

TiOF₂ 光催化降解甲基橙的影响因素研究

林 萍¹ 侯晨涛² 柳文莉^{3*}

(1. 西安航空学院 动力中心, 西安 710065; 2. 西安科技大学 地质与环境工程学院, 西安 710054;

3. 中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘 要: 通过溶胶-凝胶法制备氟氧钛(TiOF₂)花状纳米球,采用X射线粉末衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱分析仪(FT-IR)和固体紫外漫反射仪(UV-Vis DRS)等手段对TiOF₂花状纳米球进行表征分析,并通过实验探究了不同条件下TiOF₂对甲基橙染料废水的光催化降解性能。在300 W 氙灯模拟太阳光照射2.5 h条件下,质量浓度0.5 g/L TiOF₂光催化剂对初始质量浓度20 mg/L、pH呈中性、体积为100 mL的甲基橙染料废水在20℃反应条件下降解效果最佳,催化降解率可达97.3%。此结果说明所制备的TiOF₂光催化剂对甲基橙染料废水具有良好的光催化活性。

关键词: 光催化; 甲基橙; 氟氧钛花状纳米球

中图分类号: X+703 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2018.04.009

引 言

甲基橙易溶于水、性质稳定、光敏性较弱,是一种代表性难降解偶氮染料,且其染料废水具有排放量大、成分复杂、色泽鲜艳等特点^[1]。目前国内处理该染料废水多用生化法,但存在运行成本高、色度去除困难和降解效果不佳等问题^[2]。20世纪70年代Fujishima等^[3]发现了TiO₂的光催化特性,该光催化剂具有催化活性高、化学性质稳定、无毒、价廉等优点,可将有机物完全氧化分解为CO₂和H₂O小分子,无二次污染,已成为目前染料污水降解研究领域中最受关注的光催化剂之一^[4-5]。

由于TiO₂的带隙较宽(约为3.2 eV),只能吸收太阳光中5%的紫外光,对太阳光的利用率较低,因此近年来许多研究者致力于对其进行金属离子和非金属离子掺杂改性,以改善其对太阳光的响应度^[6-8]。Hattori等^[9]研究发现,通过对TiO₂粉末或薄膜掺杂F离子可以显著增强其光催化活性,原因是F离子诱导的锐钛矿结晶度增加。Li等^[10]研究

表明,对于喷射热解法制得的F离子掺杂TiO₂,其活性的提高主要源于催化剂表面酸性的增强以及产生的氧空位和活性位的增加。有研究者发现在利用HF刻蚀使二氧化钛{001}高活性面暴露的过程中,加入HF的量变化时,F离子就会掺杂进晶格生成一种新物质,即氟氧钛(TiOF₂)^[11]。作为半导体材料的TiOF₂的研究可以追溯到20世纪50年代,Vorres等^[12]在室温条件下首次建立了TiOF₂晶体结构的立方晶型,而目前已有的报道倾向于该半导体材料在锂离子电池应用领域研究,部分研究者将TiOF₂作为TiO₂半导体纳米光催化剂特定形貌制备的先驱体进行研究,只有极少数研究者研究其在光催化领域的应用。TiOF₂作为一种新型的半导体纳米光催化材料,较TiO₂禁带宽度小,对太阳光的响应能力更强,具有高效的光催化性能^[13]。但是只有极少数研究者研究了其对太阳光的响应,几乎还没有文献就TiOF₂对有机污染物光催化降解的影响因素进行研究。目前已报道的关于TiOF₂制备的方法并不多,Zhu等^[14]报道了通过气溶胶喷涂辅助溶胶-凝胶法制备一种TiOF₂单晶,该单晶表现出比F⁻掺杂TiO₂更高的固有光催化活性。Hou等^[15]的研究发现水热法制备的TiOF₂样品结晶度较高,均一性良好,对可见光的光响应度较TiO₂有所增强,并提升了对罗丹明B的光催化降解性能。

本文通过溶胶-凝胶法制备了呈花状纳米球的氟氧钛,此形貌目前尚未有文献报道。同时分析了

收稿日期: 2018-01-02

基金项目: 陕西省工业攻关项目(2014GY2-07); 陕西省教育厅项目(15JK1460)

