

## 超声沉淀法制备 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$ 复合材料及其可见光催化性能

陈丹丹 李燕 王爱国 詹璇

### Preparation of $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$ composite material by precipitation under ultrasonic radiation and its photocatalytic properties under visible light

CHEN Dandan, LI Yan, WANG Aiguo, ZHAN Xuan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211101.003>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂制备及其可见光催化性能

Preparation and visible light catalytic performance of  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  composite photocatalyst

复合材料学报. 2021, 38(12): 4268–4275 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210303.001>

#### $\text{TiO}_2$ /底泥复合材料的制备及其可见光催化性能评价

Preparation of  $\text{TiO}_2$ /river sediment composite and its visible light photocatalytic performance

复合材料学报. 2019, 36(11): 2665–2673 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181214.001>

#### Br–N共掺杂 $\text{TiO}_2$ /磁性炭复合材料的制备及其可见光催化性能

Preparation and photocatalytic performance of Br–N codoped  $\text{TiO}_2$ /magnetic carbon composites

复合材料学报. 2017, 34(4): 890–898 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161205.002>

#### Ag– $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ – $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米复合材料的制备及可见光催化性能

Preparation and photocatalytic properties of Ag– $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ – $\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanocomposites

复合材料学报. 2020, 37(6): 1401–1410 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191217.001>

#### $\text{MoS}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ 复合光催化剂的制备及其可见光催化性能

Preparation of  $\text{MoS}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  composite photocatalyst and its visible–light–driven photocatalytic activity

复合材料学报. 2019, 36(7): 1716–1727 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181017.002>

#### 类石墨氮化碳/伊利石复合材料的制备及其可见光催化性能

Preparation of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /illite composite and its visible–light–driven photocatalytic activity

复合材料学报. 2018, 35(6): 1558–1565 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171012.002>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20211101.003

超声沉淀法制备  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料及其  
可见光催化性能



分享本文

陈丹丹, 李燕\*, 王爱国, 詹璇

(安徽建筑大学 先进建筑材料安徽省重点实验室, 合肥 230601)

**摘要:** 为提高 BiOI 在可见光下的光催化性能, 采用氟化氢铵蚀刻碳钛化铝得到氧封端的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ , 以五水合硝酸铋为铋源, 碘化钾为碘源, 利用超声沉淀法合成  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料。通过 XRD、SEM、UV-vis、FTIR、EIS、 $I-t$ 、PL 等手段对材料的组成、形貌、结构、光吸收、电化学阻抗、瞬态光电流响应、光谱响应等方面进行表征和测试。以甲基橙 (MO) 为目标污染物, 模拟可见光照射下研究  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料的光催化性能。结果表明: BiOI 成功负载到  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  上, 在模拟太阳光照射下,  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料表现出较高的光催化降解能力。其中  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  质量分数为 6wt% 的  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合粉的光催化效率最高, 在光照 0.5 h 后降解率达到 91.6%, 较纯 BiOI 提高 4.5 倍。氧封端的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  作为助催化剂及时转移光生电子, 在电荷耗尽层保持了电荷分离, 极大提高了光催化性能。

**关键词:** 超声沉淀法;  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ ; BiOI; 复合材料; 光催化降解

**中图分类号:** O643.3      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1000-3851(2022)10-4685-09

Preparation of  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  composite material by precipitation under ultrasonic radiation  
and its photocatalytic properties under visible light

CHEN Dandan, LI Yan\*, WANG Aiguo, ZHAN Xuan

(Anhui Key Laboratory of Advanced Building Materials, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China)

**Abstract:** In order to improve the photocatalytic performance of BiOI under visible light, the O-terminated  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  was prepared by etching  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  with  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ,  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  composite materials were prepared by precipitation under ultrasonic radiation, using bismuth nitrate pentahydrate as bismuth source, potassium iodide as iodine source. The composition, morphology, structure, light absorption, transient photocurrent response and spectral response of  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  composite materials were characterized and measured by XRD, SEM, UV-vis, FTIR, EIS,  $I-t$  and PL. The photocatalytic degradation property of  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  composite material was carried out using methyl orange (MO) as targeted pollutant under simulated visible light. The results show that BiOI is successfully loaded on  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ , the  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  composite material exhibits an appreciable photocatalytic activity under simulated visible light. The 6wt% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  composite material shows the highest efficiency of 91.6% within 0.5 h, which is nearly 4.5 times higher than that of the BiOI. The O-terminated  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  as a cocatalyst to transfer photogenerated electrons in time, the charge separation is maintained in the charge depletion layer, which is helpful to improve the photocatalytic activity.

**Keywords:** precipitation under ultrasonic radiation;  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ ; BiOI; composite material; photocatalytic reduction

由于印染、美妆、皮革制品等行业飞速的发展, 大量的有机染料废水被排入环境中<sup>[1]</sup>。有机染料在自然环境中稳定性强, 一旦在生物体内富

集后将长期残留, 致使生物生长畸形甚至患癌<sup>[2]</sup>。因此, 开发出能有效降解水中有机物的技术方法不但有利于环境修复而且对公共卫生保健和水质

收稿日期: 2021-08-26; 修回日期: 2021-10-17; 录用日期: 2021-10-23; 网络首发时间: 2021-11-03 09:45:21  
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211101.003>  
基金项目: 安徽省高校自然科学基金重点项目 (KJ2020A0476); 安徽省重点研究与开发计划项目 (202004b11020033)  
通信作者: 李燕, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为无机功能材料 E-mail: [lyc171805@163.com](mailto:lyc171805@163.com)

引用格式: 陈丹丹, 李燕, 王爱国, 等. 超声沉淀法制备  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料及其可见光催化性能 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(10): 4685-4693.  
CHEN Dandan, LI Yan, WANG Aiguo, et al. Preparation of  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  composite material by precipitation under ultrasonic radiation and its photocatalytic properties under visible light[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(10): 4685-4693(in Chinese).

