, K Karthik, and M Rajamoorthy. Investigations on the enhanced photocatalytic activity of (Ag, La) substituted nickel cobaltite spinels. *Solid State Sciences*, 98:105992, 2019.
- [11] Ming Ge, Zheng Hu, Jilun Wei, Quanbao He, and Zhangxing He. Recent advances in persulfate-assisted TiO_2 -based photocatalysis for wastewater treatment: Performances, mechanism and perspectives. *Journal of Alloys and Compounds*, 888:161625, 2021.
- [12] R Taziwa, EL Meyer, E Sideras-Haddad, RM Erasmus, E Manikandan, and BW Mwakikunga. Effect of carbon modification on the electrical, structural, and optical properties of TiO_2 electrodes and their performance in

- lab-scale dye-sensitized solar cells. *International Journal of Photoenergy*, 2012, 2012.
- [13] Syed S Amin, Shu-you Li, Xiaoxia Wu, Weiqiang Ding, and Terry T Xu. Facile synthesis and tensile behavior of tio2 one-dimensional nanostructures. *Nanoscale research letters*, 5(2):338–343, 2010.
 - [14] Y. Ge, H. Luo, J. Huang, and Z. Zhang. Visible-light-active tio2 photocatalyst for efficient photodegradation of organic dyes. *Optical Materials*, 115:111058, 2021.
 - [15] Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, and X. Yang. Fundamentals of tio2 photocatalysis: Concepts, mechanisms, and challenges. *Advanced Materials*, 31(50), 2019.
 - [16] Reza Katal, Saeid Masudy-Panah, Mohammad Tanshaei, Mohammad Hossein Davood Abadi Farahani, and Hu Jiangyong. A review on the synthesis of the various types of anatase tio2 facets and their applications for photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 384:123384, 2020.
 - [17] Zhen Zhou, Yaqin Yu, Zhaoxia Ding, Meimei Zuo, and Chuanyong Jing. Modulating High-Index Facets on Anatase TiO_2 . *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2018(6):683–693, 2018.
 - [18] Yan Liang, Yong Yang, Hang Zhou, Chengwu Zou, Keng Xu, Xingfang Luo, Ting Yu, Wen Zhang, Yanting Liu, and Caili Yuan. A systematic study on the crystal facets-dependent gas sensing properties of anatase tio2 with designed $\sim 010^\circ$, $\sim 101^\circ$ and $\sim 001^\circ$ facets. *Ceramics International*, 45(5):6282–6290, 2019.
 - [19] Zamaswazi P Tshabalala, Teboho P Mokoena, Kenneth T Hillie, Hendrik C Swart, and David E Motaung. Improved btex gas sensing characteristics of thermally treated tio2 hierarchical spheres manifested by high-energy $\sim 001^\circ$ crystal facets. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 338:129774, 2021.
 - [20] Martin Motola, Mária Čaplovičová, Miloš Krbal, Hanna Sopha, Guru Karthikeyan Thirunavukkarasu, Maroš Gregor, Gustav Plesch, and Jan M Macak. Ti^{3+} doped anodic single-wall tio2 nanotubes as highly efficient photocatalyst. *Electrochimica Acta*, 331:135374, 2020.
 - [21] L. Li, X. Chen, X. Quan, F. Qiu, and X. Zhang. Synthesis of CuOx/TiO_2 photocatalysts with enhanced photocatalytic performance. 2023.
 - [22] X. J. Wang, W. Y. Yang, F. T. Li, Y. B. Xue, and Y. J. Hao. In situ microwave-assisted synthesis of porous $\text{n-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunctions with enhanced visible-light photocatalytic properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(48):17140–17150, 2013.
 - [23] Muhammad Zulfiqar, Suriati Sufian, Ali Bahadar, Najeebullah Lashari, Nurul Ekmi Rabat, and Nurlidia Mansor. Surface-fluorination of tio2 photocatalysts for remediation of water pollution: a review. *Journal of Cleaner Production*, 317:128354, 2021.
 - [24] Jianfeng Gou A, Qiuling Ma A, Xiaoyong Deng A, Yuqi Cui A, Huixuan Zhang A, Xiuwen Cheng A B, Xiaoli Li A, Mingzheng Xie A, and Qingfeng Cheng C. Fabrication of $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ -zeolite composite and its enhanced solar light photocatalytic performance and mechanism for degradation of norfloxacin. *Chemical Engineering Journal*, 308:818–826, 2017.
 - [25] M. Humayun, A. Zada, Z. Li, M. Xie, and L. Jing. Enhanced visible-light activities of porous BiFeO_3 by coupling with nanocrystalline tio2 and mechanism. *Applied Catalysis B Environmental*, 180, 2016.
 - [26] M. Du, B. Qiu, Q. Zhu, M. Xing, and J. Zhang. Fluorine doped tio2 /mesocellular foams with an efficient photocatalytic activity. *Catalysis Today*, pages 340–346, 2018.
 - [27] Abdelali El Gaidoumi, Amal Loqman, Morad Zouheir, Karim Tanji, Oumaima Mertah, Abdelaziz Dra, Brahim El Bali, and Abdelhak Kherbeche. Sol-gel fluorinated tio2-clay nanocomposite: study of fluor-titanium interaction on the photodegradation of phenol. *Research on Chemical Intermediates*, 47:5203–5228, 2021.
 - [28] Jimmy C Yu, Jiaguo Yu, Wingkei Ho, Zitao Jiang, and Lizhi Zhang. Effects of f-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline tio2 powders. *Chemistry of materials*, 14(9):3808–3816, 2002.
 - [29] Hyunwoong Park and Wonyong Choi. Effects of tio2 surface fluorination on photocatalytic reactions and photoelectrochemical behaviors. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(13):4086–4093, 2004.
 - [30] Y. Zhang, M. Wu, Y. Wang, H. K. Yu, and Dyc Leung. Fluorinated tio2 coupling with -mno_2 nanowires supported on different substrates for photocatalytic vocs abatement under vacuum ultraviolet irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, page 119388, 2020.
 - [31] Zheng Liu, Mengkang Yu, Xiaodan Wang, Fengyu Lai, Chao Wang, Nan Yu, Hongxia Sun, and Baoyou Geng. Sandwich shelled tio2 @ $\text{co}_3\text{o}_4/\text{c}$ hollow spheres as anode materials for lithium ion batteries. *Chemical Communications*, 57(14):1786–1789, 2021.
 - [32] Peng Zheng, Ting Liu, Ying Su, Lifeng Zhang, and Shouwu Guo. tio_2 nanotubes wrapped with reduced graphene oxide as a high-performance anode material for lithium-ion batteries. *Scientific Reports*, 6(1):36580, 2016.
 - [33] Peng Zheng, Haijun Wu, Jialin Guo, Jianhui Dong, Suping Jia, and Zhenping Zhu. P-n co-doping induced structural recovery of tio2 for overall water splitting under visible light irradiation. *Journal of alloys and compounds*, 615:79–83, 2014.
 - [34] Ruijin Hong, Jingqi Shi, Zhengwang Li, Jing Liao, Chunxian Tao, Qi Wang, Hui Lin, and Dawei Zhang. Surface enhanced raman scattering of defective tio2 thin film decorated with silver nanoparticles by laser ablation. *Optical Materials*, 109:110338, 2020.
 - [35] Y. Wang, Y. Zhang, and X. Zhu. Fluorine-induced oxygen vacancies on tio2 nanosheets for photocatalytic indoor VOCs degradation. *Applied Catalysis, B. Environmental: An International Journal Devoted to Catalytic Science and Its Applications*, page 316, 2022.
 - [36] N. Roy, Y. Park, Y. Sohn, K. T. Leung, and D. Pradhan. Green synthesis of anatase TiO_2 nanocrystals with diverse shapes and their exposed facets-dependent photoredox activity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014.
 - [37] Nidhal Fessi, Mohamed Faouzi Nsib, Luis Cardenas, Chantal Guillard, and Yves Chevalier. Surface and Electronic Features of Fluorinated TiO_2 and Their Influence on the Photocatalytic Degradation of 1-Methylnaphthalene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(21):11456–11468, 2020.
 - [38] Baocheng Wu, Yarong Sun, Jingfeng Dong, Zijin Tian, Yu Xie, and Junwei Hou. Nitrogen and fluorine codoped tio2 nanotube arrays: Operation sequence of solvothermal/annealing treatment and photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 898:162770, 2022.
 - [39] Qi Wang, Baker Rhimi, Hui Wang, and Chuanyi Wang. Efficient photocatalytic degradation of gaseous toluene over F-doped tio2/exfoliated bentonite. *Applied Surface Science*, 530:147286, 2020.
 - [40] Qiongzhi Gao, Fangyuan Si, Shengsen Zhang, Yueping Fang, Xiaobo Chen, and Siyuan Yang. Hydrogenated f-doped tio2 for photocatalytic hydrogen evolution and pollutant degradation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(16):8011–8019, 2019.
 - [41] Lei Yang, Qianghua Zhang, Weihua Wang, Shubing Ma, Miao Zhang, Jianguo Lv, Gang He, and Zhaoqi Sun. Tuning