第一作者: 女, 1964年生, 工程师

* 通信联系人

E-mail: 13572955186@163.com

该 TiOF_2 材料相关的光催化性能,并探究了 TiOF_2 投加量、甲基橙溶液的初始浓度、反应温度、pH 及光源对甲基橙光催化降解的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

钛酸丁酯(TBT),化学纯,天津市福晨化学试剂厂;无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;氢氟酸(HF),分析纯,四川西陇化工有限公司;二氧化钛 P25, Degussa 公司;实验用水为去离子水。

1.2 TiOF_2 花状纳米球的制备

TiOF_2 粉体催化剂通过溶胶-凝胶法制备。量取 30.4 mL 无水乙醇加入到 35.2 mL TBT 中,记为溶液 A;量取 30.4 mL 无水乙醇加入到 180 mL 水中,同时加入 20.2 mL HF,记为溶液 B;溶液 A 逐滴加入到溶液 B 中,在 20 °C 下中速混合搅拌 1.5 h,得到淡黄色凝胶,于室温下陈化;将陈化 24 h 的无色凝胶在 100 °C 干燥箱中烘干,变为灰白色固体。用去离子水、乙醇交替洗涤干燥后的凝胶 3~4 次,去除其表面杂质,再经过 100 °C 干燥、研磨等工序得到 TiOF_2 白色粉体。

1.3 样品表征

采用 XD-2 XRD 衍射仪(北京普析通用仪器有限公司)分析 TiOF_2 的晶体结构。操作参数为:电压 36.0 kV,电流 20.0 mA,X 射线管目标 Cu,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$,连续扫描模式,扫描速度 $4(^\circ)/\text{min}$,采样间距 0.02° ,预设时间 0.2 s。

采用 JSM 5800 扫描电子显微镜(SEM,德国蔡司)观测催化剂样品的表面微观形貌。操作电压 5~20 kV。

采用 TENSOR27 型红外光谱分析仪(德国布鲁克)测试样品的红外吸收(FT-IR)特性,用于定性基团分析。KBr 压片,扫描范围 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.4 催化剂的评价

以 300 W 氙灯为光源模拟太阳光环境,通过光照下对甲基橙的降解来评价样品的光催化活性。光反应器为 200 mL 双层玻璃瓶,内层为反应溶液,外层通冷却水。实验中始终保证光照距离为 30 cm,搅拌速度和温度恒定,将适量的催化剂样品分别分散于 100 mL、质量浓度均为 20 mg/L 的甲基橙溶液中;反应前在避光条件下磁力搅拌 30 min,溶液在催化剂表面达到吸附平衡后开灯,光催化降解时间为

0~4 h,每隔 0.5 h 抽取反应液样品 5 mL,以 10 000 r/min 转速离心分离 20 min,取 4 mL 上清液,用 UV2450 型分光光度计(北京普析通用仪器公司)测定甲基橙吸光度(测定波长为 465 nm);根据郎伯-比尔定律计算污染物浓度随降解时间的变化。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂的表征结果

2.1.1 晶型结构

从图 1 可以看出本文制备的 TiOF_2 光催化剂在 $2\theta = 23.39^\circ$ 、 37.72° 和 47.9° 等处均出现明显的衍射峰,分别与 $\{100\}$ 、 $\{004\}$ 、 $\{200\}$ 晶面对应,且与 TiOF_2 的 XRD 标准卡片(No. 01-0490)上的主峰位置一一对应,没有出现其他杂峰。本样品区别于常规的锐钛矿二氧化钛 P25,是一种新的钛基催化剂。通过峰值对比可以看出, TiOF_2 样品的衍射峰峰形较 P25 更为尖锐,说明本文制备的样品具有较好的结晶度^[16]。

