

功能材料

Ag₃PO₄ 修饰 AgBr 纳米线/Ti₃C₂ 双异质 结光催化剂降解罗丹明 B

曾武军¹, 曾斌^{1*}, 彭巧², 宁旭涛², 张明^{3*}

(1. 湖南文理学院 机械工程学院, 湖南 常德 415000; 2. 湖南人文科技学院 材料与环境工程学院, 湖南 娄底 417000; 3. 湖南大学重庆研究院, 重庆 401120)

摘要: 以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为模板和溴源, 通过添加 Ti₃C₂ MXene, 使用共沉淀法制备了 Ag₃PO₄ 修饰 AgBr 纳米线/Ti₃C₂ 双异质结光催化剂 (Ag₃PO₄-AgBr NW/Ti₃C₂), 采用 SEM、TEM、XRD、XPS、紫外-可见漫反射光谱、荧光光谱对 Ag₃PO₄-AgBr NW/Ti₃C₂ 进行了表征。以罗丹明 B (RhB) 为目标降解物, 考察了质量分数 1% 的 Ti₃C₂ 水分散液添加量对 Ag₃PO₄-AgBr NW/Ti₃C₂ 光催化降解 RhB 的影响。结果表明, 层状 Ti₃C₂ 分布在 AgBr 纳米线周围, Ag₃PO₄ 纳米粒子修饰在两者之上, 3 种化合物之间形成 Z 型和肖特基双异质结; 质量分数 1% 的 Ti₃C₂ 分散液添加量为 0.5 g 制备的 Ag₃PO₄-AgBr NW/Ti₃C₂-5 具有最佳的光催化降解 RhB 性能, 30 mg 该光催化剂对 30 mL 质量浓度为 10 mg/L RhB 溶液的降解率为 94.4%; 超氧自由基和羟基自由基是 Ag₃PO₄-AgBr NW/Ti₃C₂ 光催化降解 RhB 过程中起主要作用的活性物种; AgBr、Ag₃PO₄、Ti₃C₂ 三者之间形成的 Z 型和肖特基双异质结增强了光生电子-空穴对 (e⁻-h⁺) 的分离效率, 提升了 Ag₃PO₄-AgBr NW/Ti₃C₂ 光催化性能。
关键词: 双异质结; 光催化剂; Ti₃C₂; 纳米线; 罗丹明 B; 功能材料

中图分类号: X703; O643.36; O644.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 11-2397-08

Ag₃PO₄-decorated AgBr nanowires/Ti₃C₂ double heterostructure photocatalyst for degradation of Rhodamine B

ZENG Wujun¹, ZENG Bin^{1*}, PENG Qiao², NING Xutao², ZHANG Ming^{3*}

(1. College of Mechanical Engineering, Hunan University of Arts and Science, Changde 415000, Hunan, China; 2. School of Materials and Environmental Engineering, Hunan University of Humanities, Science and Technology, Loudi 417000, Hunan, China; 3. Research Institute of Hunan University in Chongqing, Chongqing 401120, China)

Abstract: Ag₃PO₄-decorated AgBr nanowires/Ti₃C₂ double heterostructure photocatalyst (Ag₃PO₄-AgBr NW/Ti₃C₂) were synthesized from co-precipitation of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and Ti₃C₂ MXene, and characterized by SEM, TEM, XRD, XPS, UV-Vis diffuse reflectance and fluorescence spectra. The effect of addition amount of Ti₃C₂ aqueous dispersion with 1% mass fraction on the Ag₃PO₄-AgBr NW/Ti₃C₂ photocatalytic performance for Rhodamine B (RhB) degradation was investigated. The results showed that layered Ti₃C₂ was dispersed around AgBr nanowires and Ag₃PO₄ nanoparticles decorated them, thus forming double heterostructure of Z-scheme and Schottky. Ag₃PO₄-AgBr NW/Ti₃C₂-5 prepared by adding 0.5 g Ti₃C₂ dispersion with 1% mass fraction exhibited the best photocatalytic performance for RhB degradation. The RhB (30 mL, mass concentration of 10 mg/L) degradation rate reached 94.4% when photocatalyzed by 30 mg Ag₃PO₄-AgBr NW/Ti₃C₂-5. Superoxide free radicals and hydroxyl free radicals were the main active species in the photocatalytic degradation of RhB by Ag₃PO₄-AgBr NW/Ti₃C₂. The Z-type and Schottky double heterojunction formed among AgBr, Ag₃PO₄ and Ti₃C₂ improved the separation efficiency of photogenerated electron-hole pairs (e⁻-h⁺) and enhanced the photocatalytic performance of Ag₃PO₄-AgBr NW/Ti₃C₂.