安全有重大意义。光催化被认为是解决环境污染等威胁人类社会未来发展最有前途的技术<sup>[3]</sup>。

BiOI 作为典型的铋系光催化剂, 通过平行于 (001) 面的  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  层和 I 层交替排列的结构产生内建电场, 进而分离光生电子。但是 BiOI 的能带隙较窄 (1.7~1.9 eV)<sup>[4]</sup>, 光生载流子难以保持电荷分离状态。因此, BiOI 有望与其他材料构建出拥有高效光催化降解性能的异质结复合光催化剂。Lu 等<sup>[5]</sup>通过溶剂热法将掺杂 N 的还原氧化石墨烯 (rGO) 薄片自组装在 BiOI 球形纳米片上, 构建 p-n 型异质结光催化剂, 结果发现 N-rGO 负载量为 2.83wt% 时, 对苯酚和罗丹明 B 的降解率较 BiOI 分别提高了 2.1 倍和 12.8 倍; Shan 等<sup>[6]</sup>通过水热法制备了 BiOI(010)/BiOCl(001) 光催化剂, BiOI(010) 和 BiOCl(001) 不同面的结合产生内部电场 (IEF), 为光生电子空穴对的分离提供驱动力, 在经过 5 h 模拟太阳光照射后, BiOI(010)、BiOCl(001) 和 BiOI(010)/BiOCl(001) 样品对酸性品红的降解率分别为 10.0%、19.8% 和 72.2%; Hu 等<sup>[7]</sup>采用快速微波辅助溶剂热法制备了 BiOI 修饰的  $\text{SrTiO}_3$  纳米纤维棒, 两者接触面偶联形成 p-n 结, 在 BiOI 与  $\text{SrTiO}_3$  的摩尔比为 1:3 时, 复合材料在可见光照射 3 h 后对甲基橙的降解率高达 94.6%。

作为一种新型的二维 (2D) MXene 材料,  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  较高的载流子迁移率和出色的金属导电性<sup>[8]</sup>, 通过在其表面引入  $=\text{O}/-\text{OH}$  或  $-\text{F}$  端基能够调节能带隙等特点, 在光催化领域显示巨大的潜力<sup>[9]</sup>。本文通过超声沉淀法制备  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料, 使  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  和 BiOI 之间杂化形成肖特基结, 迫使光生电子远离空穴, 降低电荷复合率, 显著改善 BiOI 光催化剂载流子复合过快和太阳能利用率过低的问题。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 原材料

碳钛化铝 ( $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ), 上海卜微应用材料技术有限公司; 氟化氢铵 ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ), 上海麦克林生化科技有限公司; 五水合硝酸铋 ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), 天津博迪化工股份有限公司; 碘化钾 (KI), 天津欧博凯化工有限公司; 冰醋酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )、对苯醌 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ), 国药集团化学试剂有限公司; 无水乙酸钠 ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), 天津市致远化学试剂有限公司; 无水乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )、异丙醇 ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ )、乙二醇四乙酸 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ ), 天津市富宇精细化工有

限公司; 甲基橙 (MO,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ ), 天津市光复精细化工研究所; 以上药品皆为分析纯。

### 1.2 光催化材料的制备

#### 1.2.1 多层 $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 材料的制备

称取 2.852 g  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  和 0.489 g  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  溶于去离子水中, 蚀刻处理 12 h, 洗涤沉淀至上清液 pH=7, 将所得沉淀 80℃ 下真空干燥 12 h 后, 取出后研磨得到  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  粉末。

#### 1.2.2 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$ 复合材料的制备

称取 1.212 g 的  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和一定量  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  粉末加入冰醋酸溶液中搅拌 0.5 h, 将所得混合溶液称为 A 溶液; 称取 1.245 g 的 KI 和 3.281 g 的醋酸钠溶于去离子水中得 B 溶液。在超声环境下, 将溶液 B 逐滴加入溶液 A 中, 再将混合溶液超声 1 h, 静置分离后沉淀, 分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤, 将沉淀在 80℃ 真空干燥 5 h 得到不同质量分数的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料。 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  在  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料中的质量分数分别为 0wt%、2wt%、4wt%、6wt% 和 8wt%, 它们分别标记为 BiOI、2wt% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$ 、4wt% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$ 、6wt% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  和 8wt% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$ 。

### 1.3 表征

合成样品的结晶度和结构由 X 光衍射系统 (日本, Rigaku, smartlab9kw) 测定; 样品的形貌由肖特基场发射扫描电子显微镜 (德国, ZEISS, GeminiSEM500) 测定; 样品的比表面积数值由比表面积分析仪 (美国, Quantachrome, Autosorb-iQ) 测定; 样品的紫外-可见吸收光谱使用双光束扫描型紫外可见 (中国, Metash, UV-8000s) 测定; 红外光谱由傅里叶红外光谱仪 (美国, Thermo, Nicolet 6700) 测定; 电化学表征结果来自于电化学工作站 (中国, Chenhua, CHI-760E); 样品的光致发光光谱由紫外可见近红外荧光分光光度计 (日本, Shimadzu, SolidSpec-3700) 测定。

### 1.4 光催化性能的研究

取 10 mg/L 甲基橙溶液 100 mL 加入带有循环水冷却夹套的恒温反应器中, 再加入 0.2 g 光催化剂, 在磁力搅拌器上避光搅拌 1 h 达到吸附平衡后取 5 mL 溶液离心分离, 在最大吸收波长 465 nm 处测试上清液的吸光度  $A_0$ , 然后接入循环水冷却, 打开模拟太阳光灯 (300 W 氙灯), 间隔一定时间取样一次, 测试相应的吸光度  $A_t$ 。以降解率  $D$  来表示样品对甲基橙溶液的光催化降解效果, 计算公式如下:

$$D = (1 - C_t/C_0) \times 100\% = (1 - A_t/A_0) \times 100\%$$

式中：*D* 为降解率；*C*<sub>0</sub> 和 *C*<sub>*t*</sub> 分别为污染物原始浓度和 *t* 时所对应的污染物浓度；*A*<sub>0</sub> 为降解前溶液的吸光度值；*A*<sub>*t*</sub> 为光催化降解 *t* 时溶液的吸光度值。

