

溶剂热氧化少层 Ti_3C_2 MXene 制备二维 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合光催化剂

严 康^{1,2} 关云锋¹ 丛 野^{*,1,2} 徐焯祥¹ 朱 辉^{1,2} 李轩科^{*,1,2}

(¹ 武汉科技大学, 湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室, 武汉 430081)

(² 武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081)

摘要: 为了改善 TiO_2 光催化剂光生电子-空穴对复合率高、太阳光利用率低的缺陷, 采用溶剂热法控制氧化剥离的少层 Ti_3C_2 MXene(DL- Ti_3C_2), 制备 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 复合光催化剂, 并通过降解罗丹明 B 溶液, 研究其光催化性能。结果表明, $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 复合光催化剂能有效吸收可见光, 且光催化性能明显优于 DL- Ti_3C_2 和 P25。当溶剂热氧化温度为 160 °C 时, 复合材料具有最佳的光催化性能。当氧化温度过低时, 催化剂中形成的 TiO_2 量不足, 产生的光生电子-空穴对数量较少, 导致催化剂性能较差; 当氧化温度过高时, DL- Ti_3C_2 减少, 降低了材料导电性, 光生电子-空穴对复合效率高, 导致催化剂性能变差。因此, 通过改变 DL- Ti_3C_2 的氧化温度, 可以调控 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料中 TiO_2 和 DL- Ti_3C_2 的相对含量, 使二者产生协同作用提高复合光催化剂的可见光催化活性。

关键词: $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$; 溶剂热法; 光催化; 复合材料; 协同作用

中图分类号: TQ426.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2019)07-1203-09

DOI: 10.11862/CJIC.2019.142

Preparation of Two Dimensional $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ Photocatalyst by Solvothermal Oxidation of Few-Layered Ti_3C_2 MXene

YAN Kang^{1,2} GUAN Yun-Feng¹ CONG Ye^{*,1,2} XU Tian-Xiang¹ ZHU Hui^{1,2} LI Xuan-Ke^{*,1,2}

(¹Hubei Province Key Laboratory of Coal Conversion & New Carbon Materials,

Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

(²State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: In order to solve the defects of TiO_2 photocatalyst, including the rapid recombination of photo-generated electronhole pairs and low solar light utilization, two dimensional $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ composite photocatalysts were prepared using solvothermal method to control the oxidation of delaminated Ti_3C_2 MXene with few layers (DL- Ti_3C_2). The photocatalytic performance of $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ composite was evaluated by degrading rhodamine B solution. The results show that $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ photocatalyst exhibited strong absorption for visible light and better photocatalytic performance than pure DL- Ti_3C_2 and P25. The $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ composite oxidized at 160 °C in solvothermal process obtained the best photocatalytic performance. When the oxidation temperature was too low, the amount of TiO_2 formed in the composite was insufficient to produce enough photo-generated electron-holes pairs, resulting in the unsatisfied performance of the photocatalyst. On the contrary, when the oxidation temperature was exceedingly high, the residual DL- Ti_3C_2 was unable to keep its outstanding conductivity, which accelerated the fast recombination of photo-generated electron-hole pairs and made the performance poor. Consequently, the relative contents of TiO_2 and DL- Ti_3C_2 in $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ composites could be effectively regulated by varying the oxidation temperature of DL- Ti_3C_2 , so as to improve the photocatalytic activity due to the synergistic effects of TiO_2 and DL- Ti_3C_2 .

Keywords: $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$; solvothermal method; photocatalytic; composite material; synergistic effect

收稿日期: 2019-02-16。收修改稿日期: 2019-04-25。

国家自然科学基金(No.51472186, 51402221)资助项目。

*通信联系人。E-mail: congye626@126.com, xkli8524@sina.com

0 引言

TiO₂ 具有氧化效率高、无毒、光稳定性好、成本低以及绿色环保等优点^[1-2], 是一种很有应用前景的半导体光催化剂。但是光生电子-空穴对复合效率高降低了 TiO₂ 的光催化性能^[3-4], 成为 TiO₂ 光催化剂最主要的缺陷; 其次, TiO₂ 的禁带较宽, 在紫外光照下才能激发产生电子-空穴对, 对太阳光的利用率低^[5-6], 使得 TiO₂ 难以被大规模应用于光催化领域。为了提高 TiO₂ 的光催化性能, 研究人员对 TiO₂ 光催化剂进行了改性处理, 其中包括贵金属沉积^[7]、阳离子掺杂改性^[8]、阴离子掺杂改性^[9]、半导体复合改性^[10]等。已有大量文献报道证实用 RGO(还原氧化石墨烯)或 GO(氧化石墨烯)修饰 TiO₂ 可以提高 TiO₂ 的光催化性能。Fan 等^[11]通过几种不同的方法合成了 RGO/TiO₂ 复合材料, 形成的 C-O-Ti 键使得 TiO₂ 的带隙变窄, 而 RGO 优异的导电性降低了 TiO₂ 光生电子-空穴对的复合率, 光催化性能得到明显提升。龙梅等^[12]利用水热法制备了 RGO-TiO₂ 复合光催化剂, 相比于纯的 TiO₂ 而言, RGO-TiO₂ 复合光催化剂禁带宽度变窄且电子空穴对复合率降低, 具有更高的光催化活性。

