

$N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的原位合成及其光催化性能

张倩¹, 王英迪¹, 高峰², 董玉明¹, 刘湘^{1*}

(1. 江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 江苏蓝必胜化工环保股份有限公司, 江苏 无锡 214222)

摘要:以钛碳化铝、氢氟酸、氟硼酸钠为原料, 尿素为氮源, 通过简单的溶剂热反应, 在高导电性的 Ti_3C_2 MXenes (二维过渡金属碳化钛) 纳米片上原位生长氮元素掺杂的 TiO_2 纳米片, 合成了二维 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料。采用 XRD、SEM、TEM、XPS、UV-Vis DRS、PL 对其进行了结构表征。结果表明, 在可见光照射下, $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料对罗丹明 B (RhB) 的降解速率是纯 TiO_2 的 6.94 倍, 在 150 min 内, RhB 降解率达到 96.3%。 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料较好的光催化降解性能主要归因于氮元素的掺杂缩小了 TiO_2 的带隙, 将光响应范围扩展到可见光区域。同时, TiO_2 纳米片的原位生长使其与具有优异电导率的 Ti_3C_2 MXenes 纳米片形成了紧密的接触界面, 促进了光生载流子的分离和迁移。 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料光催化降解 RhB 的主要活性物种。此外, 该复合材料具有良好的稳定性和可重复利用性。

关键词: TiO_2 纳米片; 元素掺杂; 二维过渡金属 Ti_3C_2 ; 可见光催化; 降解; 罗丹明 B; 功能材料

中图分类号: X703; TQ426; O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 03-0525-08

In-situ synthesis and photocatalytic performance of $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composite

ZHANG Qian¹, WANG Yingdi¹, GAO Feng², DONG Yuming¹, LIU Xiang^{1*}

(1. School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 2. Jiangsu Lason Chemical Environmental Protection Co., Ltd., Wuxi 214222, Jiangsu, China)

Abstract: Using aluminum titanium carbide, hydrofluoric acid and sodium fluoroborate as raw materials and urea as nitrogen source, two-dimensional $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composite was synthesized by *in situ* growth of nitrogen-doped TiO_2 nanosheets on Ti_3C_2 MXenes (two-dimensional transition metal Ti_3C_2) nanosheets with high conductivity through simple solvothermal reaction. The sample was characterized by XRD, SEM, TEM, XPS, UV-Vis DRS and PL. The results showed that the degradation rate constant of $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composite to rhodamine B (RhB) under visible light irradiation was 6.94 times that of pure TiO_2 , and the degradation rate of RhB was 96.3% within 150 min. The better photocatalytic performance of $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composite was mainly attributed to the reduction of the band gap of TiO_2 by the doping of nitrogen element and the extension of the light response range to the visible light region. At the same time, the *in situ* growth of TiO_2 nanosheets made it form a close contact interface with Ti_3C_2 MXenes nanosheets with excellent electrical conductivity, which promoted the separation and migration of photogenerated carriers. $\cdot\text{O}_2^-$ and $\cdot\text{OH}$ were the main active species for RhB degradation in the $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ photocatalytic system. In addition, the composite possessed good stability and reusability.

Key words: TiO_2 nanosheets; element doping; Ti_3C_2 MXenes; visible-light catalysis; degradation; rhodamine B; functional materials

收稿日期: 2021-08-24; 定用日期: 2021-12-03; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210859

基金项目: 国家自然科学基金 (21676123)

作者简介: 张倩 (1996—), 女, 硕士生, E-mail: 2267056318@qq.com。联系人: 刘湘 (1964—), 男, 教授, E-mail: liuxiang@jiangnan.edu.cn。

环境污染治理是人类面临的重要问题,半导体光催化降解技术是一种以半导体材料为基础,以太阳能为驱动力的新型污染控制技术^[1-3]。TiO₂是一种典型的半导体光催化剂,由于其化学稳定性高、成本低、无毒等优点在光催化降解方面得到广泛的研究^[4-6]。然而,锐钛矿型 TiO₂的光学带隙约为 3.2 eV^[7],使其只能响应紫外光,这在很大程度上限制了 TiO₂在光催化降解领域的实际应用。因此,许多研究都致力于改善其可见光响应能力。研究表明,通过在 TiO₂中掺杂非金属元素 N^[8]、C^[9]、F^[10]等可以达到缩小带隙、提高可见光利用率的目的。其中,N掺杂是最有效的方法之一,因为N元素具有与O元素类似的特性,如电子极化率、电负性、粒子半径等^[11-12]。PARK等^[13]通过接枝聚合方法制备了N-TiO₂复合材料,尽管方法相对繁琐,但N 2p原子轨道可以与O 2p混合,且混合在O 2p中的N 2p可以在TiO₂价带以上的位置形成一个新的能级,从而缩小带隙宽度,增强材料对可见光的吸收能力。虽然,N元素的掺杂可以将TiO₂的光响应范围扩展到可见光区域,使其能被可见光激发产生光生电子-空穴对,但电子-空穴对极易重组,导致光生载流子的利用率低,这对于TiO₂光催化性能的提升是非常不利的^[2]。

通过与助催化剂组合形成复合催化剂可优化TiO₂光生电子-空穴的分离特性问题。MXenes是一类新型的二维(2D)过渡金属碳化物或氮化物^[14],具有优异的电子导电性,使电荷更容易从半导体转移到MXene上,提高了电子与空穴的分离效率,是一种用于光催化降解的极具潜力的助催化剂^[15]。MXenes可以通过选择性剥离三元碳化物、氮化物或碳氮化物来生成。HUANG等^[16]制备了基于Ti₃C₂MXene的N掺杂TiO₂@C,提高了可见光下N掺杂TiO₂复合光催化材料对苯酚的降解,但催化剂制备过程需要550℃高温煅烧。JIANG等^[17]制备了Pt/N-TiO₂/Ti₃C₂用于串联反应生成酰胺,速度快于一般的加热反应,不过催化剂制备过程也需要400℃高温煅烧,且掺杂TiO₂并不是原位生成的。因此,选用Ti₃C₂MXenes为助催化剂,同N掺杂的TiO₂纳米片组合成二维复合材料是一种可行的改善光催化活性的策略,但如何更温和更有效地与TiO₂复合还需进一步探索。