1.5 电化学测试

电化学及光电化学实验在标准三电极系统中进行，合成样品作为工作电极，Ag/AgCl 电极作为参比电极，铂片作为对电极。光电化学测量的电解质为 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液 (0.1 mol·L<sup>-1</sup>)。电化学阻抗谱测试在 0.01~5×10<sup>5</sup> Hz 范围内测量，交流振幅为 0.01 V。使用包含 300 W 氙灯的光催化系统作为模拟阳光设备。

2 结果与讨论

2.1 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 材料的晶体结构

图 1 为 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 和 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 的 XRD 图谱。Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 的衍射峰的位置与 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 标准衍射峰完全一致 (JCPDS 52-0875)，Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 经 NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 蚀刻后，(104) 晶面衍射峰完全消失，在 2θ=6.960°、14.175°、28.737°、40.469°、61.102° 出现对应于 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的 (002)、(004)、(006)、(008)、(110) 晶面衍射峰，与参考文献中 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的衍射峰位置完全一致 [10-12]，表明 NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 蚀刻 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 成功制备出了 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>。此外，将 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 与 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的 XRD 图谱对比发现，经 NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 蚀刻后，Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 位于 2θ=9.527° 的 (002) 晶面衍射峰左移至 2θ=6.960° 处，结合布拉格方程计算可得，Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 和 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 层间距分别为 0.93 nm 和 1.3 nm，层间距增加了 0.37 nm。这是由于 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 的 Al 层被 NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 完全刻蚀后 Ti—Al 键断裂，导致层间

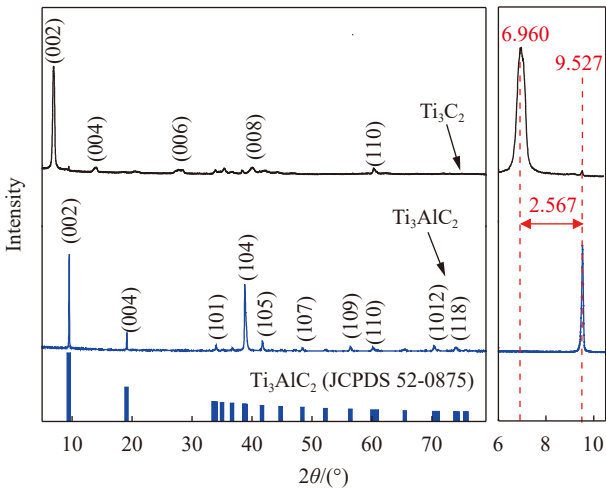


图 1 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 和 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> and Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

距增大 [13]。

图 2 是 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、BiOI 及不同质量分数 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/BiOI 复合材料的 XRD 图谱。BiOI 的特征衍射峰在 2θ=9.565°、19.379°、29.650°、31.613°、37.045°、37.365°、39.327°、45.673°、51.333° 出现，依次对应 BiOI 的 (001)、(002)、(102)、(110)、(103)、(112)、(004)、(104)、(114) 晶面。随着 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 含量的增大，复合材料新出现的衍射峰对应 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的 (002) 晶面。这是由于 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 其他晶面特征衍射峰强度相对于 (002) 晶面较弱，且 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的添加量较低，因此在复合物中仅出现 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的 (002) 晶面特征衍射峰。

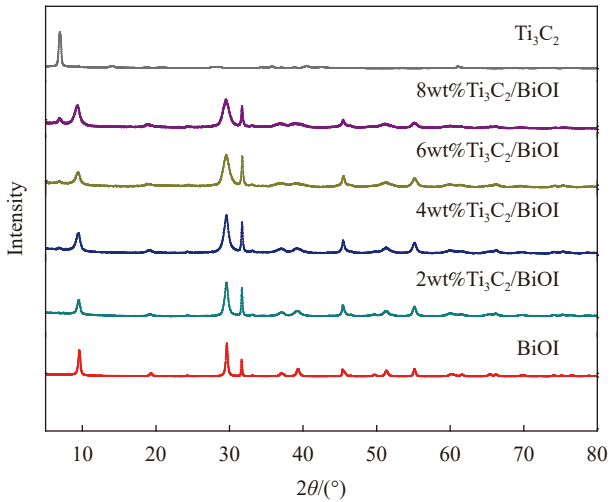


图 2 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、BiOI 及不同质量分数 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/BiOI 复合材料的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, BiOI and Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/BiOI composites with different mass fractions of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

2.2 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/BiOI 复合材料的形貌

Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、BiOI 及 6wt%Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/BiOI 复合材料的 SEM 图像如图 3 所示。从图 3(a) Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的 SEM 图像可以清晰看出使用 NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 溶液对 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 进行刻蚀后得到的 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 具有二维层状 MXene 材料标志性的风琴状结构，本文借助比表面积分析仪进一步测得 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的比表面积数值为 12.738 m<sup>2</sup>/g；图 3(b) 为超声沉淀法得到的 BiOI 的 SEM 图像，BiOI 样品表现为多层纳米片堆叠；图 3(c) 为 6wt%Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/BiOI 复合材料的 SEM 图像，可以明显的看出 BiOI 纳米片堆叠附着在 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 表面。

2.3 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/BiOI 复合材料的超声沉淀法合成机制

超声沉淀法合成 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/BiOI 复合材料机制如图 4 所示。超声环境下液体会生成大量气泡，气泡周期性的生长破裂产生局部高温 (>5 000 K) 和高压 (>20 MPa) 为水解生成 OH<sup>-</sup> 提供内在驱动力。