Ti₃C₂T_x MXene 是一种新型的二维纳米材料, T_x 代表表面的负载基团(如羟基、氧或氟)^[13], 可以由氢氟酸^[13]或盐酸和氟化锂的混合液^[14]处理 Ti₃AlC₂ 前驱体得到。通过氢氟酸处理 Ti₃AlC₂ 前驱体得到的 Ti₃C₂T_x MXene 具有典型的手风琴结构, 由多层的 Ti₃C₂T_x 堆叠而成, 标记为 ML-Ti₃C₂ (multilayer Ti₃C₂ MXene); 通过盐酸和氟化锂混合液处理 Ti₃AlC₂ 前驱体并经过超声插层处理得到的 Ti₃C₂T_x 由一层或几层 Ti₃C₂T_x 组成^[15-16], 标记为 DL-Ti₃C₂。DL-Ti₃C₂ 具有独特的类石墨烯二维结构、优良的导电性、高的比表面积、亲水性表面以及丰富的表面含氧基团等优点^[17-18], 是一种高效的半导体光催化剂的助催化剂。Zhang 等^[19]利用二氧化碳作为氧化剂在 500 °C 氧化 ML-Ti₃C₂, 在 ML-Ti₃C₂ 的层间和边缘形成了大量的 TiO₂ 纳米颗粒。相比于 ML-Ti₃C₂, TiO₂/ML-Ti₃C₂ 复合材料电极的比容量更高, 循环稳定性更好。Lotfi 等^[20]研究了 Ti₃C₂T_x 在不同环境(干燥空气、湿润空气和过氧化氢溶液)及不同温度(1 000~3 000 K)下的氧化情况, 发现不同环境中 Ti₃C₂T_x 的氧化速率不一样, 而且可以通过控制反应温度得到不同含量、晶型的 TiO₂ 与 Ti₃C₂T_x 的复合材料。Naguib 等^[21]利用水热法

在不同条件下(150 °C 反应 48 h; 200 °C 反应 8、12 和 20 h; 250 °C 反应 2 h) 氧化 ML-Ti₃C₂ 制备 TiO₂/ML-Ti₃C₂ 复合材料, 与 CO₂ 氧化 ML-Ti₃C₂ 制备的 TiO₂/ML-Ti₃C₂ 复合材料相比, TiO₂ 在 ML-Ti₃C₂ 片层上分布更均匀。溶剂热法具有产物分散性较好、粒径大小和形态容易控制等优点。

因此, 本文采用溶剂热法, 用乙醇作为反应溶剂, 通过控制氧化 DL-Ti₃C₂ 一步合成 TiO₂/DL-Ti₃C₂ 复合光催化剂, 并考察不同氧化温度对 TiO₂/DL-Ti₃C₂ 复合光催化剂的结构和性能的影响。控制氧化 DL-Ti₃C₂ 可以一步合成 TiO₂/DL-Ti₃C₂ 复合材料, TiO₂ 光照下能够产生电子-空穴对, 而 DL-Ti₃C₂ 能够提供电子传输通道以提高电子空穴分离效率, 同时 TiO₂ 和 DL-Ti₃C₂ 之间形成的 C-O-Ti 等化学键能够有效减小 TiO₂ 的禁带宽度, 以期提高其光催化性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂

实验所用的 Ti 粉(300 目, 纯度为 99.99%) 和 Al 粉(300 目, 纯度为 99.5%) 购于北京中金研新材料科技有限公司; 天然石墨(400 目, 纯度为 99.9%) 购于青岛金海石墨制品有限公司; LiF (纯度为 99.9%) 购于阿拉丁化学试剂有限公司; 二氧化钛 P25(纯度为 99.5%) 购于 Degussa 中国有限公司; 实验所用的其它化学试剂均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 DL-Ti₃C₂ 的制备

将 Ti 粉、Al 粉和天然石墨按照物质的量之比 3:1.2:2 球磨混匀, 然后于管式电阻炉中在 Ar 气氛下 1 350 °C(10 °C·min⁻¹) 保温 30 min 合成 Ti₃AlC₂ 前驱体。将 5 mL 蒸馏水与 15 mL 盐酸(36.5%(w/w)) 混合均匀。称取 1.0 g LiF 粉末加入到上述稀释的盐酸中, 磁力搅拌 30 min 使其充分溶解。然后将 1 g Ti₃AlC₂ 粉末分次缓慢加入上述混合溶液中, 最后于 30 °C 搅拌 24 h 进行刻蚀。之后对样品进行多次离心分离和蒸馏水洗涤, 直到 pH 值达到 6 左右; 然后向清洗过后的样品中加入 20 mL 蒸馏水超声 30 min, 离心(3 000 r·min⁻¹) 得到 DL-Ti₃C₂ 的悬浮液。

1.3 TiO₂/DL-Ti₃C₂ 复合材料的制备

量取一定体积的悬浮液进行抽滤, 通过抽滤前后滤膜的质量变化计算悬浮液中 DL-Ti₃C₂ 的浓度。将 DL-Ti₃C₂ 悬浮液和无水乙醇按照体积比 1:1 加入水热反应釜中, 在不同温度下(120、140、160 和 180

$^{\circ}\text{C}$)反应 24 h,制备 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 复合光催化剂,并将其标记为 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2\text{-}T$, 其中 T 表示溶剂热反应温度。

1.4 材料表征

实验采用 BrukerA X'Pert PRO MPD 型转靶 X 射线粉末衍射仪对材料进行 X 射线衍射 (XRD) 测试,测试电压为 40 kV,电流为 30 mA,并以波长为 0.154 056 nm 的 Cu $K\alpha$ 辐射线为辐射源,扫描范围为 $5^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 。样品的微观形貌和显微结构由场发射扫描电子显微镜 (NOVA 400 NANOSEM, 工作电压 30 kV) 和场发射透射电子显微镜 (FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN, 加速电压 120 kV) 进行表征。采用激光拉曼光谱仪 (LabRam HR Evolution) 对材料进行拉曼光谱 (Raman) 测试。材料的元素组成、元素含量和化学键等信息通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 进行分析,测试仪器为 ThermoFischer ESCALAB 250Xi。材料的比表面积通过 ASAP 2020 物理吸附仪测试得到。采用紫外可见分光光度计 (日本岛津公司 UV-2550PC) 测试材料的紫外-可见漫反射光谱,以 BaSO_4 标准空白样作参比,扫描波长范围为 300~800 nm。采用荧光光谱分析光催化剂的电子和空穴分离效率,测试仪器为日立 F-7000 荧光分光光度计。

1.5 光催化性能测试

将 0.05 g 光催化剂加入到 100 mL 浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的罗丹明 B 溶液,之后将搅拌的悬浮液置于黑暗环境中吸附 2 h,直至吸附/脱附平衡,然后在可见光下进行光催化降解。实验利用中教金源 CEL-HXF300 型氙灯光源模拟太阳光,并配备滤波片,将得到的波长大于 420 nm 的可见光用于光催化降解实验,利用 X3PC UV-Vis 分光光度计测定溶液的吸光度以确定其降解率。