收稿日期: 2023-10-09; 定用日期: 2023-12-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230847

基金项目: 重庆市自然科学基金项目 (cstc2021jcyj-msxmX0459)

作者简介: 曾武军 (1985—), 男, 讲师, E-mail: 282985408@qq.com. 联系人: 曾斌 (1978—), 男, 教授, E-mail: 21467855@qq.com; 张明 (1985—), 男, 教授, E-mail: zhangming@hnu.edu.cn.

Key words: double heterostructure; photocatalysts; Ti_3C_2 MXene; nanowires; Rhodamine B; functional materials

随着现代工业的高速发展, 环境污染, 尤其是水污染已成为很严峻的问题^[1], 半导体光催化技术是利用可再生能源治理水污染的有效方法^[2-3]。 AgBr 能带间隙窄、太阳光利用率高, 是一种很有前途的可见光催化剂^[4]。近年来, 不同形貌的 AgBr , 包括纳米花^[5]、纳米片^[6]和纳米棒^[7] AgBr 受到了广泛的关注。纳米线 (NWs) 结构具有独特的光敏、电学和电子传输特性, 非常适合于光催化领域的应用^[8]。然而, 单一的 AgBr 纳米线 (AgBr NW) 形成的光致载流子容易发生快速复合, 导致 AgBr 的量子效率低和光腐蚀严重^[9]等系列问题。

YANG 等^[10]认为, 构建异质结是克服上述问题的有效方法。 Z 型异质结具有光谱响应宽、氧化还原能力强、电荷分离效率和稳定性高等特性, 已引起人们的广泛关注。在该体系中, 半导体 I 的导带 (CB) 中的电子 (e^-) 可以与半导体 II 的价带 (VB) 中的空穴 (h^+) 结合, 从而实现光生载流子的高效分离^[11]。 Ag_3PO_4 作为一种光敏材料, 与 AgBr 之间合适的能带位置易于形成 Z 型异质结^[12]。

Ti_3C_2 MXene 作为一种新型的二维材料, 具有大比表面积、高导电性等优点, 常与其他半导体结合用以提高其光催化性能, 这主要是因为黑色 Ti_3C_2 MXene 在 400~700 nm 范围内表现出强烈的可见光吸收能力, 而且 Ti_3C_2 MXene 与半导体易形成肖特基势垒 (Schottky Barrier), 阻止电荷从 Ti_3C_2 MXene 回流到半导体^[13-14]。WANG 等^[15]通过离子交换法制备了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{AgBr}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 三元复合物, 其显示出优异的光催化性能, 但对 Ag_3PO_4 与 AgBr 的形貌并未进行有效控制。

基于以上分析, 本文拟以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为模板和溴源, 通过添加 Ti_3C_2 MXene, 采用共沉淀法来制备 Ag_3PO_4 修饰 AgBr 纳米线/ Ti_3C_2 双异质结光催化剂 ($\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-AgBr NW}/\text{Ti}_3\text{C}_2$)。其中, CTAB 以棒状胶束形式结合 Ag^+ 形成 AgBr NW, 并在表面生长 Ag_3PO_4 。通过模拟太阳光降解罗明丹 B (RhB), 考察其光催化活性, 并探讨其光催化机理, 以期设计具有优异光催化性能的 AgBr 类光催化剂结构提供一种新的技术路径。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

CTAB、 AgNO_3 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、AR, 国药集团化学试剂有限公司; 异丙醇 (IPA)、乙二胺四乙

酸二钠 (EDTA-2Na)、对苯醌 (p -BQ), AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; Ti_3C_2 MXene, 新烯科技有限公司。

S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM)、F-7000 型荧光分光光度计, 日本 Hitachi 公司; FEI Tecnai F20 型高分辨场发射透射电子显微镜 (TEM), 美国 FEI 公司; SmartLab SE 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; SK-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; UV-2550 型紫外-可见分光光度计, 日本 Shimadzu 公司。