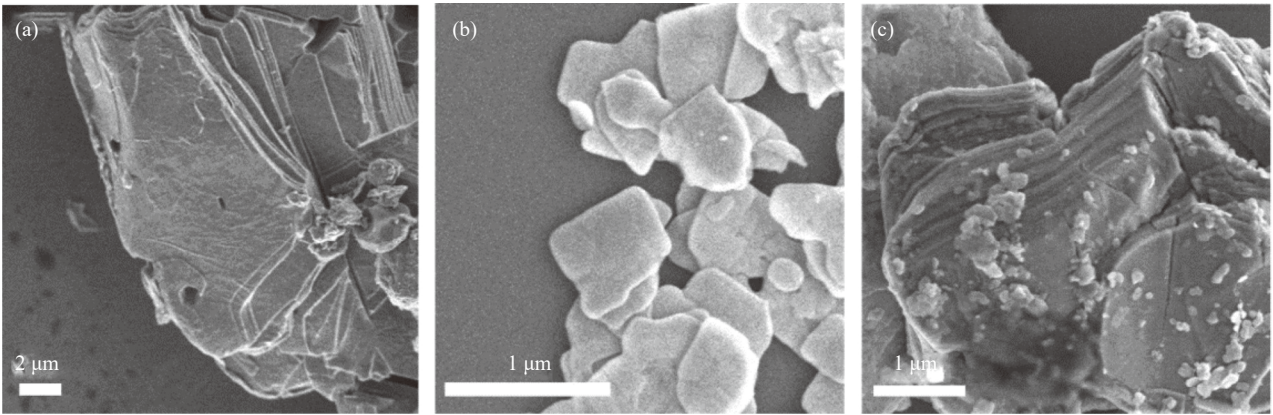


图3  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  (a)、 $\text{BiOI}$  (b) 及 6wt% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料 (c) 的 SEM 图像  
Fig. 3 SEM images of  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  (a),  $\text{BiOI}$  (b) and 6wt% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  composite (c)

溶液中  $\text{H}^+$  浓度适宜时,  $\text{Bi}^{3+}$  与  $\text{OH}^-$  生成  $\text{BiO}^+$ , 带正电的  $\text{BiO}^+$  通过静电作用与表面带有负电荷的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  发生静电驱动的自组装。缓慢加入  $\text{I}^-$ , 与  $\text{BiO}^+$  结合, 在  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  表面生成  $\text{BiOI}$ , 得到  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料。

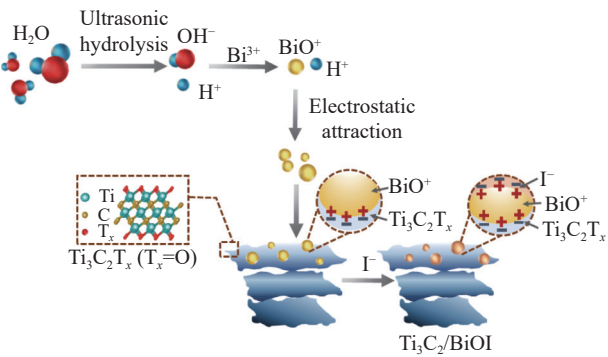


图4 超声沉淀法制备  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料机制图  
Fig. 4 Mechanism diagram of preparation of  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  composite material by precipitation under ultrasonic radiation

2.4  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料的光催化降解性能

图5是  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 、 $\text{BiOI}$  及不同质量分数  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料模拟可见光降解 MO 曲线图。可知, 在模拟可见光照射下,  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  对 MO 基本没有降解作用, 这是由于  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的禁带宽度极窄 (0.025 eV)<sup>[14]</sup>, 光生载流子产生后立即复合。纯  $\text{BiOI}$  光催化剂 0.5 h 内对 MO 降解率为 16.7%, 这归因于  $\text{BiOI}$  的能带隙较窄 (1.7~1.9 eV)<sup>[4]</sup>, 光生载流子仍难以保持电荷分离状态。 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料光催化性能先随着  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  含量的增加而提高, 当复合材料中  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的质量分数超过 6wt% 时, 光催化活性有所下降。其中  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的质量分数为 6wt% 的  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合粉的光催化效率最高, 在光照 0.5 h 后降解率达到 91.6%, 较纯  $\text{BiOI}$  提高

4.5 倍。这是由于  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  与  $\text{BiOI}$  间耦合形成肖特基结。在两者的接触界面上  $\text{BiOI}$  的能带向下弯曲形成势阱, 在电荷耗尽层保持了电荷分离, 光生载流子复合率的降低可以提供足够的电子与  $\text{O}_2$  反应, 生成大量能够促进光催化降解反应的  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}_2^-$ <sup>[15]</sup>, 复合材料的光催化活性得到显著提高。当  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的质量分数达到 8wt% 时,  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的全光谱吸收性提高了复合材料对可见光的吸收<sup>[16]</sup>, 因此  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  处于高能态的电子数增多, 费米能级随之上移。由于肖特基结的转移机制实际依靠的是  $\text{BiOI}$  光致激发后转移电子到  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  上,  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  功函数的增大使电子转移的驱动力变弱, 阻碍了  $\text{BiOI}$  导带上光生电子的转移, 最终导致 8wt% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料光催化性能低于 6wt% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料。

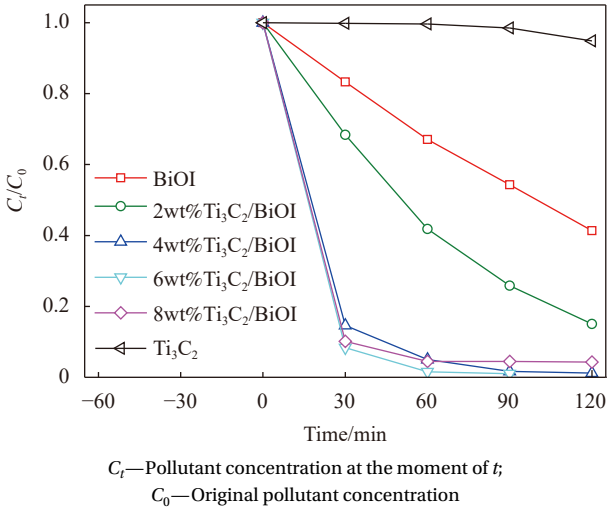


图5  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 、 $\text{BiOI}$  及不同质量分数  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料模拟可见光降解甲基橙 (MO) 曲线  
Fig. 5 Simulated visible light degradation curves of methyl orange (MO) by  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ ,  $\text{BiOI}$  and  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  composites with different mass fractions of  $\text{Ti}_3\text{C}_2$