2 结果与讨论

2.1 样品的物相与形貌分析

图 1 为所制备的 Ti_3AlC_2 前驱体及 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 的 XRD 图。图 1(a) 在 $2\theta=9.5^{\circ}$ 、 34.0° 、 39.0° 、 41.8° 和 60.8° 处的衍射峰分别对应 Ti_3AlC_2 (PDF No.00-052-0875) 的 (002)、(101)、(104)、(105) 和 (110) 晶面,说明产物中主要存在 Ti_3AlC_2 , 且结晶度较高; 在 $2\theta=35.9^{\circ}$ 和 72.4° 处的弱的衍射峰对应 TiC (PDF No.00-031-1400) 的 (111) 和 (311) 晶面,说明合成的 Ti_3AlC_2 前驱体中存在少量的 TiC 杂质。 Ti_3AlC_2 在盐酸和氟化锂混合液刻蚀处理之后 (图 1(b)), Ti_3AlC_2 的衍射峰消失, 在

$2\theta=6.4^{\circ}$ 、 17.8° 、 28.2° 、 35.6° 、 43.0° 和 60.8° 处出现了新的衍射峰, 分别对应 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 (002)、(006)、(008)、(0010)、(0012) 和 (110) 晶面, 说明 Ti_3AlC_2 在刻蚀之后形成了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 而且与文献报道的 $\text{ML-Ti}_3\text{C}_2$ 相比, (002) 晶面的特征衍射峰向低角度移动, 说明制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 层间距比 $\text{ML-Ti}_3\text{C}_2$ 更大。

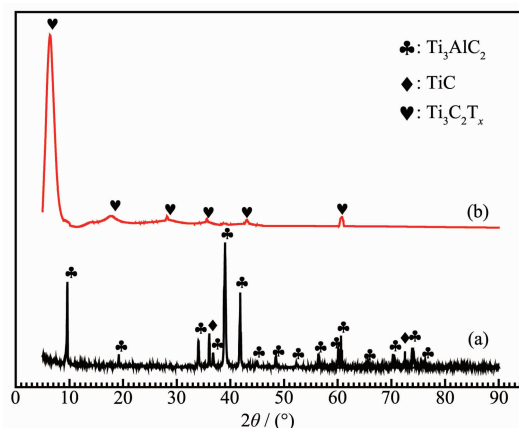
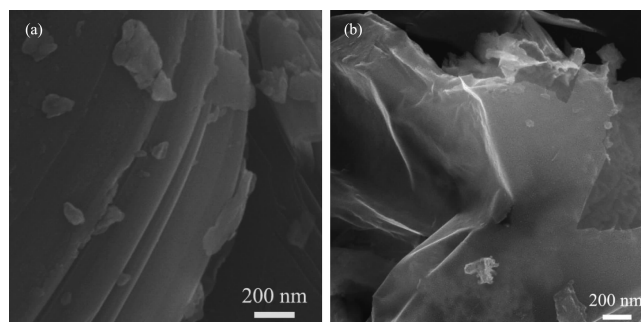
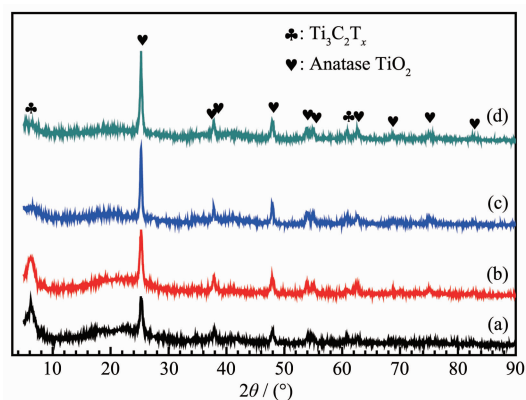


图 1 (a) Ti_3AlC_2 和 (b) $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of (a) Ti_3AlC_2 and (b) $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$

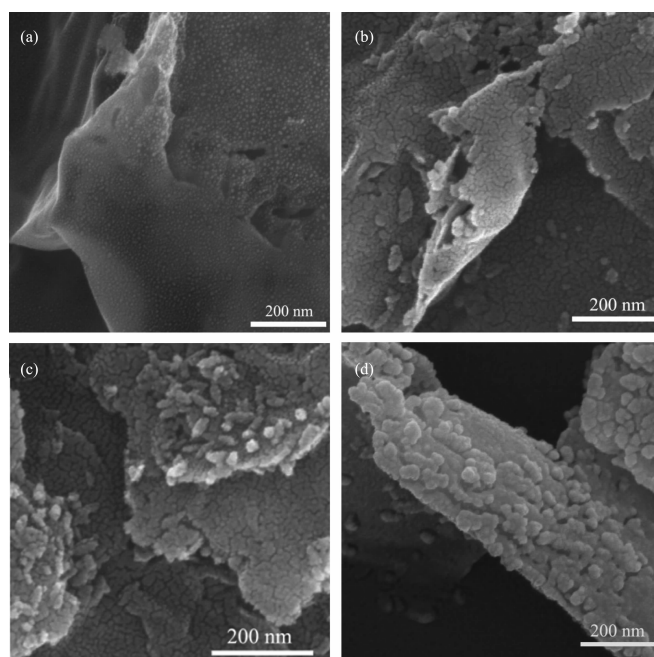
为了进一步证明实验成功制得了 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$, 对 Ti_3AlC_2 刻蚀处理前后的微观形貌进行了 SEM 表征。图 2 为 Ti_3AlC_2 在盐酸和氟化锂的混合液处理前后的 SEM 图。从图 2(a) 中可以看出, 合成的 Ti_3AlC_2 具有 MAX 相典型的三元层状结构且表面光滑。 Ti_3AlC_2 在用混合液处理后 (图 2(b)), 形貌发生了明显的变化, Ti_3AlC_2 的三元层状结构被剥离开, 形成了一层或几层堆叠的卷曲片层, 与文献^[22]报道的 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 形貌一致。盐酸和氟化锂混合液能够成功剥离 Ti_3AlC_2 制得 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 是因为 Ti_3AlC_2 前驱体中 Ti-C 键主要是共价键和离子键, 强度高; 而 Ti-Al 和 Al-Al 键有较多的金属键成分, 相对较弱, 所以 Ti_3AlC_2 在用盐酸和氟化锂混合液处理之后能够剥离掉 Al 元素, 后期经过超声处理将水分子插入 $\text{ML-Ti}_3\text{C}_2$ 的层间可进一步扩大其层间距得到 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 。