本文以Ti₃AlC₂为前驱体,经HF刻蚀生成Ti₃C₂MXenes,再通过简单的溶剂热反应原位合成出N掺杂的TiO₂/Ti₃C₂MXenes(N-TiO₂/Ti₃C₂)复合材料。N元素的掺杂可以提高TiO₂对可见光的利用率,同时助催化剂Ti₃C₂MXenes加速了载流子的分离和转移,从而提高了光催化活性。对催化剂的结构、形

貌和光学性质进行了表征和分析。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛碳化铝(Ti₃AlC₂)、HF、氟硼酸钠(NaBF₄)、尿素、草酸铵、1,4-苯醌、罗丹明B(RhB)、硫酸钡,国药集团化学试剂有限公司;5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO),上海阿拉丁生化科技股份有限公司。所用试剂均为分析纯。去离子水为实验室自制。

D8 X射线衍射仪,德国Bruker AXS有限公司;JEM-2100透射电子显微镜、S-4800场发射扫描电子显微镜,日本日立株式会社;AXIS-165 X射线光电子能谱仪、UV-3600 plus紫外-可见-近红外分光光度计、TU-1901紫外-可见分光光度仪、EMXplus-10/12电子自旋共振波谱仪(ESR)、TOC-VCPN总有机碳分析仪,日本岛津公司;ASAP2020MP全自动比表面积及微孔物理吸附仪,美国麦克仪器公司。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 Ti₃C₂MXenes纳米片的制备

Ti₃C₂MXenes纳米片通过常温下HF刻蚀Ti₃AlC₂得到。首先,称量0.5 g Ti₃AlC₂粉末,并将其沉浸在40 mL质量分数40%的HF溶液中,常温下搅拌72 h。然后收集沉淀物,用去离子水反复洗涤多次,直到沉淀物的pH达到中性。将样品放入真空干燥箱中60℃烘干,得到Ti₃C₂MXenes纳米片。

1.2.2 TiO₂/Ti₃C₂和N-TiO₂/Ti₃C₂复合材料的制备

通过溶剂热法制备N-TiO₂/Ti₃C₂复合材料。首先,称取0.1 g Ti₃C₂MXenes、0.165 g NaBF₄和0.4 g尿素加入到15 mL 1 mol/L的HCl溶液中,搅拌、超声30 min,让其充分混合。然后,将上述悬浮液转移到水热反应釜中,置于烘箱中在160℃保持12 h。反应结束后,待反应釜温度冷却至室温,收集到浅黑色沉淀,用去离子水洗涤至中性,将其放入真空干燥箱中60℃烘干,得到N-TiO₂/Ti₃C₂复合材料。TiO₂/Ti₃C₂复合材料的制备同N-TiO₂/Ti₃C₂复合材料的制备方法类似,只是在制备过程中不加入尿素。

1.3 表征

通过XRD分析材料的晶相结构。用SEM、TEM和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对催化剂的微观形貌和晶格结构进行观察。用XPS分析材料的元素组成和化学成键状态。紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)用来分析催化剂在紫外、可见、近红外区域内的光吸收能力。采用光致发光光谱仪

(PL) 定性分析材料内光生电子-空穴对的重组情况。在电化学工作站上进行电化学阻抗谱 (EIS) 测试, 用于判断材料内电荷在转移过程中所受电阻的大小。采用 ESR 检测光催化反应体系中的活性物种。

1.4 光催化性能测试

以 RhB 溶液为模拟污染物, 测试所制备催化剂在可见光照射下光催化降解性能。可见光源是一个配有紫外截止滤波器 ($\lambda > 400$ nm) 的 300 W 氙灯。每次测试均先将 0.1 g 催化剂与 RhB 溶液 (100 mL, 10 mg/L) 混合, 并将此悬浮液置于黑暗中搅拌 30 min, 使催化剂和 RhB 分子间达到吸附-脱附平衡。随后进行光照降解, 降解时每 30 min 从反应体系中取出 4 mL 反应液, 将其高速离心后取上清液在紫外-可见分光光度计下测其吸光度, 最大吸收波长设定为 554 nm, 以此测定液体中残留 RhB 的浓度。

通过循环降解实验检测 *N*-TiO₂/Ti₃C₂ 光催化复合材料的稳定性和可重复利用性。具体操作过程如下: 将上述光催化降解实验的反应液离心后, 用无水乙醇和去离子水先后将沉淀充分洗涤, 收集后真空干燥, 用于下一次光催化降解实验。由于在洗涤过程中会造成少量催化剂的损失, 所以进行了多组平行实验, 确保每次循环实验的催化剂用量是 0.1 g。

2 结果与讨论

2.1 晶相结构表征

通过 XRD 图谱分析了 Ti₃AlC₂、Ti₃C₂ MXenes 和 *N*-TiO₂/Ti₃C₂ 材料的晶相结构, 结果见图 1。如图 1 所示, 对于前驱体 Ti₃AlC₂, 所有衍射峰都对应于 Ti₃AlC₂ 的 MAX 相。其中, 在 $2\theta = 9.67^\circ$ 、 19.25° 和 39.12° 处衍射峰代表 Ti₃AlC₂ 的 (002)、(004) 和 (104) 晶面^[18]。与 Ti₃AlC₂ 相比, 在 Ti₃C₂ MXenes 的 XRD 图谱中, (002) 和 (004) 晶面对应的衍射峰位置都向低角度方向发生了偏移, 并且在 $2\theta = 39.12^\circ$ 处没有观察到特征衍射峰, 这说明经过 HF 的刻蚀, 成功去除了 Ti₃AlC₂ 的 Al 层, 生成了 Ti₃C₂ MXenes 纳米片^[19]。在 *N*-TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料的 XRD 图谱中, $2\theta = 9.10^\circ$ 、 18.60° 、 27.70° 和 60.70° 处的衍射峰分别代表 Ti₃C₂ MXenes 的 (002)、(004)、(006) 和 (110) 晶面^[15]。另外, $2\theta = 25.4^\circ$ 、 37.9° 、 48.0° 、 54.0° 、 55.1° 和 62.7° 处的衍射峰分别代表锐钛矿型 TiO₂ 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211) 和 (204) 晶面 (PDF-No.21-1272)^[20], 说明通过溶剂热反应, 部分 Ti₃C₂ MXenes 被原位氧化生成了 TiO₂。由于碳基体的结构无序, XRD 检测不出碳基体。在后续的 XPS 分析部分, 将进一步对碳基体和掺杂在 TiO₂ 中的 N 元素进行定性分析。