2.5  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料的紫外可见-吸收性能

图 6 是  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 、 $\text{BiOI}$  及不同质量分数  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料的紫外可见吸收光谱图。纯  $\text{BiOI}$  的光吸收边约在 680 nm， $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的紫外-可见吸收光谱在 250~800 nm 范围内没有显示出明显的吸收边缘，表明  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的全光谱吸收性质。随着复合材料中  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  含量的增大， $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料吸收边明显红移，吸光能力提高<sup>[17]</sup>。从紫外可见-吸收光谱图中能够清楚看出当  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的质量分数为 8wt% 时，8wt% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料的光吸收边明显比 6wt% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料大，而 8wt% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料的光催化降解效率反而降低。这是由于  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  含量的增大使其吸收能量更多， $\text{Ti}_3\text{C}_2$  上处于高能态的电子数增多导致  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  功函数的增大，电子转移的驱动力变弱，阻碍了  $\text{BiOI}$  导带上光生电子的转移，最终导致 8wt% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料光催化性能的降低。

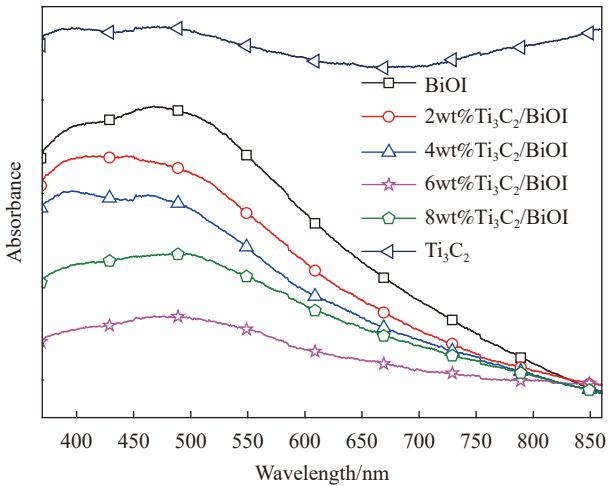


图 6  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 、 $\text{BiOI}$  及不同质量分数  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料的光吸收边

Fig. 6 Light absorption edge of  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ ,  $\text{BiOI}$  and  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  composites with different mass fractions of  $\text{Ti}_3\text{C}_2$

图 7 是由 Tauc plot 法得到的能带隙计算图。纯  $\text{BiOI}$  的能带隙约为 1.761 eV，在加入  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  之后，6wt% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  的能带隙约为 1.701 eV，带隙的降低使其对可见光的利用率得到了提高<sup>[18]</sup>。

2.6  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料的化学结构

图 8 为  $\text{BiOI}$ 、6wt% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  及纯  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的 FTIR 图谱。可见， $\text{BiOI}$  在 490  $\text{cm}^{-1}$  处出现  $\text{Bi—O}$  键的伸缩振动吸收峰，与文献<sup>[19]</sup>一致。由文献<sup>[20]</sup>可知  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  在 1 630  $\text{cm}^{-1}$  附近的宽峰对应于  $\text{C=O}$  伸缩振动峰，496  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰对应于

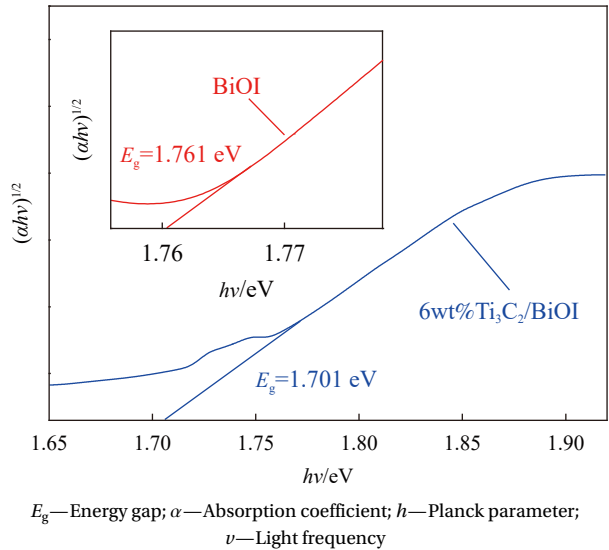


图 7  $\text{BiOI}$  和 6wt% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料的能隙图

Fig. 7 Energy gap of  $\text{BiOI}$  and 6wt% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  composite

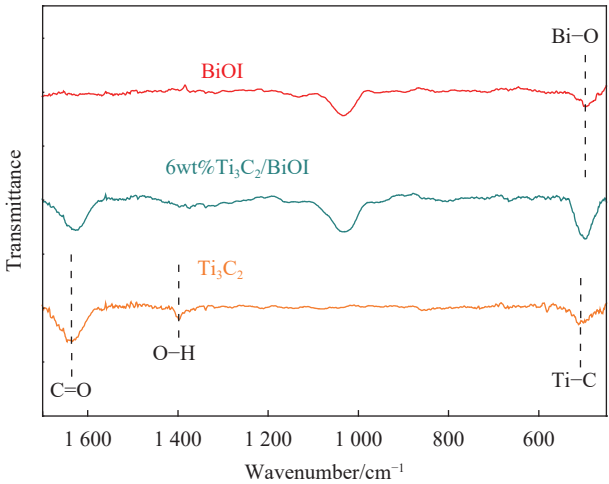


图 8  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 、 $\text{BiOI}$  及 6wt% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料的 FTIR 图谱

Fig. 8 FTIR spectra of  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ ,  $\text{BiOI}$  and 6wt% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  composite

$\text{Ti—C}$  键的伸缩振动，1 396  $\text{cm}^{-1}$  处的峰归因于  $\text{O—H}$  键的振动。6wt% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料的 FTIR 图谱同时出现  $\text{Bi—O}$ 、 $\text{C=O}$ 、 $\text{Ti—C}$  键的振动峰，表明  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  和  $\text{BiOI}$  成功复合在一起。此外，经  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  蚀刻得到的纯相  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  上具有的少量的  $\text{—OH}$ ，在超声环境下  $\text{—OH}$  键易断裂形成断键，与  $\text{BiOI}$  复合后 6wt% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料 FTIR 图谱上  $\text{O—H}$  键的变形振动峰消失。由于氧封端的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的功函数较高<sup>[16]</sup>， $\text{Ti}_3\text{C}_2$  与  $\text{BiOI}$  耦合时，能带匹配形成肖特基结。 $\text{BiOI}$  导带上的光生电子向  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的费米能级上转移，迫使电子远离空穴，极大提高材料的光催化性能。