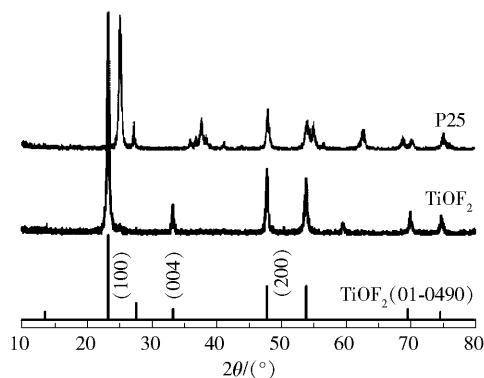


图 1 TiOF_2 花状纳米球和 P25 的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of TiOF_2 flower-shaped nanospheres and P25

2.1.2 微观形貌

图 2 为 TiOF_2 样品的扫描电镜图。图 2(a)为低倍扫描电镜照片,可以看出产物为片状组合花球状结构,尺寸较均一,有轻微的团聚。图 2(b)为单个纳米球的高倍扫描电镜图,可以清晰地看到单个纳米球的直径约为 200~500 nm,单个纳米片长度约为 100~200 nm。SEM 结果表明,所制备样品的比表面积较大,结合 2.1.1 节 XRD 表征分析可知, TiOF_2 样品成晶体性能较佳,此特征有利于进行光催化反应^[17]。

2.1.3 化学组成

图 3 所示为 TiOF_2 粉体和 P25 粉体的 FT-IR 谱

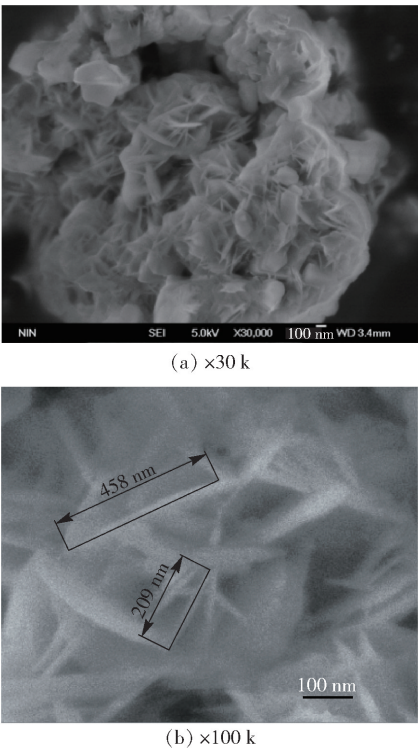


图 2 TiOF₂ 花状纳米球不同放大倍数的扫描电镜图
Fig. 2 Low and high magnification SEM photographs of TiOF₂ flower-shaped nanospheres

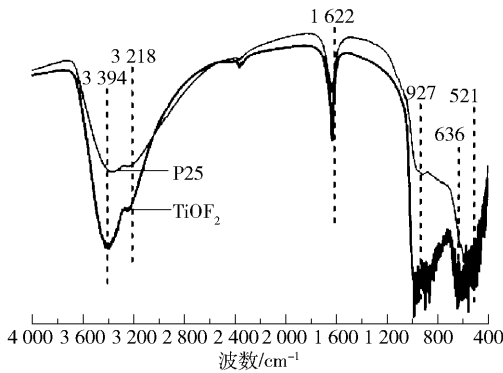


图 3 TiOF₂ 花状纳米球和 P25 的 FT-IR 图
Fig. 3 FT-IR spectra of TiOF₂ flower-shaped nanospheres and P25

图,其中 TiOF₂ 宽吸收带中心波数位于 3 410 cm⁻¹ 处和 1 630 cm⁻¹ 处的吸收峰分别对应 TiOF₂ 表面吸附水或羟基基团中 O—H 键的伸缩和弯曲振动即羟基水。与 P25 相比,TiOF₂ 中心波数位于 3 410 cm⁻¹ 处的宽吸收带的吸收峰峰形较窄且强度较小,说明 TiOF₂ 材料表面有部分的羟基可能被 F⁻ 取代,或者有 F⁻ 吸附在表面^[17];中心波长 3 218 cm⁻¹ 处是羟基在分子间缔合形成氢键对应的吸收峰,其峰形也明显较 P25 尖锐,说明所制备的 TiOF₂ 表面存在大量