为了表征 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 氧化后的物相组成, 对 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 在不同温度溶剂热氧化后的产物进行了 XRD 分析。图 3 为不同温度氧化后的 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 的 XRD 图。位于 $2\theta=25.3^{\circ}$ 、 36.9° 、 37.8° 、 48.0° 、 53.9° 、 55.1° 、 62.8° 、 68.8° 、 75.1° 和 82.7° 处的衍射峰分别对应锐钛矿型 TiO_2 (PDF No.01-084-1286) 的 (101)、(103)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(215) 和 (224) 晶面; 位于 $2\theta=6.3^{\circ}$ 和 60.8° 处的衍射峰分别对应 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 (002) 和 (110) 晶面。当氧化温度较低时,

图 2 (a) Ti_3AlC_2 和 (b) $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 的 SEM 图Fig.2 SEM images of (a) Ti_3AlC_2 and (b) $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ (a) $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-120$, (b) $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-140$, (c) $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-160$ and (d) $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-180$ 图 3 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-T$ 的 XRD 图Fig.3 XRD patterns of $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-T$

样品中存在明显的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的衍射峰, 说明低温下 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 的氧化程度较低, 只有部分 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 被氧化形成了锐钛矿型 TiO_2 。随着氧化温度的升高, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的衍射峰强度逐渐降低, 同时锐钛矿型 TiO_2 的衍射峰逐渐增强, 说明在高温下 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 的氧化程度加深, 复合材料中锐钛矿型 TiO_2 的含量增加。

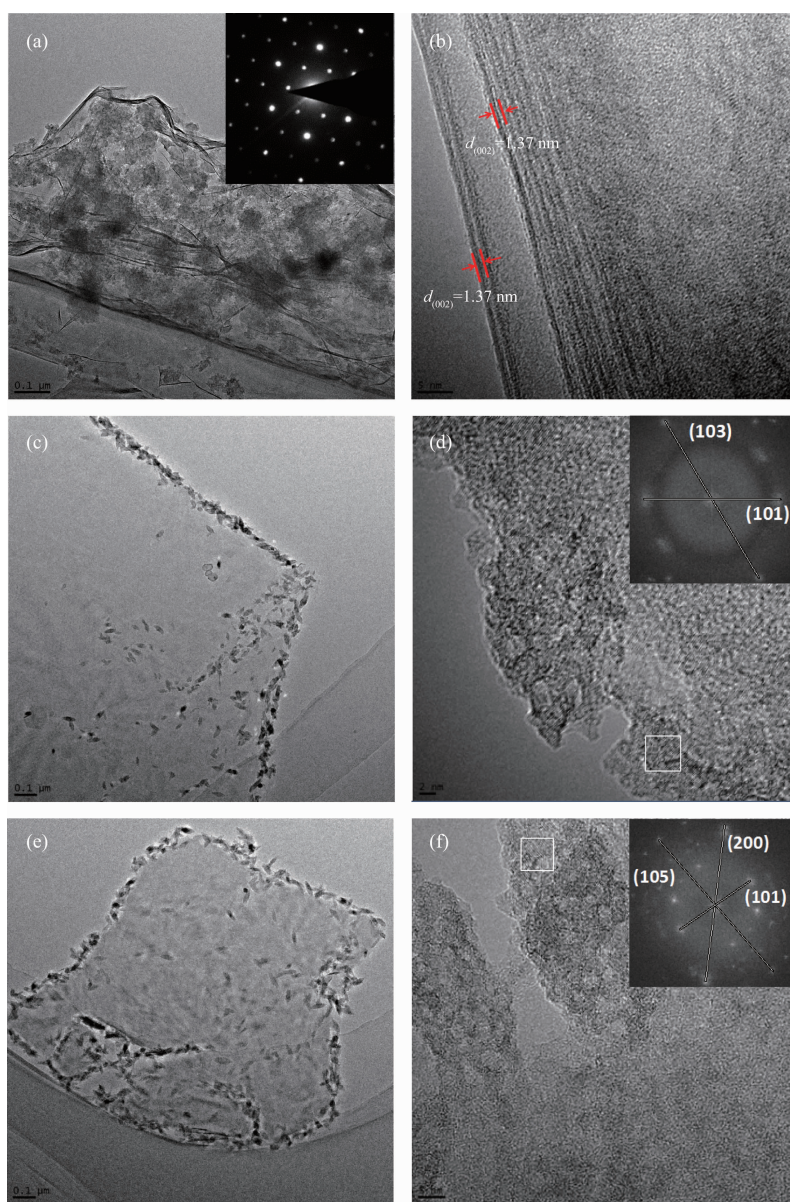
图 4 为 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-120$ 、 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-140$ 、 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-160$ 和 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-180$ 的 SEM 图。当氧化温度为 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 样品的表面可以观察到尺寸较小的氧化物颗粒, 说明此时样品的氧化程度较浅。随着反应温度的进一步升高, $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 的表面逐渐变得粗糙, 可以在片层表面和边缘观察到氧化物颗粒逐渐变大且数量增多。说明随着氧化温度的升高, $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 的氧化程度逐渐加深, 形成了大量的 TiO_2 。

(a) $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-120$, (b) $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-140$, (c) $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-160$ and (d) $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-180$ 图 4 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-T$ 的 SEM 图Fig.4 SEM images of $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-T$