1.2 制备方法

磁力搅拌下, 将 0.9 g CTAB 溶解于 70 mL 去离子水中, 再依次加入一定质量的质量分数为 1% 的 Ti_3C_2 水分散液、10.0 g 质量分数 12.2% AgNO_3 水溶液; 随后, 将 18 mL Na_2HPO_4 水溶液 (0.2 mol/L) 缓慢滴入上述溶液, 搅拌 2 h, 过滤得到的沉淀, 用蒸馏水洗涤 5 次, 75 °C 下干燥 12 h, 得到 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-AgBr NW}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 。将添加 0、0.3、0.5、0.8 g 质量分数为 1% 的 Ti_3C_2 水分散液制备的样品分别记为 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-AgBr NW}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-0}$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-AgBr NW}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-3}$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-AgBr NW}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-5}$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-AgBr NW}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-8}$ 。

按照 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-AgBr NW}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 的制备条件, 在不添加 CTAB 和 Ti_3C_2 条件下制得的样品记为 Ag_3PO_4 ; 在不添加 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 Ti_3C_2 条件下制得的样品记为 AgBr NW 。

1.3 结构表征

SEM 测试: 电压 15 kV, 喷金后测试。TEM 测试: 工作电压 200 kV。XRD 测试: Cu K_α 射线, 管电压 30 kV, 扫描速率 5 (°)/min, 扫描范围为 $2\theta=5^\circ\sim 85^\circ$ 。紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 测试: 波长范围 200~800 nm。荧光光谱 (PL) 测试: 以氙灯为激发光源, 激发波长为 370 nm, 扫描范围为 400~700 nm。XPS 测试: Al K_α X 射线源 (1486.6 eV), 样品在真空下进行测试。

1.4 光催化性能测试

将 30 mg 光催化剂分散到 30 mL 质量浓度为 10 mg/L 的 RhB 溶液中, 在黑暗中搅拌 30 min, 用 300 W 氙灯照射 60 min。每隔 15 min 抽取 4 mL 液体, 用 0.22 μm 针式过滤器过滤, 再用紫外-可见分光光度计在 554 nm 处测定 RhB 溶液的吸光度。然后, 根据测定的 RhB 质量浓度 (x)-吸光度 (y) 标准曲线拟合方程 $y=0.1720x+0.0924$ ($R^2=0.9914$), 计算测定溶液吸光度对应的 RhB 的质量浓度, 然后

采用式 (1) 计算 RhB 降解率:

$$\eta/\%=(1-\rho_t/\rho_0)\times 100 \quad (1)$$

式中: η 为 RhB 的降解率, %; ρ_0 和 ρ_t 分别为 RhB 溶液的初始和取样 t 时刻的质量浓度, mg/L。

1.5 自由基及 e^- 、 h^+ 捕获实验

选取最佳光催化降解 RhB 性能的 Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 , 在上述光催化体系中, 加入 AgNO_3 、EDTA-2Na、 p -BQ、IPA (均为 0.1 mmol/L), 分别对 e^- 、 h^+ 、超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$)、羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 进行捕获, 考察 Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 对 RhB 产生降解作用的主要活性物种。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构表征

图 1 为 Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -5 的 SEM 图、TEM 图、HRTEM 图和 EDS Mapping 图。

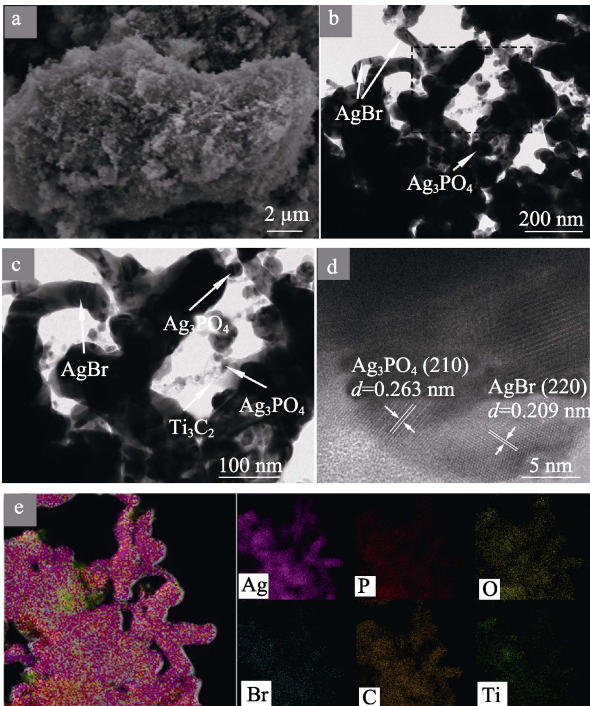


图 1 Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -5 的 SEM 图 (a)、TEM 图 (b、c)、HRTEM 图 (d) 和 EDS Mapping 图 (e)
Fig. 1 SEM image (a), TEM images (b, c), HRTEM image (d), EDS spectra (e) of Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -5