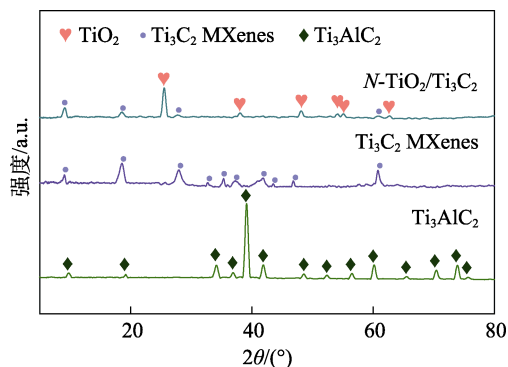


图 1 Ti₃AlC₂、Ti₃C₂ MXenes 和 *N*-TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Ti₃AlC₂, Ti₃C₂ MXenes and *N*-TiO₂/Ti₃C₂ composite

2.2 微观形貌表征

通过 SEM、TEM 和 HRTEM 对制备样品的微观形貌和结构形态进行了表征, 结果见图 2。如图 2a 所示, Ti₃AlC₂ 被 HF 刻蚀后, 去除了层间的 Al 层, 使 Ti₃C₂ MXenes 形成了松散手风琴状的层状结构, 表现出典型的 MXenes 形貌。以尿素作为 N 源, Ti₃C₂ MXenes 作为 Ti 源, 经过溶剂热氧化反应后, 使得大量的 *N*-TiO₂ 纳米片原位生长并横插在 Ti₃C₂ MXenes 片层上 (图 2b), 形成 2D *N*-TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料。图 3a 是 *N*-TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料的 TEM 图, 可以观察到面积较小的长方形状 *N*-TiO₂ 纳米片和超薄大片状的 MXenes 纳米片, 并且 Ti₃C₂ MXenes 纳米片和 *N*-TiO₂ 纳米片之间形成了紧密的接触界面。

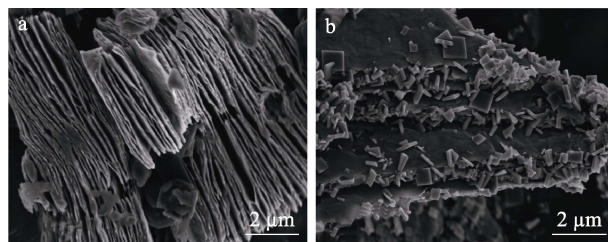


图 2 Ti₃C₂ MXenes (a) 和 *N*-TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of Ti₃C₂ MXenes (a) and *N*-TiO₂/Ti₃C₂ composite (b)

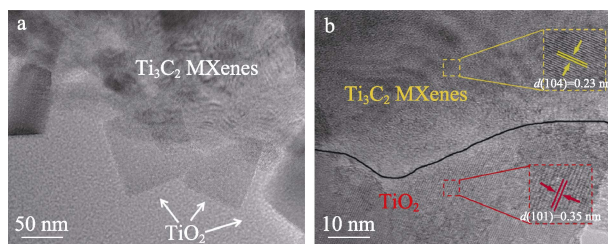


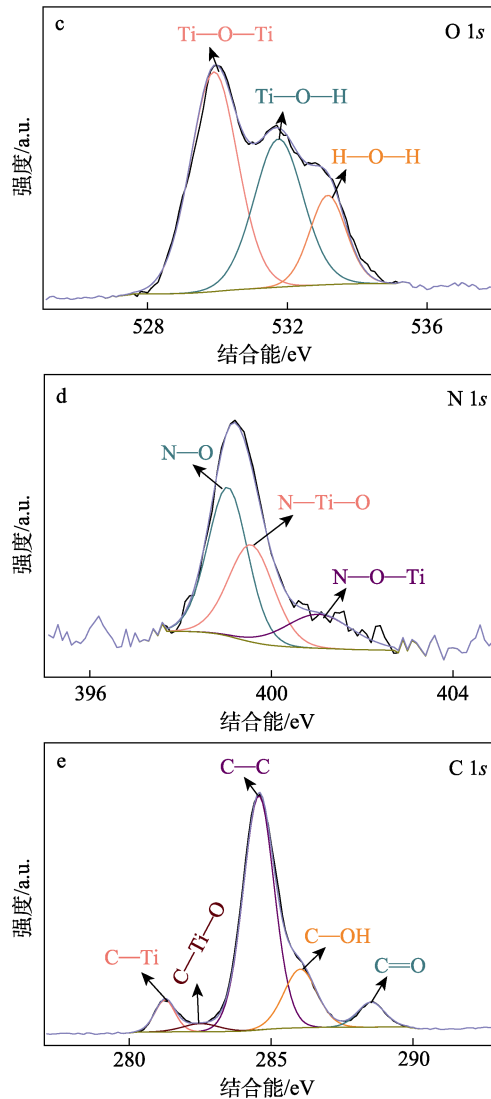
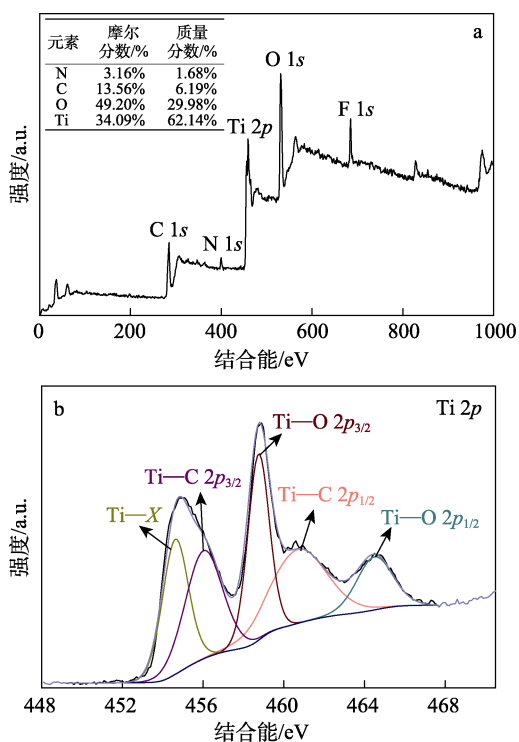
图 3 *N*-TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料的 TEM (a) 和 HRTEM (b) 图