氢键;此外可以观察到 TiOF₂ 红外吸收位置移向较低波数,出现蓝移现象,峰形较宽^[18]。中心波数为 927 cm⁻¹、位于 1 000 ~ 800 cm⁻¹ 范围内的吸收峰归因于 Ti—F 键伸缩振动,说明 F⁻ 与 Ti⁴⁺ 产生了化学键合,因此 F⁻ 可能是以表面化学吸附态的形式存在,也可能是进入 TiO₂ 晶格中取代了氧的位置^[19]。结合 XRD 分析可知,F⁻ 进入 TiO₂ 晶格中取代氧原子的位置,改变了 TiO₂ 内部的晶格结构,生成了新物质 TiOF₂^[10-11,20]。

2.1.4 UV-Vis 吸收

从图 4 可以看出,所制备样品 TiOF₂ 与 P25 相比,F⁻ 进入 TiO₂ 晶格明显影响了其光吸收特性。无论是在波长为 330 ~ 400 nm 的紫外区还是 420 nm 以上的可见光区域,样品 TiOF₂ 较 P25 的光吸收均有所增强,尤其是可见光区域,光吸收性能增强更为明显。即在整体 UV-Vis 波长范围内,TiOF₂ 的光吸收性能较 P25 均有所提升,在大于 420 nm 波长处的光吸收性能提升更为显著。结合 2.1.1 节和 2.1.2 节的 SEM 和 XRD 表征结果可知,这可能归因于 TiOF₂ 较佳的结晶性能和较大的比表面积,从而提高了样品的光催化活性^[20]。

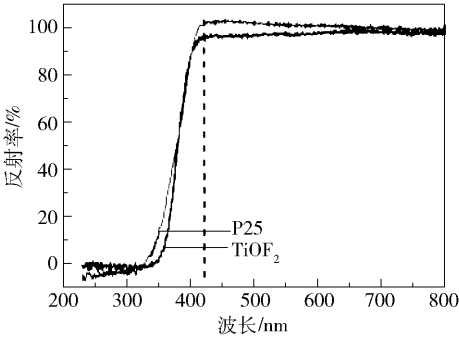


图 4 TiOF₂ 花状纳米球和 P25 的 UV-Vis DRS 谱图
Fig. 4 UV-Vis DRS spectra of TiOF₂ flower-shaped nanospheres and P25

2.2 甲基橙光催化降解的影响因素

2.2.1 催化剂浓度

在控制单一变量的条件下,甲基橙溶液中所制备样品 TiOF₂ 的投加量分别为 0.2 g/L、0.5 g/L、1 g/L,保持其他反应条件不变,进行光催化降解反应,探究催化剂的浓度对光催化降解甲基橙溶液的影响,结果如图 5 所示。

由图 5 可知,催化剂的用量对染料废水的降解影响较大。随着催化剂的浓度增加,TiOF₂ 样品对甲基橙溶液的光催化降解速率先增大后减小,当催

化剂质量浓度为 0.5 g/L 时,对甲基橙的降解速率最快且效果最佳,光反应 2.5 h 降解率可达 97.3%;当催化剂质量浓度分别为 0.2 g/L 和 1.0 g/L 时,光反应 2.5 h 时降解率均为 20% 左右。催化剂的浓度过低,与之接触的反应物的量也小,反应速率就低;催化剂的浓度过高,会对入射光产生屏蔽和散射作用,影响催化剂颗粒对光的吸收,降低光能的利用率,从而导致光催化氧化降解率的下降。