2.7 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/BiOI 复合材料的电化学性能

电化学阻抗谱和光电流响应的测量可以反映光催化剂中光生载流子的分离和电子转移效率<sup>[21]</sup>。图 9 是 BiOI 及 6wt%Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/BiOI 复合材料的电化学阻抗及波特图。在电化学阻抗图谱的高频区内，6wt%Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/BiOI 的半圆直径小于 BiOI，越小的弧半径对应越低的电荷转移电阻<sup>[22]</sup>。相应的等效电路也在图 9 中给出，其中  $R_s$ 、 $R_p$  和 CPE 分别是电解质溶液内阻、工作电极的电荷转移电阻和恒相元件的电容。 $R_p$  值越低，表示电荷转移电阻越低，转移速率越快。拟合曲线后发现 BiOI 和 6wt%Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/BiOI 的  $R_p$  值分别为 995 kΩ、328 kΩ。结果表明 6wt%Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/BiOI 复合材料中 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 与 BiOI 耦合后，光生载流子的分离和迁移速度加快。

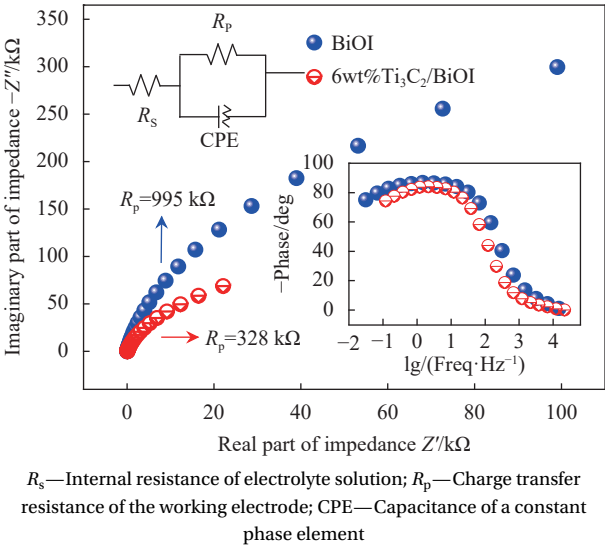


图 9 BiOI 和 6wt%Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/BiOI 复合材料的电化学阻抗及波特图  
Fig. 9 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) Nyquist and Bode plot of BiOI and 6wt%Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/BiOI composite

图 10 为 BiOI 及 6wt%Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/BiOI 复合材料的瞬态光电流响应图谱，光电流响应反映了半导体的界面电荷分离速率。可以看出，在相同条件下，6wt%Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/BiOI 复合材料显示出比 BiOI 更高的光电流强度。光电流强度的增加表明电子空穴对的复合率降低<sup>[20]</sup>，异质结界面中光生载流子的有效分离，有利于提高催化剂的光催化性能<sup>[23]</sup>。

2.8 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/BiOI 复合材料的光致发光性能

图 11 是 BiOI 及 6wt%Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/BiOI 复合材料的光致发光图谱。BiOI 在 680 nm 处出现信号峰，由于电荷的复合会释放荧光，复合材料的信号峰明显降低<sup>[24]</sup>，表明复合材料的电子空穴复合率降低，

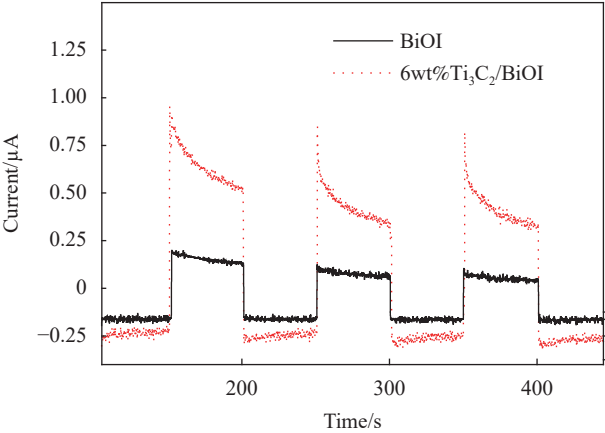


图 10 BiOI 及 6wt%Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/BiOI 复合材料的瞬态光电流响应图  
Fig. 10 Transient photocurrent response image of BiOI and 6wt%Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/BiOI composite

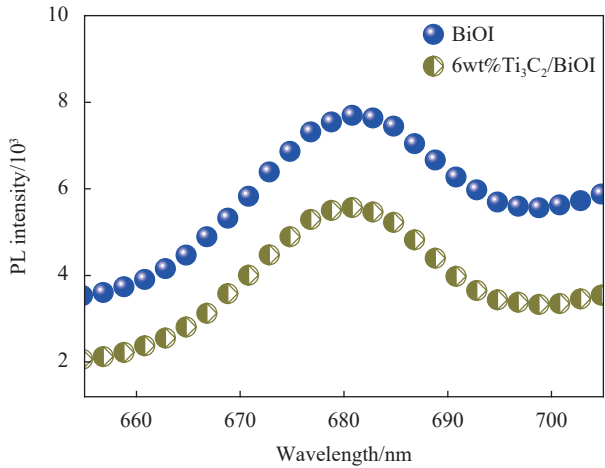


图 11 BiOI 与 6wt%Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/BiOI 复合材料的光致发光 (PL) 图谱  
Fig. 11 Photoluminescence (PL) spectrum of BiOI and 6wt%Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/BiOI composite

较弱的光致发光强度表明较高的光生载流子分离效率<sup>[25]</sup>。以上结果分析证实了 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 和 BiOI 之间成功形成了异质结，并且异质结的构建显著促进光生电荷的分离和转移。