Fig. 3 TEM (a) and HRTEM (b) images of *N*-TiO₂/Ti₃C₂ composite

此外, Ti_3C_2 MXenes 和 $N\text{-TiO}_2$ 的晶格条纹可以在图 3b 中清晰地观察到, 0.23 nm 的晶格条纹对应于 Ti_3C_2 MXenes 的 (104) 晶面^[21], 0.35 nm 的晶格条纹对应于 $N\text{-TiO}_2$ 的 (101) 晶面^[22]。这些结果说明已成功制备了 2D $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料。

2.3 化学元素表征及分析

通过 XPS 分析可以进一步确定 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的元素组成和化学键态。图 4 是 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的 XPS 谱图。从全谱图(图 4a)可以看出, N、Ti、O、C 元素是 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料中存在的 4 种元素。其中, N 元素所占的摩尔分数为 3.16%, 说明有少量 N 掺杂在复合材料中。Ti 2*p* 的高分辨 XPS 谱(图 4b)经分峰拟合后可得到两个双重峰。其中, 位于 455.8 eV ($\text{Ti } 2p_{3/2}$) 和 461.7 eV ($\text{Ti } 2p_{1/2}$) 的峰对应于 Ti_3C_2 的 Ti—C 键, 而位于 458.7 eV ($\text{Ti } 2p_{3/2}$) 和 464.5 eV ($\text{Ti } 2p_{1/2}$) 的峰对应于 $N\text{-TiO}_2$ 的 Ti—O 键^[23-24]。另外, 位于 454.6 eV 的峰归属于 Ti—X 键, 其来源于亚化学计量的 TiC_x ($x < 1$) 或钛碳氧化物^[25]。O 1*s* 高分辨 XPS 谱(图 4c)经分峰拟合后, 在 529.9、531.7 和 533.1 eV 处分别出现了 TiO_2 中的 Ti—O—Ti 键、Ti—O—H 键以及 H—O—H 键^[16]。图 4d 是 N 1*s* 的高分辨 XPS 谱, 经分峰拟合后, 399.0、399.5 和 401.0 eV 的峰分别归属于 N—O 键、N—Ti—O 键和 N—O—Ti 键^[26]。 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料中 N—Ti—O 键和 N—O—Ti 键的存在说明 N 元素成功掺杂在 TiO_2 中。



a—全谱; b—Ti 2*p* 谱图; c—O 1*s* 谱图; d—N 1*s* 谱图; e—C 1*s* 谱图

图 4 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composite

此外, 样品的 C 1*s* XPS 谱(图 4e)分峰拟合后表现出 5 个峰, 位于 281.2 eV 的峰对应于 C—Ti 键, 位于 282.5 eV 的峰对应于 C—Ti—O 键, 位于 284.5 eV 的峰对应于 C—C 键, 位于 286.0 eV 的峰对应于 C—OH 键, 位于 288.5 eV 的峰对应于 C=O 键^[27]。XPS 分析进一步佐证, 成功制备得到了 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料。

2.4 光学吸收性能分析

光吸收性能是影响催化剂光催化性能的重要因素之一。本文通过 UV-Vis DRS 分别测试了 TiO_2 、 Ti_3C_2 MXenes、 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 和 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 材料的光吸收能力, 结果见图 5。如图 5a 所示, 由于 TiO_2 的带隙较宽, 对可见光基本没有响应, 只能吸收紫外光。对于 Ti_3C_2 MXenes, 因为其外观是黑色粉末, 所以在紫外-可见光区域有着广泛的吸收^[15]。与 TiO_2

对比, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 对可见光的吸收有较大增强, 而 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料在可见光区域则表现出明显增强的吸收, 这说明 N 元素的掺杂可以有效地将 TiO_2 的光吸收范围扩展到可见光区域。

$N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的光学带隙可以通过 $(\alpha h\nu)^{n/2} - (h\nu)$ 所作的 Tauc 曲线来确定。其中, n 是半导体常数, 由于 TiO_2 是直接带隙半导体, 所以 n 为 1^[28]。如图 5b 所示, $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 的带隙分别约为 2.38 和 3.18 eV, 说明在 TiO_2 中掺杂 N 元素可以缩小 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 的带隙。根据文献报道^[29-30], 这是由于掺杂 N 元素可以在 TiO_2 价带以上的位置形成一个新的能级, 从而缩小其带隙。