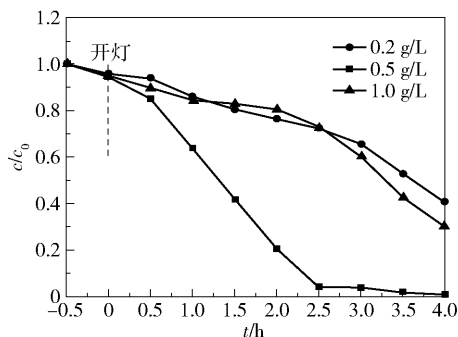


图5 TiOF₂ 浓度对降解速率的影响

Fig. 5 Effect of concentration of TiOF₂ on degradation rate

2.2.2 污染物初始浓度

保持反应条件一致,分别对初始质量浓度为 10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L 的甲基橙溶液进行光催化降解反应,探究甲基橙初始浓度对光催化降解效果的影响,结果如图 6 所示。随着甲基橙初始质量浓度从 10 mg/L 增大到 20 mg/L,光催化降解速率有轻微的减小,但是不足以影响最终降解效果,均在 2.5 h 时基本降解完全;甲基橙初始质量浓度持续增加至 30 mg/L 时,降解速率大幅下降,光反应 4 h 时降解率仅为 20% 左右。这可能是由于溶液浓度较高时,更多的甲基橙分子和光反应中间产物被吸附在催化剂表面,活性自由基减少,中间产物浓度增加,促进了光催化反应的中间产物向形成甲基橙的

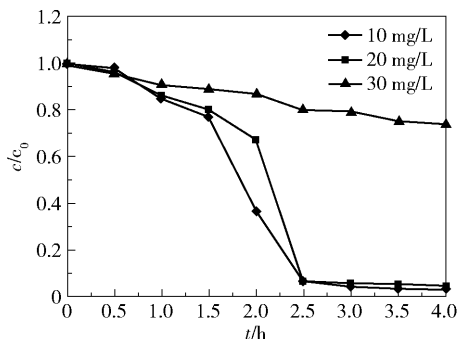


图6 甲基橙初始浓度对光催化降解的影响

Fig. 6 Effect of initial concentration of methyl orange on photocatalytic degradation

逆反应方向移动^[21]。

2.2.3 反应温度

半导体的光催化氧化取决于光生电子、空穴的产生,本来不受反应温度的影响,但物质不同,其反应历程也各不相同,并且也没有相关文献报道温度对反应速率的具体影响。保持其他反应条件一致,分别将反应温度设定为 20 ℃、30 ℃、40 ℃,探究反应温度对光催化降解甲基橙溶液影响,如图 7 所示。

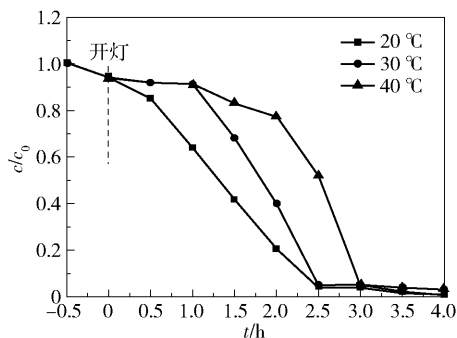


图7 反应温度对光催化降解的影响

Fig. 7 Effect of reaction temperature on photocatalytic degradation

由图 7 可以看出,所制备样品光催化降解甲基橙的反应是可逆的,随着反应温度上升,TiOF₂ 对甲基橙的光催化降解速率逐渐下降,在反应温度不高于 30 ℃ 时,并不影响其最终的光催化降解效果,均在反应 2.5 h 时基本降解完全。反应温度升高为 40 ℃,则更有助于该反应向逆反应方向进行,很大程度上降低了反应速率,直至 3 h 才基本降解完全。

2.2.4 pH

甲基橙在酸性条件下呈醌式结构,在碱性条件下呈偶氮结构^[21]。甲基橙溶液的 pH 会影响其在催化剂表面的吸附状态及催化剂表面的电荷性质^[22]。以 1 mol/L HCl 和 1 mol/L NaOH 分别调节溶液的 pH 为 5、7、9,其他条件不变进行光照降解实验,探究不同 pH 对 TiOF₂ 光催化降解甲基橙染料废水的影响,结果如图 8 所示。

从图 8 可以看出,TiOF₂ 样品在甲基橙溶液 pH 5 的酸性条件下光催化降解速率明显优于中性和碱性条件,说明甲基橙在酸性条件下的醌式结构比碱性条件下的偶氮结构易降解^[23]。从图 8 还可以看出,TiOF₂ 样品在甲基橙溶液 pH 7 的中性条件下降解效果最佳,可能归因于中性条件有助于样品表面产生更多的羟基自由基,提高了其光催化降解甲基橙的