从图 1a 可以看出, 大量的 Ag_3PO_4 和 AgBr NW 密集地分布在 Ti_3C_2 表面; 从图 1b、c 可以看出, 复合物中分布大量的 AgBr NW, 直径约 20 nm (如图中箭头所示), 并有少量球形 Ag_3PO_4 纳米颗粒的存在 (图 1b), 层状的 Ti_3C_2 分布在 AgBr NW 周围, Ag_3PO_4 纳米颗粒铆接在 AgBr NW 上和层状 Ti_3C_2 表面 (图 1c), 因此 Ag_3PO_4 、AgBr NW、 Ti_3C_2 之间形成了紧密接触。由图 1d 可知, 0.263、0.209 nm 的面间距分别对应于 Ag_3PO_4 的 (210) 晶面、AgBr 的

(220) 晶面。图 1e 证实了 Ag、P、O、Br、Ti 和 C 元素的存在, 表明成功制备了 Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 三元复合材料。

图 2 为 Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -5、 Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -0、AgBr NW 和 Ag_3PO_4 的 XRD 谱图。

从图 2 可以看出, AgBr NW 的 XRD 谱图中存在 $2\theta=26.7^\circ$ 、 30.9° 、 44.3° 、 55.0° 、 64.5° 、 73.2° 6 个衍射峰, 分别对应 AgBr 的 (111)、(200)、(220)、(222)、(400)、(420) 晶面 (JCPDS No. 79-0149) [16]; Ag_3PO_4 的 XRD 谱图中存在 $2\theta=20.9^\circ$ 、 29.7° 、 33.3° 、 36.6° 、 47.8° 、 52.7° 、 55.0° 、 57.3° 、 61.6° 、 71.9° 10 个衍射峰, 分别对应 Ag_3PO_4 的 (110)、(200)、(210)、(220)、(310)、(222)、(320)、(321)、(400)、(421) 晶面 (JCPDS No. 84-0510) [17]; Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -0 的 XRD 谱图中同时存在 Ag_3PO_4 和 AgBr 的特征衍射峰, 表明为 Ag_3PO_4 和 AgBr 的复合材料; Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -5 的衍射峰与 Ag_3PO_4 /AgBr NW-0 的衍射峰相似, 但是并没有看到 Ti_3C_2 衍射峰, 这主要是因为 Ti_3C_2 在三元复合材料中的含量较低 [18]。