纳米颗粒,与图 3 中的 XRD 结果相一致。

图 5 为 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ -120 和 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ -160 的 TEM 图。从图 5(a)可以看出, $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 片较薄,具有褶皱的层状结构,由几层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 片堆叠而成,而且在高压电子束作用下, $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 薄片是稳定的。由于盐酸和氟化锂的混合液比氢氟酸要温和得多,所以制备的 MXene 薄片纳米尺寸的缺陷很少,这在氢氟酸刻蚀的样品中是常见的^[23]。从选区电子衍射中可以看到明显的六角形衍射花样,表明 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 保持了 Ti_3AlC_2 前驱体的六方晶系结构。图 5(b)测得的 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 的晶格间距约为 1.37 nm,对应

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的(002)晶面,与图 1(b)的 XRD 测试结果一致。 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 在 120 °C 氧化之后表面有明显的纳米颗粒形成,根据纳米颗粒的 HRTEM 图(图 5(d))采用快速傅里叶变换(FFT)计算纳米颗粒的晶格间距为 0.35 和 0.24 nm,分别对应锐钛矿型 TiO_2 的(101)和(103)晶面,说明 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 在 120 °C 氧化后形成了锐钛矿型 TiO_2 晶体。图 5(e)显示 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 在 160 °C 氧化后,表面形成的纳米颗粒增多,根据纳米颗粒的 HRTEM 图(图 5(f))采用快速傅里叶变换(FFT)计算纳米颗粒的晶格间距为 0.35、0.19 和 0.17 nm,分别对应锐钛矿型 TiO_2 的(101)、(200)和(105)晶面。说明



(a, b) $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$, (c, d) $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ -120 and (e, f) $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ -160

图 5 样品的 TEM 图

Fig.5 TEM images of the samples

随着氧化温度的升高,DL-Ti₃C₂ 的氧化程度加深。

2.2 样品的拉曼光谱分析

图 6 为 TiO₂/DL-Ti₃C₂-120 和 TiO₂/DL-Ti₃C₂-160 的拉曼光谱,在 144、198、398、513 和 640 cm⁻¹ 处的

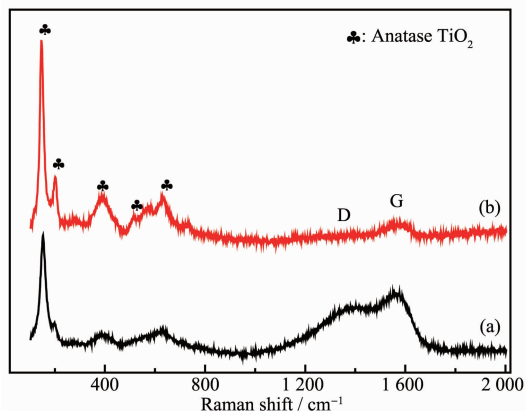


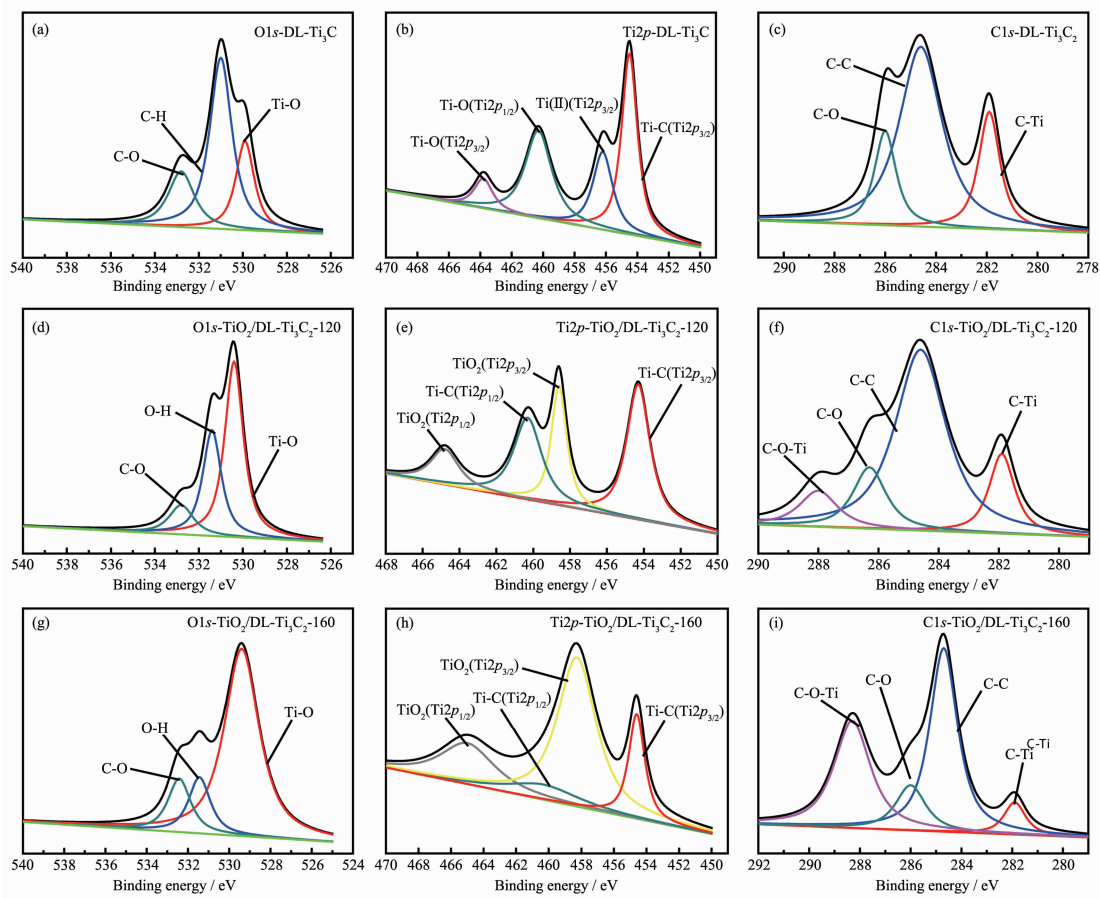
图 6 (a) TiO₂/DL-Ti₃C₂-120 和 (b) TiO₂/DL-Ti₃C₂-160 的拉曼光谱