效率^[24]。

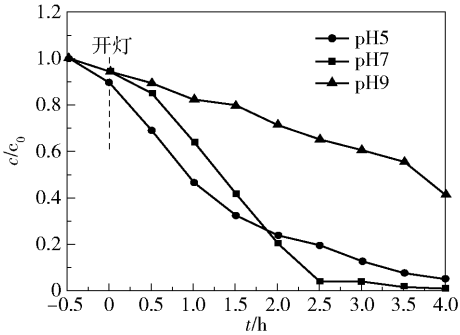


图 8 溶液 pH 对光催化降解的影响

Fig. 8 Effect of pH value on photocatalytic degradation

2.2.5 光源

以 300 W 氙灯为光源模拟太阳光环境,利用 JB420 滤光片滤去氙灯光照中的紫外光模拟可见光环境,用 300 W 高压汞灯 (365 nm) 模拟紫外光环境,其他条件不变,分别探究太阳光、可见光及紫外光光源对 TiO₂ 光催化降解甲基橙的影响,结果如图 9 所示。

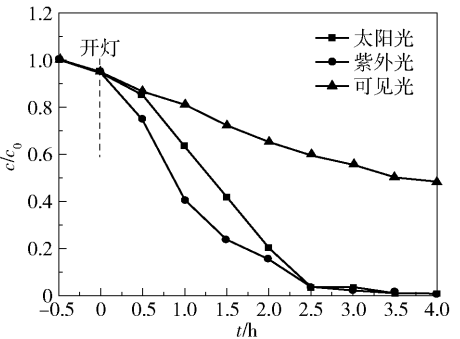


图 9 光源对光催化降解的影响

Fig. 9 Effect of light source on photocatalytic degradation

由图 9 可以看出,光源对甲基橙的光催化降解反应影响很大。在可见光照射下,光反应 4 h 时, TiO₂ 对甲基橙的光催化降解率很低;在太阳光和紫外光的照射下,反应 2.5 h 时甲基橙均已基本降解完全,说明 TiO₂ 对太阳光和紫外光有较强的光响应度,从而具有较高的光催化性能。但是紫外光在实际应用中成本较高,相比之下太阳光清洁环保且无污染,为最佳光源。

2.3 TiO₂ 的稳定性

在相同实验条件下,通过测定光催化剂对质量浓度为 20 mg/L 的甲基橙染料废水在太阳光照射下数次重复使用的降解率,来探究 TiO₂ 光催化剂的稳定性。

由图 10 可以看出,甲基橙的光催化降解效果随

着重复使用次数的增加并没有明显改变。重复使用 5 次后,降解率仍然维持在 88.3%, TiO₂ 样品的光催化活性并没有受到明显的影响,说明 TiO₂ 样品结构稳定,可多次循环使用,具有环保节能的优势。

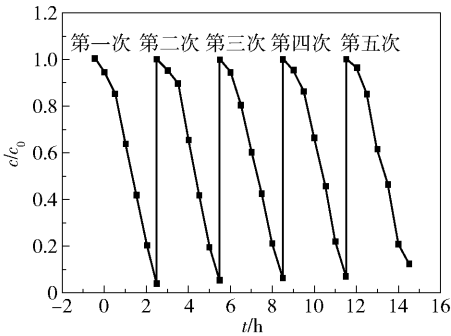


图 10 太阳光照射下 TiO₂ 作为光催化剂在甲基橙降解中的重复使用性

Fig. 10 Reuse of TiO₂ as photocatalyst in methyl orange degradation under sun light irradiation

3 结论

(1) 采用溶胶-凝胶法制备了形貌较为均匀且结晶度较好的 TiO₂ 花状纳米球,其在太阳光下对甲基橙溶液具有良好的光催化降解性能,且可重复使用。

(2) 在中性且初始质量浓度为 20 mg/L 的甲基橙溶液中,当催化剂质量浓度为 0.5 g/L、反应温度 20 ℃、光源为太阳光时, TiO₂ 光催化降解效果最佳。2.5 h 时 TiO₂ 光催化材料对甲基橙染料废水的光催化去除率可以达到 97.3%。

参考文献:

[1] 朱方彤, 邓琳, 高海鹰. β -环糊精修饰二氧化钛光催化降解甲基橙的研究[J]. 绿色科技, 2012(9): 136-138.