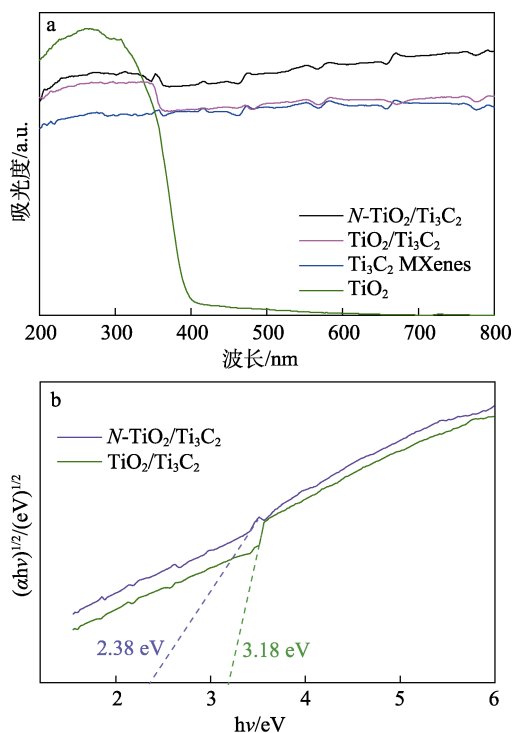


图 5 样品的 UV-Vis DRS 光谱 (a) 及 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的带隙能 (b)

Fig. 5 UV-Vis DRS spectra of samples (a) and band-gap energy of $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composites (b)

2.5 光致发光和阻抗分析

利用 PL 光谱研究了样品的光生电子-空穴复合速率, 比较了 Ti_3C_2 MXenes、 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 和 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 3 种材料的荧光光谱, 结果见图 6a。如图 6a 所示, 与 Ti_3C_2 MXenes 相比, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 材料的荧光强度有所降低, 这说明 Ti_3C_2 MXenes 优越的导电性能促进了电子的迁移, 降低了 TiO_2 光生电子-空穴的复合几率。对于 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料, 其荧光强度最弱, 这说明 N 元素的掺杂在一定程度上会抑制材料所产生电子-空穴的复合。通过 EIS 实验进一步分析了样品的电荷分离效率。EIS 谱图的阻抗弧度大小与电荷转移的电阻大小成正比, 弧度越小, 说明电荷的传输速率越快, 越有利于电子-空穴的分

离, 结果见图 6b。如图 6b 所示, Ti_3C_2 MXenes、 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 和 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 3 种材料的阻抗弧度呈逐渐衰减趋势, $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料具有最小的电荷转移电阻, 说明 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 具有最高的电子-空穴分离效率。这一结果与荧光光谱分析结果完全一致, 说明 $N\text{-TiO}_2$ 与 Ti_3C_2 复合达到了预期的目标。

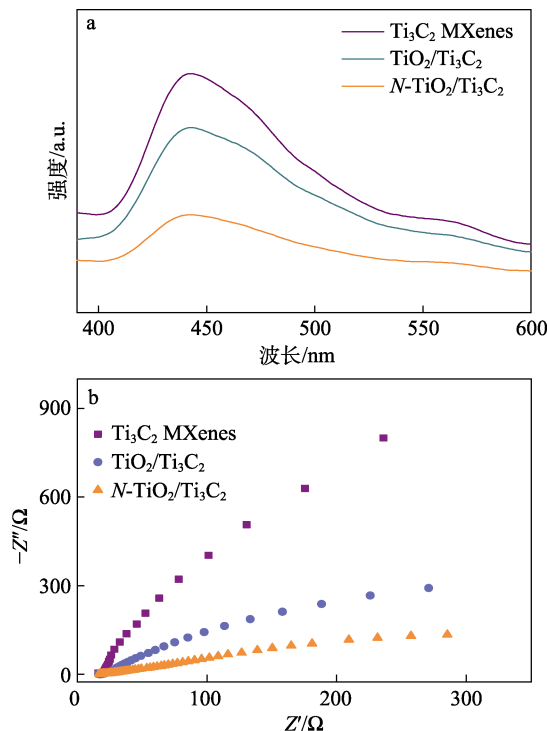


图 6 Ti_3C_2 MXenes、 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 和 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的 PL 谱图 (a) 和 EIS 谱 (b)

Fig. 6 PL spectra (a) and EIS (b) of Ti_3C_2 MXenes, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ and $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composites

2.6 光催化性能评估

RhB 的初始浓度设为 C_0 , 降解实验过程中 RhB 溶液的实际浓度设为 C , 则催化剂对 RhB 的降解率为 $1 - C/C_0$ 。在光照前, 先进行了 30 min 的暗吸附处理, 让催化剂与 RhB 分子之间达到吸附-脱附平衡, 结果见图 7a。从图 7a 可以看出, 4 种材料对 RhB 的吸附作用较小。在可见光下照射 150 min 后, TiO_2 和 Ti_3C_2 MXenes 对 RhB 的降解率分别是 36.7% 和 26.1%。与之相比, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的光催化降解能力显著增强, 对 RhB 的降解率增大到 79.1%, 这可能是由于 Ti_3C_2 MXenes 加快了 TiO_2 电子的转移, 抑制了电子-空穴的重组。而 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料则表现出最优的光催化性能, 150 min 内对 RhB 的降解率可达 96.3%。这主要是 N 掺杂后缩小了其带隙, 所以其对可见光的响应更好^[30]。此外, 利用 $\ln(C/C_0)$ 与光照时间 (t) 绘制的动力学曲线可以计算出不同催化体系的反应速率常数 (k), 可进一步定量比较几种催化剂的光催化降解效率, 结果见图

7b)。如图 7b 所示, $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料具有最大的反应速率常数 (0.025 min^{-1}), 分别是 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 、 TiO_2 和 Ti_3C_2 MXenes 的 2.34 倍、6.94 倍和 10.42 倍。QUYEN 等^[31]报道的 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ 材料在光源 (320~780 nm) 下对 RhB 的降解率为 97.0%, $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料在可见光 (400~720 nm) 下具有与其相似的降解率, 说明 N 元素的掺杂将 TiO_2 的光响应范围完全扩展到可见光区域, 使催化剂在可见光下能激发出更多的电子与空穴, 从而可以实现高效的氧化还原反应, 表现出显著的可见光催化降解性能。