Fig.6 Raman spectra of (a) TiO₂/DL-Ti₃C₂-120 and (b) TiO₂/DL-Ti₃C₂-160

峰,归属于锐钛矿型 TiO₂,而且随着氧化温度的升高,锐钛矿型 TiO₂ 的衍射峰逐渐增强。表明 DL-Ti₃C₂ 在溶剂热过程中氧化生成了锐钛矿型 TiO₂,并且随着氧化温度的升高,DL-Ti₃C₂ 的氧化程度逐渐加深,生成的 TiO₂ 的量逐渐增加。在 1 350 和 1 590 cm⁻¹ 处的 2 个峰分别对应于碳的 D 峰和 G 峰,D 峰代表的是 C 原子晶格的缺陷,G 峰代表的是 C 原子 sp² 杂化的面内伸缩振动。当氧化温度为 120 °C 时,两者的强度比值(I_D/I_G)的值约为 0.8,说明 DL-Ti₃C₂ 在氧化形成了 TiO₂ 晶体的同时也形成了无定形碳。当氧化温度升高到 160 °C 时,无定形碳的含量降低,这是因为氧化温度升高使得无定形碳氧化形成一氧化碳或二氧化碳,与文献报道一致^[24]。

2.3 样品的 XPS 谱图分析

为了分析 DL-Ti₃C₂ 在氧化前后化学键的变化,对 DL-Ti₃C₂ 及其氧化后的样品进行 XPS 测试,如图 7 所示。通过比较氧化前后样品的 O1s 谱图(图 7(a, d, g))发现,刻蚀处理得到的 DL-Ti₃C₂ 表面负载有大



(a, b, c) DL-Ti₃C₂, (d, e, f) TiO₂/DL-Ti₃C₂-120 and (g, h, i) TiO₂/DL-Ti₃C₂-160

图 7 样品的 XPS 谱图

Fig.7 XPS spectra of the samples

量的羟基,但是在氧化之后,O-H键的峰强度减弱,同时Ti-O键的峰强度增强。这是因为DL- Ti_3C_2 在氧化过程中表面形成了 TiO_2 ,负载的含氧基团的相对含量减少。从图7(b,e,h)可以看出,随着氧化温度的升高,Ti-C键的 $\text{Ti}2p_{3/2}$ (454.3 eV)和 $\text{Ti}2p_{1/2}$ (460.3 eV)逐渐被 TiO_2 的 $\text{Ti}2p_{3/2}$ (458.9 eV)和 $\text{Ti}2p_{1/2}$ (464.7 eV)取代,这说明DL- Ti_3C_2 逐渐被氧化形成了 TiO_2 ,且氧化温度越高,DL- Ti_3C_2 的氧化程度越深,形成的锐钛矿型 TiO_2 也越多,但DL- Ti_3C_2 并未被完全氧化,DL- Ti_3C_2 与 TiO_2 同时存在于复合材料中。从图7(c,f,i)中可以看出,随着氧化温度的升高,DL- Ti_3C_2 的C-Ti(≈ 281.9 eV)键逐渐转化为C-O-Ti(288.0 eV)键,这与 $\text{O}1s$ 和 $\text{Ti}2p$ 的谱图结果一致。

2.4 样品的比表面积分析

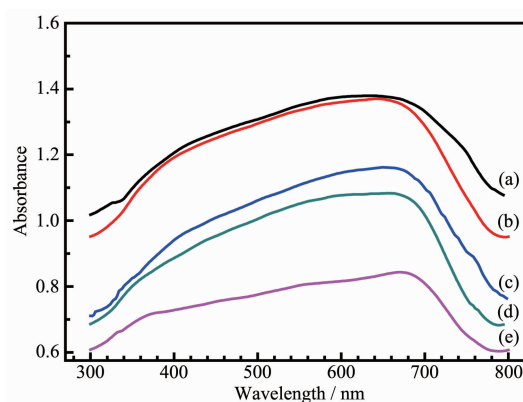
表1列出了不同温度氧化产物的比表面积,可以看出DL- Ti_3C_2 的比表面积(S_{BET})为 $45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,相比于文献报道^[12]的ML- Ti_3C_2 的比表面积增大了几倍。这主要是因为ML- Ti_3C_2 在剥离形成DL- Ti_3C_2 后,堆积的片层充分暴露出来,使得其比表面积大幅度增加。随着氧化温度的升高,DL- Ti_3C_2 片层表面氧化形成的 TiO_2 纳米颗粒增加,比表面积也就越大。当温度达到 180°C 时,产物的比表面积开始下降,这可能是因为DL- Ti_3C_2 氧化程度过深,使得部分DL- Ti_3C_2 重新沉积堆叠。

表1 DL- Ti_3C_2 和 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-T$ 的 S_{BET}
Table 1 S_{BET} of DL- Ti_3C_2 and $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-T$

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
DL- Ti_3C_2	45
$\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-120$	48
$\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-140$	56
$\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-160$	60
$\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-180$	54

2.5 样品的紫外-可见漫反射光谱分析

为了研究材料的光吸收性能,对DL- Ti_3C_2 和 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-T$ 进行了紫外-可见漫反射光谱测试。由图8可知,DL- Ti_3C_2 和 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-T$ 在可见光区域吸收强度均较高,相比于紫外区吸收强度明显增加。随着氧化温度的升高, $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 对光的吸收能力下降,且吸收边缘略红移。这主要是因为随着氧化温度升高,DL- Ti_3C_2 的含量逐渐降低,而 TiO_2 在可见光区域的吸收与DL- Ti_3C_2 相比低得多,使得复合材料 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 对光的吸收强度下降。光照吸收边缘的红移是由于氧化过程形成C-O-Ti键,导致



(a) DL- Ti_3C_2 , (b) $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-120$, (c) $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-140$, (d) $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-160$ and (e) $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-180$

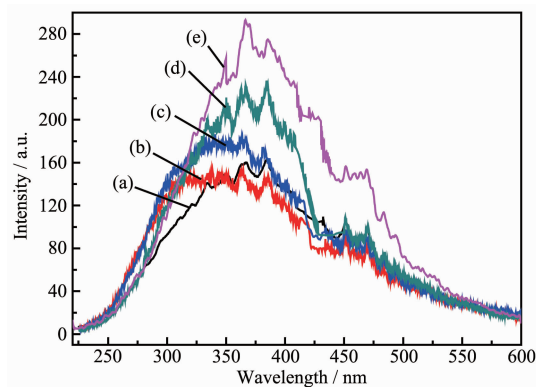
图8 DL- Ti_3C_2 和 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-T$ 的紫外-可见漫反射光谱