ZHU F T, DENG L, GAO H Y. Photocatalytic degradation of methyl orange by β -cyclodextrin-modified titanium dioxide [J]. Journal of Green Science and Technology, 2012(9): 136-138. (in Chinese)

[2] 邓辉, 蒋新. TiO₂/SiO₂ 的制备与光催化降解甲基橙[J]. 纺织学报, 2007, 28(9): 76-79.

DENG H, JIANG X. Preparation and photocatalytic degradation of methyl orange by TiO₂/SiO₂ [J]. Acta Textile Sinica, 2007, 28(9): 76-79. (in Chinese)

[3] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photocatalysis of water at semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238(53-58): 37-38.

- [4] LINSEBIGLER A L, LU G, YATES J T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results[J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(3):735-758.
- [5] 喻黎明, 刘建军, 于迎春, 等. 低温合成 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁载光催化剂的光催化性能研究[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2011, 38(2):63-68.
- YU L M, LIU J J, YU Y C, et al. Study on photocatalytic performance of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ magnetic loaded photocatalyst synthesized at low temperature[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science)*, 2011, 38(2): 63-68. (in Chinese)
- [6] 孙诗萌, 刘建军, 左胜利, 等. 新型 $(\text{NH}_4)_2\text{Er}_5\text{F}_{17}/\text{TiO}_2$ 复合可见光催化剂的制备及光催化活性研究[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2016, 43(2):41-47.
- SUN S M, LIU J J, ZUO S L, et al. Preparation of a new $(\text{NH}_4)_2\text{Er}_5\text{F}_{17}/\text{TiO}_2$ composite photocatalyst and its photocatalytic activity[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science)*, 2016, 43(2):41-47. (in Chinese)
- [7] 钟永辉, 周琪, 刘家琴, 等. 氟化改性 TiO_2 空心微球的制备及光催化性能[J]. *无机化学学报*, 2013, 29(10):2133-2139.
- ZHONG Y H, ZHOU Q, LIU J Q, et al. Preparation and photocatalytic performance of fluorinated TiO_2 hollow microspheres[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 29(10):2133-2139. (in Chinese)
- [8] 薛彦雷, 王艳菲, 李春全, 等. F 掺杂纳米 TiO_2 /硅藻土复合材料光催化性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2016, 45(9): 2179-2184.
- XUE Y L, WANG Y F, LI C Q, et al. Study on photocatalytic activity of F doped nano- TiO_2 diatomite composite[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2016, 45(9): 2179-2184. (in Chinese)
- [9] TONG H, OUYANG S, BI Y, et al. Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(2):229-251.
- [10] LI F, FU Z P, LU Y L. Synthesis of TiOF_2 ball-flowers and the phase transitions to TiO_2 [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 634(1):2297-2300.
- [11] NIU L, ZHANG Q, LIU J, et al. TiO_2 -nanoparticles embedded in hollow cube with highly exposed {001} facets: facile synthesis and photovoltaic applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 656:863-870.
- [12] VORRES K S, DUTTON F B. The fluorides of titanium: X-ray powder data and some other observations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1955, 77(7): 2019.
- [13] 王丽涛, 李芳轶, 张朝红, 等. 氮氟掺杂二氧化钛($\text{N}, \text{F}-\text{TiO}_2$)的制备及可见光催化活性的研究[J]. *环境科学学报*, 2013, 33(3): 742-748.
- WANG L T, LI F Y, ZHANG C H, et al. Preparation of N, F-codoped TiO_2 and its photocatalytic activity under visible light[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(3):742-748. (in Chinese)
- [14] ZHU J, ZHANG D, BIAN Z, et al. Aerosol-spraying synthesis of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ nanocomposites and conversion to porous TiO_2 and single-crystalline TiO_2 [J]. *Chemical Communications*, 2009, 36(12):5394-5396.
- [15] HOU C T, LIU W L, ZHU J M. Synthesis of NaOH-modified TiOF_2 and its enhanced visible light photocatalytic performance on RhB[J]. *Catalysts*, 2017, 243(7):1-9.
- [16] 历彪. 钛的含氟氧化物及其锂化产物纳米粒子的合成、表征与电化学性能研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2015.
- LI B. Synthesis, characterization and research on the electrochemical performance of the nanoparticles of titanium mixed-anion oxyfluorides and the lithiated products[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2015. (in Chinese)
- [17] 沈文浩, 刘天龙, 李翠翠, 等. TiO_2 胶体光催化降解罗丹明 B 染料[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(6):1863-1870.
- SHEN W H, LIU T L, LI C C, et al. Photocatalytic degradation of rhodamine B by TiO_2 colloids[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(6):1863-1870. (in Chinese)
- [18] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京:化学工业出版社, 2010.
- WENG S F. Fourier transform infrared spectroscopy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010. (in Chinese)
- [19] 陈超, 王智宇. 二氧化钛纳米棒的制备及其晶体生长机理分析[J]. *无机材料学报*, 2012, 27(1):45-48.
- CHEN C, WANG Z Y. Preparation of titania nanorods and analysis of crystal growth mechanism[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, 27(1):45-48. (in Chinese)
- [20] WANG J, CAO F, BIAN Z, et al. Ultrafine single-crystal TiOF_2 nanocubes with mesoporous structure, high activity and durability in visible light driven photocatalysis[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(2):897-902.
- [21] 王震. 可见光响应型光催化刻的制备结构和性能研究[D]. 杭州:浙江大学, 2014.
- WANG Z. Preparation of visible-light-sensitive photocatalyst structure and properties[D]. Hangzhou: Zhejiang