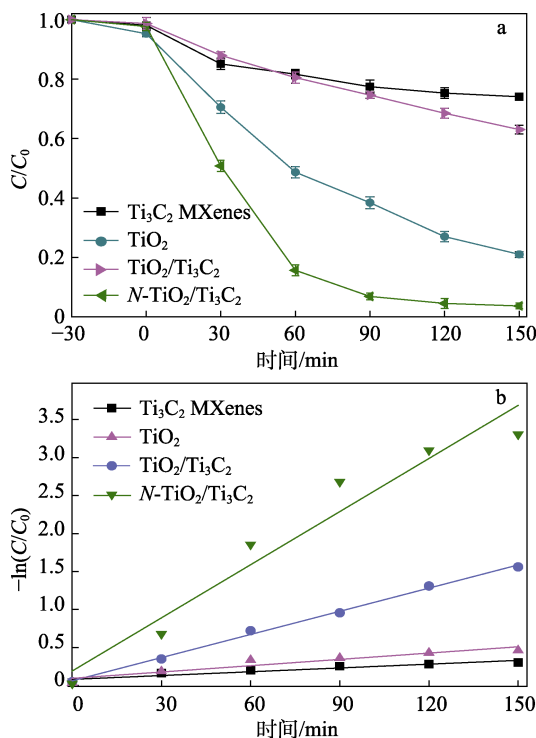


图 7 不同光催化剂在可见光照射下对 RhB 的光催化降解率 (a) 及对 RhB 的降解速率常数 (b)
Fig. 7 Photocatalytic degradation rate (a) and degradation rate constant (b) of RhB by different photocatalysts under visible light irradiation

为了评估 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合催化剂的稳定性和可重复利用能力, 在可见光照射下进行了 4 次循环降解实验, 后 3 次所用催化剂均为前一次降解后回收的催化剂, 结果见图 8。如图 8 所示, 虽然在第 2 次循环实验中, 催化剂的降解效率有所下降, 这可能是催化剂部分孔隙塌陷导致。但在后面的两次循环降解实验中, 降解效率几乎没有变化。这说明 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合催化剂具有较好的稳定性和可重复利用性。这对于催化剂的实际应用是非常有意义的。

2.7 光催化机理的探究

一般在光催化降解过程中, 主要是由活性物氧化分解污染物。因此, 为了探究 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 光催化体系中产生的活性物种, 本文采用 1,4-苯醌 (BQ)、异丙醇 (IPA) 和草酸铵 (AO) 进行了一系列自由

基捕获实验, 分别捕获 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ ^[32-34], 结果如图 9a 所示。在体系中加入 BQ 和 IPA 后, 光催化复合材料对 RhB 的降解率由 96.3% 分别下降到 30.9% 和 41.4%, 说明在 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 光催化体系中, $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 对 RhB 的降解起着重要作用。而加入 AO 后, 降解率变化不大, 说明在 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 光催化体系中, 只有少量 h^+ 直接参与降解污染物分子, 而大部分 h^+ 与 H_2O 发生反应生成了 $\cdot\text{OH}$ ^[35]。为了进一步证实 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 光催化降解体系中活性物的产生, 进行了 ESR 测试, 结果如图 9b、c 所示。从图 9b 可以观察到, 强度比为 1:1:1:1 的强信号特征峰, 对应于 $\text{DMPO}\cdot\text{O}_2^-$ 复合物, 图 9c 则显示强度比为 1:2:2:1 的 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 信号峰。这说明在 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 光催化体系中, 产生了 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。ESR 测试结果与自由基捕获实验结果一致。因此, 可以推断, 在 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 光催化体系中, $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是导致 RhB 降解的主要活性物种。

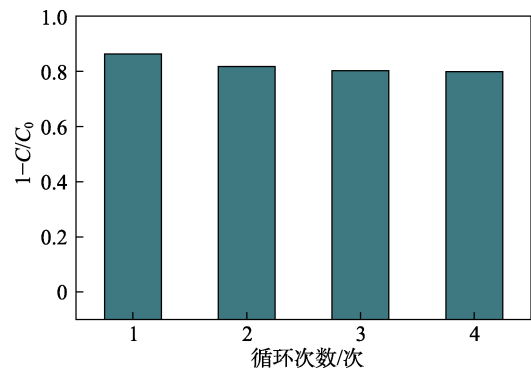
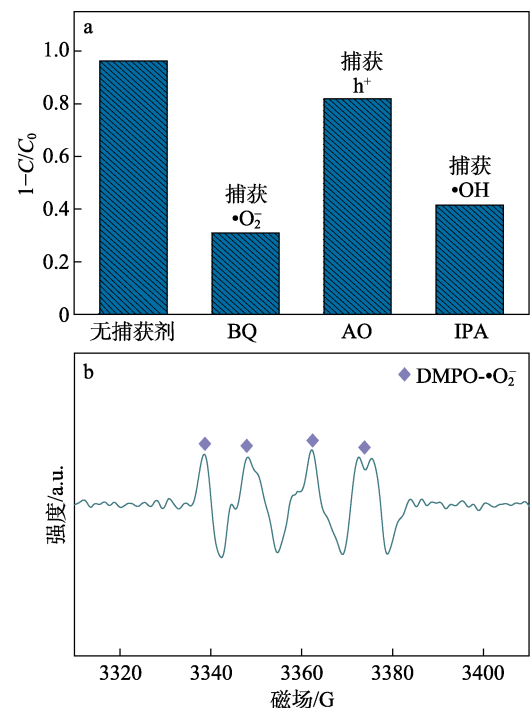


图 8 $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料降解 RhB 的循环性能
Fig. 8 Cycling performance of $N\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composites for RhB degradation



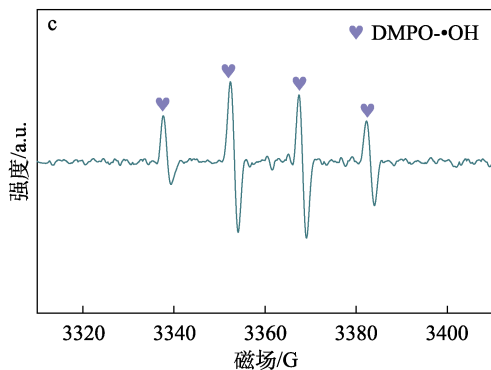


图 9 不同捕获剂对 *N*-TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料降解 RhB 的影响 (a); *N*-TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料光催化体系中 •O₂⁻ (b) 和 •OH (c) 的 ESR 谱图