Fig.8 UV-Vis diffuse reflection spectra and of DL- Ti_3C_2 and $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-T$

TiO_2 的带隙变窄,与文献报道一致^[11,25-26]。

2.6 样品的荧光光谱分析

荧光光谱主要由半导体中电子与空穴的复合产生,而电子-空穴对的复合率对催化剂的光催化性能有显著的影响。为了研究电子空穴的复合率,对样品进行了荧光光谱分析。图9为DL- Ti_3C_2 和不同温度氧化制备的 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 的荧光光谱。从图中可以看出, $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 的发射峰位置几乎没有改变,但随着氧化温度的升高,发射峰强度逐渐增加。表明 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 的电子-空穴对复合率随着氧化温度的升高逐渐增加。这是因为高导电性的DL- Ti_3C_2 材料能够促进 TiO_2 光生电子空穴的分离,但随着氧化温度的升高, $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料中 TiO_2 的相对



(a) DL- Ti_3C_2 , (b) $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-120$, (c) $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-140$, (d) $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-160$ and (e) $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-180$

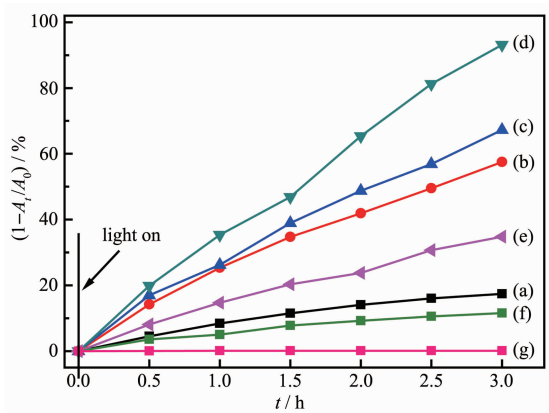
图9 DL- Ti_3C_2 和 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-T$ 的荧光光谱

Fig.9 PL spectra of DL- Ti_3C_2 and $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2-T$

含量增加而 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 的相对含量逐渐降低, 会使得材料的导电率下降, 光生电子和空穴的复合率升高。

2.7 光催化结果分析

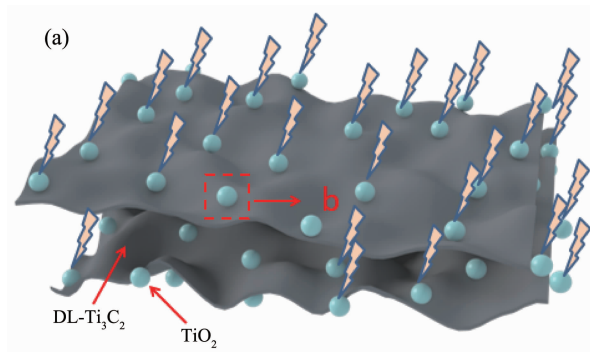
图 10 为 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ -T、P25 以及不加催化剂时对罗丹明 B 溶液的脱除率曲线。由图可知, 在不加催化剂时, 光照下罗丹明 B 溶液基本没有降解。 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 在低温下经过溶剂热氧化处理之后, 光催化性能得到了明显提高。随着氧化温度的升高, $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 的光催化性能增强, 当氧化温度为 160 $^{\circ}\text{C}$ 时, 光催化活性达到最高, 对罗丹明 B 溶液的降解率达到了 93.1%。 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ -160 降解罗丹明 B 溶液的 UV-Vis 光谱如图 11 所示, 随着光照时间的延长, 罗丹明 B 溶液的吸收光谱强度逐渐下降, 表明罗丹明 B 在可见光下发生了降解反应, 其浓度逐渐降低。并且罗丹明 B 在降解过程中的最大吸收峰波长



(a) $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$, (b) $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ -120, (c) $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ -140, (d) $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ -160, (e) $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ -180, (f) P25 and (g) no catalyst

图 10 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ -T、P25 和不加催化剂时对罗丹明 B 溶液的脱除率曲线

Fig.10 Photodegradation rate for rhodamine B on $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$, $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ -T, P25 and no catalyst



并未发生改变, 始终在 554 nm 左右, 表明罗丹明 B 在降解过程中完全矿化, 没有生成中间产物。且图 10 表明, $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ -160 的光催化性能明显优于 P25。这是因为随着氧化温度的升高, 形成的 TiO_2 量增加, 光照下产生的电子-空穴对数量增加; 而 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 具有优良的电子导电性和较大的比表面积, 使得光生电子更容易被转移, 抑制了光生电子与空穴的复合, 从而提高了复合材料的光催化性能。

$\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料光催化降解罗丹明 B 溶

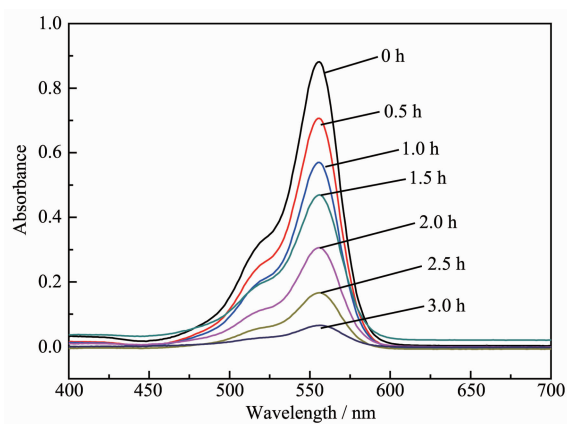


图 11 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ -160 降解罗丹明 B 溶液的 UV-Vis 光谱

Fig.11 UV-Vis spectra of rhodamine B solution degraded by $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ -160