the photoelectronic and photocatalytic properties of single-crystalline tio2 nanosheet array films with dominant $\{001\}$ facets by controlling the hydrochloric acid concentration. *Journal of materials science*, 51:950–957, 2016.

- [42] Yi-en Du, Xianjun Niu, Xinru He, Kai Hou, Huiling Liu, and Caifeng Zhang. Synthesis and photocatalytic activity of tio2/cds nanocomposites with co-exposed anatase highly reactive facets. *Molecules*, 26(19):6031, 2021.
- [43] Ruijie Xie, Dongxue Lei, Yujie Zhan, Biyuan Liu, Chi Him A Tsang, Yuxuan Zeng, Kai Li, Dennis YC Leung, and Haibao Huang. Efficient photocatalytic oxidation of gaseous toluene over f-doped tio2 in a wet scrubbing process. *Chemical Engineering Journal*, 386:121025, 2020.
- [44] Yuan Zhao, Mengqi Zhang, Wei Wang, Wenli Song, Kanrui Jiang, and Xiaojuan Zhang. Preparation of Ti^{3+} /N-co-doped tio2 by one-step hydrothermal synthesis method with high photocatalytic degradation performance under visible light. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(18):22910–22920, 2021.
- [45] Francesco Pellegrino, Elena Morra, Lorenzo Mino, Gianmario Martra, Mario Chiesa, and Valter Maurino. Surface and bulk distribution of fluorides and TiO^{3+} species in tio2 nanosheets: implications on charge carrier dynamics and photocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(5):3141–3149, 2020.