Fig. 9 Effect of different trapping agents on degradation of RhB over *N*-TiO₂/Ti₃C₂ composite (a); ESR spectra of •O₂⁻ (b) and •OH (c) in *N*-TiO₂/Ti₃C₂ composite photocatalytic system

基于以上测试结果和分析, 提出了一种可能的光催化反应机理, 见图 10。

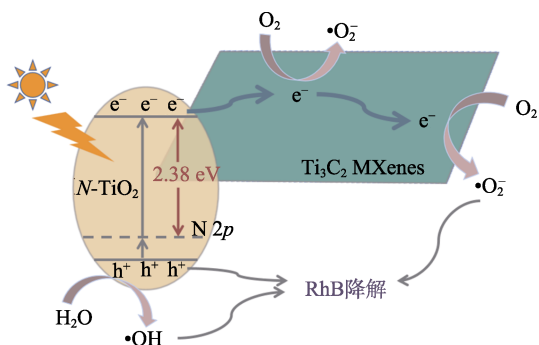


图 10 *N*-TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料在可见光照射下降解 RhB 的光催化机理

Fig. 10 Proposed photocatalytic degradation mechanism of RhB by *N*-TiO₂/Ti₃C₂ composite under visible light irradiation

如图 10 所示, N 元素的掺杂在 TiO₂ 价带以上的位置产生了一个新的缺陷能级, 使 TiO₂ 的带隙减小到 2.38 eV。从 UV-Vis DRS 光谱可知, 掺杂 N 之后, *N*-TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料的光响应范围扩展到了可见光区域。因此, 在可见光照射下 *N*-TiO₂ 被激发, 光生电子 (e⁻) 从 *N*-TiO₂ 的价带 (VB) 位置迁移到 N 2p 能级, 随后转移到 TiO₂ 的导带 (CB) 上, 空穴 (h⁺) 则留在 VB 上。由于 Ti₃C₂ MXenes 具有优异的导电性能^[16], 且 *N*-TiO₂ 纳米片又与 Ti₃C₂ MXenes 接触紧密, *N*-TiO₂ 导带上的电子会快速迁移到 Ti₃C₂ MXenes 上, 这在很大程度上抑制了 *N*-TiO₂ 电子空穴对的复合。此外, Ti₃C₂ MXenes 具有大的接触表面, 可以实现高效的氧化还原反应。根据自由基捕获实验和 ESR 测试结果, 迁移到 Ti₃C₂ MXenes 上的自由电子会进一步还原氧分子, 产生

•O₂⁻^[36]。同时, 位于 *N*-TiO₂ 价带上的光生 h⁺ 会氧化水分子产生 •OH。最后, 产生的 •OH、•O₂⁻ 和少量的 h⁺ 一同降解目标污染物。

3 结论

通过 HF 刻蚀和溶剂热反应, 原位合成了 *N*-TiO₂/Ti₃C₂ 光催化复合材料。采用 XRD、SEM、TEM、XPS、UV-Vis DRS、PL、EIS 等方法对催化剂的形貌和结构进行了表征。结果显示, 在 2D *N*-TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料中, Ti₃C₂ MXenes 优异的导电性能以及 *N*-TiO₂ 和 Ti₃C₂ MXenes 之间形成的紧密接触界面实现了电子的快速传导, 有效抑制了电子-空穴的复合。除此以外, N 元素的掺杂缩小了 TiO₂ 的带隙, 提高了光催化复合材料在可见光区域的光吸收能力, 从而有利于提高 *N*-TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料的可见光催化活性。模拟降解实验结果显示, 对比纯 TiO₂、Ti₃C₂ MXenes 和 TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料, *N*-TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料的光催化降解性能明显增强, 对 RhB 表现出优异的降解效率, 且复合材料良好的稳定性也有利于其实际应用。因此, *N*-TiO₂/Ti₃C₂ 光催化体系为去除水环境中的有机污染物提供了一个有前景的策略。

参考文献:

- [1] WANG R K, MA X Q, LIU T, *et al.* Degradation aspects of endocrine disrupting chemicals: A review on photocatalytic processes and photocatalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2020, 597: 117547-117559.
- [2] WANG Y W (王延炜), LI J Y (李佳益), WANG B W (王博威), *et al.* Preparation and photocatalytic performance of Bi⁰/Bi₂O₃CO₃/*N*-TiO₂ composite material[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(8): 1628-1634.
- [3] BAI S, GE J, WANG L L, *et al.* A unique semiconductor-metal-graphene stack design to harness charge flow for photocatalysis[J]. Advanced Materials, 2014, 26(32): 5689-5695.
- [4] LI N (李宁), ZHANG W (张伟), LI G X (李贵贤), *et al.* Research progress of TiO₂ photocatalysts[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(11): 2181-2188, 2258.
- [5] QU J F, CHEN D Y, LI N J, *et al.* Ternary photocatalyst of atomic-scale Pt coupled with MoS₂ co-loaded on TiO₂ surface for highly efficient degradation of gaseous toluene[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 256: 117877-117884.
- [6] CHEN J R, QIU F X, XU W Z, *et al.* Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO₂-based materials[J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 495: 131-140.
- [7] ANSARI S A, KHAN M M, ANSARI M O, *et al.* Gold nanoparticles-sensitized wide and narrow band gap TiO₂ for visible light applications: A comparative study[J]. New Journal of Chemistry, 2015, 39: 4708-4715.
- [8] PANEPINTO A, COSSEMENT D, SNYDERS R. Experimental and theoretical study of the synthesis of N-doped TiO₂ by N ion implantation of TiO₂ thin films[J]. Applied Surface Science, 2021, 541: 148493-148505.
- [9] YANG H Y, ZHAI L S, LI K, *et al.* A highly efficient nano-graphite-doped TiO₂ photocatalyst with a unique sea-island structure for