3 光催化降解机制分析

由于氧封端的二维 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 材料具有优异的电子传输能力、较大的功函数、大量的氧端基<sup>[26]</sup>，使其有效的与 BiOI 发生强界面化学连接，并且氧封端 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 费米能级低于 BiOI 的导带位置的同时又高于 BiOI 的费米能级位置，有利于形成势阱型的肖特基结，在两者的接触界面上 BiOI 的能带向下弯曲形成肖特基势阱。在电荷耗尽层保持了电荷分离，光生载流子复合率的降低，并且生成大量能够促进光催化降解反应的活性物种，为了确定



$\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料光催化降解过程中的主要活性物种, 以光催化性能最好的 6wt% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料为光催化剂, 分别使用异丙醇 (IPA)、对苯醌 ( $p\text{-BQ}$ )、乙二胺四乙酸 (EDTA) 对羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ )、超氧自由基 ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) 和空穴 ( $\text{h}^+$ ) 进行活性物种捕获实验。结果如图 12 所示, 空白对照样品在光照 2 h 后, 最终光催化降解效率达到 99.07%, 使用 EDTA 捕获  $\text{h}^+$  时, 对 MO 的最终光催化降解效率达到 90.96%, 对光催化性能的影响较低, 添加 IPA 和  $p\text{-BQ}$  的光催化体系对 MO 的最终降解率分别为 66.8% 和 63.34%, 实验结果表明光催化降解过程中的主要活性物种为  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}_2^-$ , 这是由于氧封端  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  费米能级低于 BiOI 的导带位置的同时又高于 BiOI 的费米能级位置, 因此 BiOI 导带位置的光生电子向  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的费米能级上转移, 光生电荷被迫分离后,  $\text{O}_2$  得到足够的电子形成  $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$  进一步与  $\text{H}^+$  和  $\text{e}^-$  反应生成高活性羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ), 大量  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}_2^-$  将有机污染物分解为二氧化碳和水, 光催化降解效率得到了显著提高。

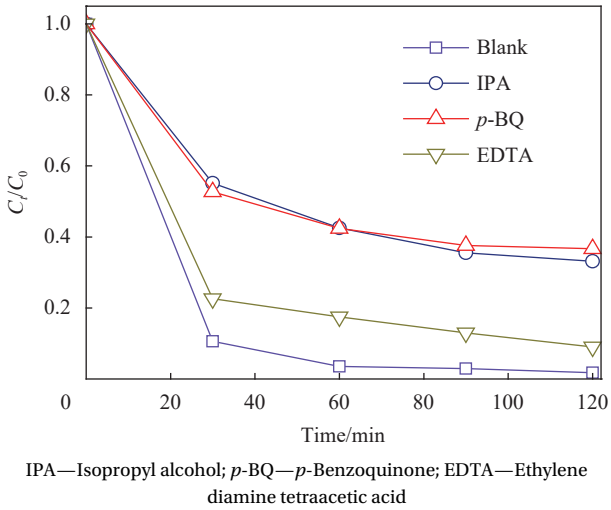
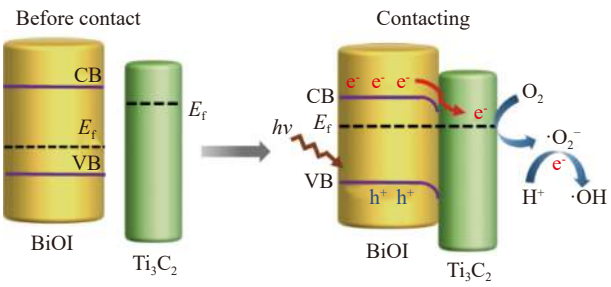


图 12 不同捕获剂对 6wt% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料光催化活性的影响  
Fig. 12 Effect of different capture agents on the photocatalytic activity of 6wt% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  composite

提出的  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料光致电荷转移机制如图 13 所示。在模拟可见光照射的条件下, BiOI 被光激发产生电子和空穴, 光致电子从 BiOI 导带迁移到  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的费米能级上<sup>[27]</sup>,  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  作为电子俘获和穿梭位点与空穴位于不同表面, 迫使电子远离空穴。 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  上的富集电子可以与有机废水中的溶解氧反应生成  $\cdot\text{O}_2^-$ <sup>[12]</sup>,  $\cdot\text{O}_2^-$  进一步与  $\text{H}^+$  和  $\text{e}^-$  反应生成  $\cdot\text{OH}$ , 大量的  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}_2^-$  最终将有机物降解为无机分子<sup>[28]</sup>, 在此过程中由于肖特基结的形

成在电荷耗尽层保持了电荷分离的同时避免了势垒阻碍电子转移的问题, 使电子/空穴复合率降低, 从而极大地提高了光催化剂的光催化性能。



CB—Conduction band; VB—Valence band;  $E_f$ —Fermi level

图 13  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料光致电荷转移机制图

Fig. 13 Mechanism of charge transfer processes of the  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  composite

#### 4 结论

(1) 以五水合硝酸铋、碘化钾和自制的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  为原料, 通过超声沉淀法合成了不同  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  添加量的  $x\text{-Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  ( $x=2\text{wt}\%$ 、 $4\text{wt}\%$ 、 $6\text{wt}\%$ 、 $8\text{wt}\%$ ) 复合材料。其中 6wt% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{BiOI}$  复合材料的光催化性能最好, 在光照 0.5 h 后达到 91.6% 的降解率, 相比于纯 BiOI 光催化性能提高了 4.5 倍。

(2)  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  和 BiOI 间耦合形成肖特基结。两者的接触界面上 BiOI 的能带向下弯曲形成肖特基势阱, 在电荷耗尽层保持了电荷分离, 极大地提高了复合材料的光催化活性。

#### 参考文献:

[1] TANG G G, ZHANG F X, HUO P W, et al. Constructing novel visible-light-driven ternary photocatalyst of AgBr nanoparticles decorated 2D/2D heterojunction of  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$  nanosheets with remarkably enhanced photocatalytic activity for water-treatment[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(15): 19197-19205.

[2] LI J, SEE K F, JIN C. Water resources and water pollution emissions in China's industrial sector: A green-biased technological progress analysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 229: 1412-1426.