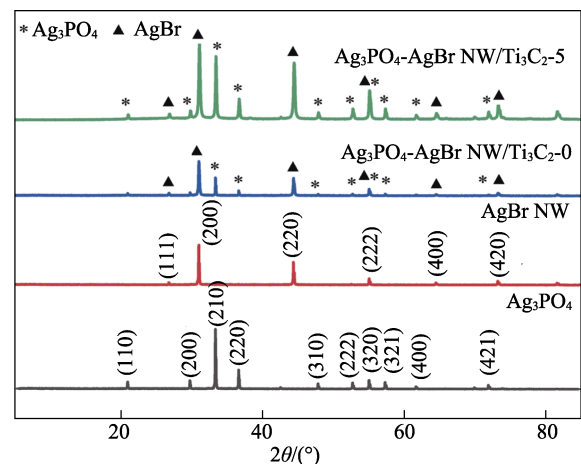


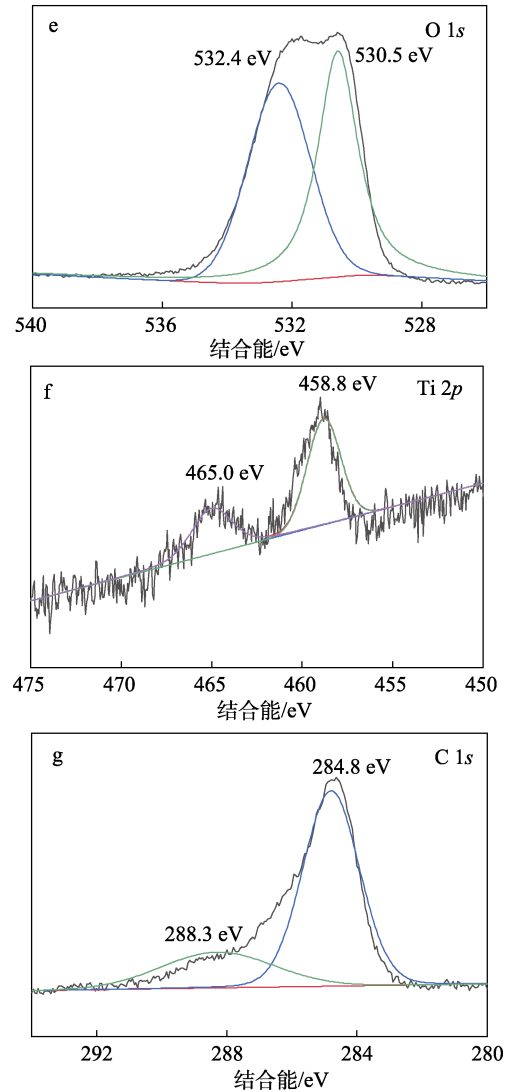
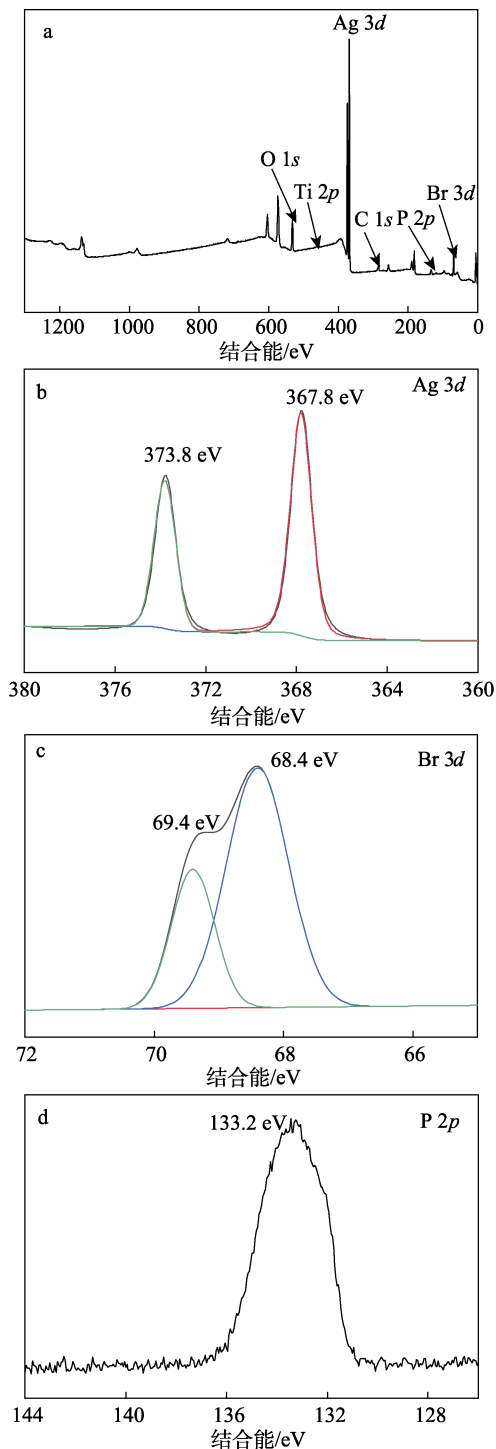
图 2 样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of samples

图 3 为 Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 / Ti_3C_2 -5 的 XPS 谱图。

从图 3 可以看出, Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -5 中存在 Ag、Br、P、O、Ti 和 C 元素 (图 3a), 经计算, Ag、Br、P、O、Ti 和 C 的物质的量比为 26.07 : 13.86 : 8.30 : 36.08 : 1.04 : 14.65。Ag 3d 的高分辨 XPS 谱图 (图 3b) 中, 373.8、367.8 eV 处的两个峰分别来自于 Ag 3d_{5/2}、Ag 3d_{3/2} 的电子结合能, 表明 Ag 以 +1 价的形式稳定地存在于三元复合物 Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -5 中 [19]; Br 3d 的高分辨 XPS 谱图 (图 3c) 中, 在 68.4、69.4 eV 两个峰分别来自于 Br 3d_{5/2}、Br 3d_{3/2} 的电子结合能 [20]; P 2p 的高分辨率 XPS 谱图 (图 3d) 中, 133.2 eV 处的峰来自于 PO_4^{3-} 中 P 2p 的电子结合能 [20]; O 1s 的高分辨 XPS