- visible-light degradation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10: 1161-1170.
- [10] WU Y Y, DONG Y M, XIA X F, *et al.* Facile synthesis of N-F codoped and molecularly imprinted TiO₂ for enhancing photocatalytic degradation of target contaminants[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 364: 829-836.
- [11] LIU G, ZHAO Y N, SUN C H, *et al.* Synergistic effects of B/N doping on the visible-light photocatalytic activity of mesoporous TiO₂[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(24): 5265-5277.
- [12] VARLEY J B, JANOTTI A, VANDEWALLE C G. Mechanism of visible-light photocatalysis in nitrogen-doped TiO₂[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23: 2343-2347.
- [13] PARK J T, KIM D J, KIM D H, *et al.* A facile graft polymerization approach to N-doped TiO₂ heterostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Materials Letters*, 2017, 202: 1-10.
- [14] NAGUIB M, GOGOTSI Y. Synthesis of two-dimensional materials by selective extraction[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48: 128-135.
- [15] KAJITAMA S, SZABOVA L, SODEYAMA K, *et al.* Sodium-ion intercalation mechanism in MXene nanosheets[J]. *ACS Nano*, 2016, 10: 3334-3341.
- [16] HUANG H, SONG Y, LI N. One-step *in-situ* preparation of N-doped TiO₂@C derived from Ti₃C₂ MXene for enhanced visible-light driven photodegradation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 251: 154-161.
- [17] JIANG H, HU J, GAN C, *et al.* Visible-light induced one-pot hydrogenation and amidation of nitroaromatics with carboxylic acids over 2D MXene-derived Pt/N-TiO₂/Ti₃C₂[J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 504: 111490-111498.
- [18] LI Y J, DENG X D, TIAN J, *et al.* Ti₃C₂ MXene-derived Ti₃C₂/TiO₂ nanoflowers for noble-metal-free photocatalytic overall water splitting [J]. *Applied Materials Today*, 2018, 13: 217-227.
- [19] YANG C, LIU Y, SUN X, *et al.* *In-situ* construction of hierarchical accordion-like TiO₂/Ti₃C₂ nanohybrid as anode material for lithium and sodium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 271: 165-172.
- [20] HAN X, KUANG Q, JIN M, *et al.* Synthesis of titania nanosheets with a high percentage of exposed (001) facets and related photocatalytic properties[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2009, 131: 3152-3153.
- [21] HANA X, ANA L, HUA Y, *et al.* Ti₃C₂ MXene-derived carbon-doped TiO₂ coupled with g-C₃N₄ as the visible light photocatalysts for photocatalytic H₂ generation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 265: 118539-118548.
- [22] YUAN Y J, LI Z J, WU S T, *et al.* Role of two-dimensional nanointerfaces in enhancing the photocatalytic performance of 2D-2D MoS₂/CdS photocatalysts for H₂ production[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 350: 335-343.
- [23] HALIM J, COOK K M, NAGUIB M, *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy of select multi-layered transition metal carbides (MXenes)[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 362: 406-417.
- [24] PENG C, YANG X, LI Y, *et al.* Hybrids of two-dimensional Ti₃C₂ and TiO₂ exposing {001} facets toward enhanced photocatalytic activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 6051-6060.
- [25] AN X, WANG W, WANG J, *et al.* The synergetic effects of Ti₃C₂ MXene and Pt as co-catalysts for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution over g-C₃N₄[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20: 11405-11411.
- [26] WANG J, ZHU W, ZHANG Y. An efficient two-step technique for nitrogen-doped titanium dioxide synthesizing: Visible-light-induced photodecomposition of methylene blue[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2007, 111(2): 1010-1014.
- [27] ZHAO L, CHEN X, WANG X, *et al.* One-step solvothermal synthesis of a carbon@TiO₂ dyade structure effectively promoting visible-light photocatalysis[J]. *Advanced Material*, 2010, 22: 3317-3321.
- [28] LU Z, ZENG L, SONG W, *et al.* *In situ* synthesis of C-TiO₂/g-C₃N₄ heterojunction nanocomposite as highly visible light active photocatalyst originated from effective interfacial charge transfer[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 202: 489-499.
- [29] LI H, HAO Y B, LU H Q, *et al.* A systematic study on visible-light N-doped TiO₂ photocatalyst obtained from ethylenediamine by sol-gel method[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 344: 112-118.
- [30] LIU X F, XING Z P, ZHANG Y, *et al.* Fabrication of 3D flower-like black N-TiO_{2-x}@MoS₂ for unprecedented-high visible-light-driven photocatalytic performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 201: 119-127.
- [31] QUYEN V T, HA L T, THANH D M, *et al.* Advanced synthesis of MXene-derived nanoflower-shaped TiO₂@Ti₃C₂ heterojunction to enhance photocatalytic degradation of Rhodamine B[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 21: 101286-101298.
- [32] WEN X, NIU C, ZHANG L, *et al.* Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by a novel Z-scheme CeO₂-Ag/AgBr photocatalyst: Influencing factors, possible degradation pathways, and mechanism insight[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 358: 141-154.
- [33] ZHANG Q, WANG Y, ZHU X, *et al.* 1T and 2H mixed phase MoS₂ nanobelts coupled with Ti³⁺ self-doped TiO₂ nanosheets for enhanced photocatalytic degradation of RhB under visible light[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 556: 149768-149777.
- [34] ZHAO H, LIU X, DONG Y, *et al.* A special synthesis of BiOCl photocatalyst for efficient pollutants removal: New insight into the band structure regulation and molecular oxygen activation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 256: 117872-117880.
- [35] GUO Y, ZENG Z, ZHU Y, *et al.* Catalytic oxidation of aqueous organic contaminants by persulfate activated with sulfur-doped hierarchically porous carbon derived from thiophene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 635-644.
- [36] ZHAO H, LIU X, DONG Y, *et al.* Fabrication of a Z-scheme {001}/{110} face heterojunction in BiOCl to promote spatial charge separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12: 31532-31541.