[3] MENG A Y, ZHANG L Y, CHENG B, et al. Dual cocatalysts in  $\text{TiO}_2$  photocatalysis[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(30): 1807660.

[4] INTAPHONG P, PHURUANGRAT A, THONGTEM S, et al. Sonochemical synthesis and characterization of BiOI nanoplates for using as visible-light-driven photocatalyst[J]. *Materials Letters*, 2018, 213: 88-91.



- [5] LU B, ZENG S, LI C, et al. Nanoscale p-n heterojunctions of BiOI/nitrogen doped reduced graphene oxide as a high performance photocatalyst[J]. *Carbon*, 2018, 132: 191-198.
- [6] SHAN L W, BI J J, LIU Y T. Roles of BiOCl(001) in face-to-faced BiOI(010)/BiOCl(001) heterojunction[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2018, 20(6): 1-16.
- [7] HU C C, HUANG H X, LIN Y F, et al. Decoration of SrTiO<sub>3</sub> nanofibers by BiOI for photocatalytic methyl[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 96: 264-272.
- [8] ZHANG H L, LI M, ZHU C X, et al. Preparation of magnetic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene with excellent photocatalytic performance[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(1): 81-88.
- [9] TANG R D, XIONG S, GONG D X, et al. Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 2D MXene: Recent progress and perspectives in photocatalysis[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(51): 56663-56680.
- [10] 王晓龙, 王李波, 宋艺赫, 等. Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/聚酰亚胺复合材料的制备及性能[J]. *复合材料学报*, 2020, 36(7): 1575-1582.  
WANG Xiaolong, WANG Libo, SONG Yihe, et al. Preparation and performances of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/polyimide composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 36(7): 1575-1582(in Chinese).
- [11] LUO Q, CHAI B, XU M Q, et al. Preparation and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-loaded Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> with small interlayer spacing[J]. *Applied Physics A*, 2018, 124(7): 495-503.
- [12] CHEN L, YE X Y, CHEN S, et al. Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene nanosheet/TiO<sub>2</sub> composites for efficient visible light photocatalytic activity[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(16): 25895-25904.
- [13] HUANG K L, LI C H, LI H Z, et al. Photocatalytic applications of two-dimensional Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXenes: A review[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(10): 9581-9603.
- [14] LI K N, ZHANG S S, LI Y H, et al. MXenes as noble-metal-alternative cocatalysts in photocatalysis[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(1): 3-14.
- [15] RAN M, LI J, CUI W, et al. Efficient and stable photocatalytic NO removal on C self-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Electronic structure and reaction mechanism[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(13): 3387-3394.
- [16] DENG H, LI Z J, WAN L, et al. Nanolayered Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and Sr-TiO<sub>3</sub> composites for photocatalytic reduction and removal of Uranium(VI)[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(4): 2283-2294.
- [17] 胡金娟, 马春雨, 王佳琳, 等. Ag-Ag<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米复合材料的制备及可见光催化性能[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(6): 1401-1410.
- [18] HU Jinjuan, MA Chunli, WANG Jialin, et al. Preparation and photocatalytic properties of Ag-Ag<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(6): 1401-1410(in Chinese).
- [19] ZHANG J F, FU J W, WANG Z L, et al. Direct Z-scheme porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOI heterojunction for enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 766: 841-850.
- [20] WANG H M, ZHAO R, HU X H, et al. 0D/2D Heterojunctions of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene QDs/SiC as an efficient and robust photocatalyst for boosting the visible photocatalytic NO pollutant removal ability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(36): 40176-40185.
- [21] YANG Y, ZENG Z, ZHANG C, et al. Construction of iodine vacancy rich BiOI/Ag@AgI Z-scheme heterojunction photocatalysts for visible-light-driven tetra-cycline degradation: Transformation pathways and mechanism insight[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 349: 808-821.
- [22] 李小燕, 何登武, 李冠超, 等. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 直接Z-scheme异质结的制备、表征及光催化还原U(VI)的性能[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(8): 2646-2654.  
LI Xiaoyan, HE Dengwu, LI Guanchao, et al. Preparation and characterization of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> direct Z-scheme heterojunction and photocatalytic reduction of U(VI) under visible light irradiation[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(8): 2646-2654(in Chinese).
- [23] WANGKAWONG K, PHANICHPHANT S, TANTRAVIWAT D, et al. Photocatalytic efficiency improvement of Z-scheme CeO<sub>2</sub>/BiOI heterostructure for RhB degradation and benzylamine oxidation under visible light irradiation[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, 108: 55-63.
- [24] KUNDU J, SATPATHY B K, PRADHAN D. Composition controlled CdS/ZnS heterostructure nanocomposites for efficient visible light photocatalytic hydrogen generation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(51): 22709-22717.
- [25] ZHANG J H, XING C, SHI F. MoS<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> heterostructure for efficient visible light photocatalytic hydrogen generation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(11): 6291-6301.
- [26] XIE X Q, ZHANG N, TANG Z R, et al. Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene as a Janus cocatalyst for concurrent promoted photoactivity and inhibited photocorrosion[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 237: 43-49.
- [27] PENG C, YANG X F, LI Y H, et al. Hybrids of two-dimen-

sional  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  and  $\text{TiO}_2$  exposing {001} facets toward enhanced photocatalytic activity[J]. [ACS Applied Materials & Interfaces](#), 2016, 8(9): 6051-6060.

[27] 刘成宝,唐飞,朱晨,等.  $\text{WO}_3$ -Ag/石墨相 $\text{C}_3\text{N}_4$  Z型复合光催化剂的合成及其光催化性能[J]. 复合材料学报, 2021, 38(1): 209-220.

LIU Chengbao, TANG Fei, ZHU Chen, et al. Preparation and photocatalytic properties of  $\text{WO}_3$ -Ag/graphitic  $\text{C}_3\text{N}_4$  Z-scheme composite photocatalyst[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(1): 209-220(in Chinese).

[28] LIN P Y, SHEN J, YU X H, et al. Construction of  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene/O-doped g- $\text{C}_3\text{N}_4$  2D-2D Schottky-junction for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. [Ceramics International](#), 2019, 45(18): 24656-24663.