液的机理示意图如图 12 所示。 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 在光照后, TiO_2 的价带电子受激发跃迁到导带, 产生光生电子-空穴对, 而 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 的高导电性使得 TiO_2 导带上的光生电子快速传输至 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 的表面, 促进了光生电子和空穴的分离。之后, 光生电子与催化剂表面吸附的氧作用形成超氧负离子($\cdot\text{O}_2^-$), 空穴与催化剂表面的羟基和水分子作用形成羟基自由基($\cdot\text{OH}$), $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 因其强氧化性能够有效降解罗丹明 B 分

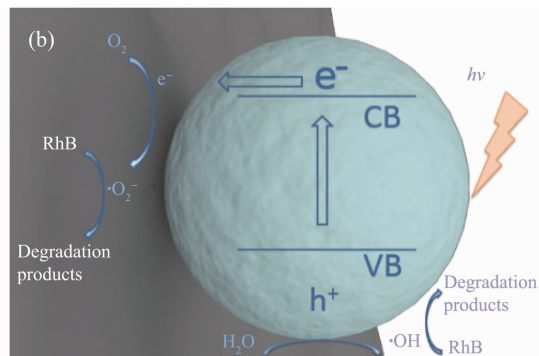


图 12 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料光催化降解罗丹明 B 溶液机理示意图

Fig.12 Mechanism diagram of photocatalytic degradation for rhodamine B solution by $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ composite

子。但是随着温度进一步升高, $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的光催化性能开始下降。这是因为高温下生成 TiO_2 含量的增加虽然有利于光生电子和空穴的生成, 但是 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 的氧化程度过深使其电子电导性降低, 光生电子与空穴的复合率升高, 导致 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料光催化性能反而降低。所以, $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 和 TiO_2 的协同作用对于提高光催化活性至关重要。因此, 提高 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料光催化性能的关键是通过控制氧化温度来调节 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料中 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 和 TiO_2 的相对含量。

3 结 论

采用溶剂热法控制氧化 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 制备了 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 复合光催化剂, 并以罗丹明 B 溶液为目标污染物, 在可见光条件下测试 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的光催化活性。结果表明, 在溶剂热反应过程中, $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 逐渐氧化形成 TiO_2 纳米颗粒。随着溶剂热反应温度的升高, 生成的 TiO_2 纳米颗粒增加。 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 复合光催化剂对可见光响应且光催化性能明显优于 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$, 当氧化温度为 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ -160 对于罗丹明 B 溶液的光催化降解率达到最高, 约为 93.1%。这主要是因为, 在 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料中, 作为光催化剂主体的 TiO_2 在光照下产生光生电子和空穴, 而 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 由于其良好的导电性、高的比表面积和丰富的表面含氧基团, 促进了污染物在复合材料表面的吸附, 加速了 TiO_2 导带所生成的光生电子的转移, 提高了光生电子-空穴的分离效率。此外, $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 原位氧化生成 TiO_2 的同时, 形成 C-O-Ti 键, 使 TiO_2 的带隙变窄, 有利于提高 TiO_2 对可见光的吸收和利用。因此, 可以通过控制氧化温度来调节 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{DL-TiO}_2$ 复合材料中 $\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 和 TiO_2 的相对含量, 使二者协同作用以提高 $\text{TiO}_2/\text{DL-Ti}_3\text{C}_2$ 复合光催化剂的性能。

参考文献:

- [1] Zhang J L, Wu Y M, Xing M Y, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2010**,**3**(6):715-726
- [2] Ouyang J L, Chang M L, Li X J, et al. *J. Mater. Sci.*, **2012**, **47**(9):4187-4193
- [3] Waldner G, Pourmodjib M, Bauer R, et al. *Chemosphere*, **2003**,**50**(8):989-998
- [4] Daghrir R, Drogui P, Robert D. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2012**,**238**:41-52
- [5] Daghrir R, Drogui P, Robert D. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, **52**(10):3581-3599
- [6] Ren W J, Ai Z H, Jia F L, et al. *Appl. Catal. B*, **2007**,**69**(3): 138-144
- [7] Suwanchawalit C, Wongnawa S, Sriprang P, et al. *Ceram. Int.*, **2012**,**38**(6):5201-5207
- [8] Kitano S, Murakami N, Ohno T, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2013**,**117**(21):11008-11016
- [9] Fang J, Wang F, Qian K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112** (46):18150-18156
- [10] Palanisamy B, Babu C M, Sundaravel B, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2013**,**252-253**:233-242
- [11] Fan W Q, Lai Q H, Zhang Q H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**(21):10694-10701
- [12] LONG Mei(龙梅), CONG Ye(丛野), LI Xuan-Ke(李轩科), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2013**,**29**(29): 1344-1350
- [13] Berdiyrov G R, Mahmoud K A. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**,**416**: 725-730
- [14] Zhang T, Pan L M, Tang H, et al. *J. Alloys Compd.*, **2016**,**695**: 818-826
- [15] Mashtalir O, Naguib M, Mochalin V N, et al. *Nat. Commun.*, **2013**,**4**(1):1716
- [16] Lv G X, Wang J, Shi Z Q, et al. *Mater. Lett.*, **2018**,**219**:45-50
- [17] Sun Y L, Jin D, Sun Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2018**,**6** (19):9124-9131
- [18] Peng C, Yang X F, Li Y H, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(9):6051-6060
- [19] Zhang C F, Kim S J, Ghidui M, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2016**,**26**(23):4143-4151
- [20] Lotfi R, Naguib M, Yilmaz D E, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2018**,**6**(26):12733-12743
- [21] Naguib M, Mashtalir O, Lukatskaya M R, et al. *Chem. Commun.*, **2014**,**50**(56):7420-7423
- [22] Liu Y, Wang W, Ying Y L, et al. *Dalton Trans.*, **2015**,**44**(16): 7123-7126
- [23] Mashtalir O, Naguib M, Dyatkin B, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2013**,**139**(1):147-152
- [24] Yuan W Y, Cheng L F, Zhang Y N, et al. *Adv. Mater. Interfaces*, **2017**,**4**(20):1700577-1700587
- [25] Xiang Q J, Yu J G. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**,**4**(5):753-759
- [26] Zhang Y H, Tang Z R, Fu X Z, et al. *ACS Nano*, **2011**,**5**(9): 7426-7435