- University, 2014. (in Chinese)
- [22] 蒋晶晶, 龙明策, 吴德勇, 等. 氟改性纳米 TiO₂ 的制备及其光催化降解甲基橙机理[J]. 物理化学学报, 2011, 27(5): 1149–1156.
- JIANG J J, LONG M C, WU D Y, et al. Preparation of F-modified nanosized TiO₂ and its methyl orange photo-degradation mechanism[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, 27(5): 1149–1156. (in Chinese)
- [23] YU J, MA T, LIU S. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ aggregates by embedding carbon nanotubes as electron-transfer channel[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(8): 3491–3501.
- [24] 何秀兰, 郭英奎, 王春艳, 等. 多孔陶瓷负载 TiO₂ 光催化降解甲基橙溶液的研究[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(2): 503–508.
- HE X L, GUO Y K, WANG C Y, et al. Photocatalytic degradation of methyl orange by porous ceramics supported TiO₂ [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2015, 44(2): 503–508. (in Chinese)

Factors affecting the photocatalytic degradation of methyl orange by TiO₂

LIN Ping¹ HOU ChenTao² LIU WenLi^{3*}

(1. Power Center, Xi'an Aeronautical University, Xi'an 710065; 2. School of Geology and Environmental Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054; 3. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: We have successfully synthesized flower-shaped TiO₂ nanospheres via a sol-gel method. The samples were characterized by XRD, SEM, FT-IR and UV-vis DRS spectroscopy. In addition, the photocatalytic properties of TiO₂ flower-shaped nanospheres were studied using the degradation of methyl orange (MO) under different conditions. The results show that when 0.5 g/L of TiO₂ flower-shaped nanospheres was added to 100 mL of solution with 20 mg/L of neutral MO at room temperature, the degradation ratio reached 97.3% after 2.5 hours when irradiating under a 300 W xenon lamp. The results show that as-prepared TiO₂ flower-shaped nanospheres have outstanding catalytic activity in the photocatalytic degradation of MO dye wastewater under sunlight.

Key words: photocatalysis; methyl orange; flower-shaped nanospheres of TiO₂

(责任编辑: 吴万玲)