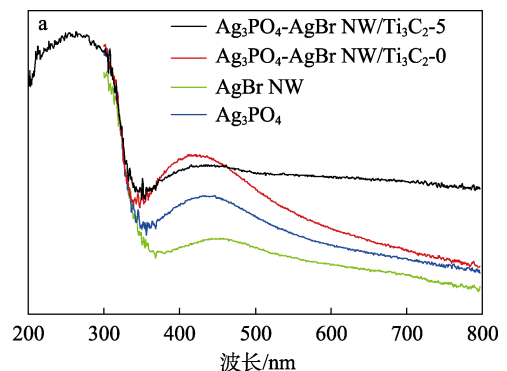
谱图 (图 3e) 中, 532.4 和 530.5 eV 的峰来自于 Ti—C—OH 和 Ti—O 键的出现表明 Ti_3C_2 与 Ag_3PO_4 形成了紧密的连接^[21]; Ti 2*p* 的高分辨 XPS 谱图 (图 3f) 出现两组峰, 分别位于 458.8 和 465.0 eV 处, 对应于 Ti—O 键, 表明 Ti_3C_2 已经部分氧化^[22]; C 1*s* 的高分辨 XPS 谱图 (图 3g) 出现两组峰, 284.8 eV 处峰来自于 C—C 键, 288.3 eV 处的峰来自于 C—O 键, C—O 键的出现表明 MXene 与 Ag_3PO_4 形成了紧密的连接^[23-24]。XPS 结果表明, Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 / Ti_3C_2 -5 中存在 Ag_3PO_4 、AgBr、 Ti_3C_2 , 进一步证实了 XRD 谱的表征结果。



a—XPS 全谱; b—Ag 3*d* 高分辨 XPS 谱图; c—Br 3*d* 高分辨 XPS 谱图; d—P 2*p* 高分辨 XPS 谱图; e—O 1*s* 高分辨 XPS 谱图; f—Ti 2*p* 高分辨 XPS 谱图; g—C 1*s* 高分辨 XPS 谱图

图 3 Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -5 的 XPS 谱图
Fig. 3 XPS spectra of Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -5

图 4 为 Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -5、 Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -0、AgBr NW 和 Ag_3PO_4 的 UV-Vis DRS 吸收谱图和能量带隙谱图; 图 5 为它们的荧光发射光谱。



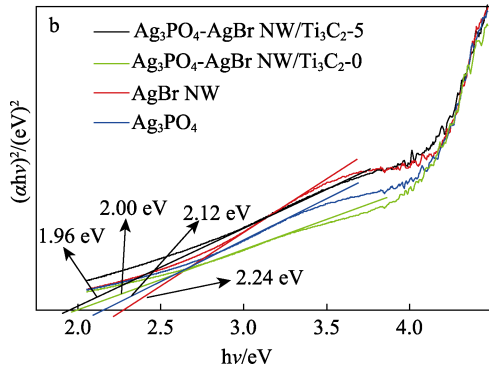


图 4 Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 -5、 Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 -0、 AgBr NW 和 Ag_3PO_4 的 UV-Vis DRS 吸收谱图 (a) 及其能量带隙谱图 (b)

Fig. 4 UV-Vis spectra (a) and band gap energy diagrams (b) of Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 -5, Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 -0, AgBr NW and Ag_3PO_4

从图 4a 可以看出, 相对于其他样品, Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 -5 在 400~800 nm 之间具有更高的可见光吸收。由图 4b 可知, Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 -5、 Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 -0、 AgBr NW、 Ag_3PO_4 的能量带隙 (E_g) 分别为 1.96、2.00、2.24、2.12 eV, Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 -5 能量带隙最窄。上述结果表明, Ti_3C_2 的加入提高了材料对光能量的吸收, 这将有助于光催化反应进程^[25]。

从图 5 可以看出, Ag_3PO_4 和 AgBr NW 表现出明显的发射峰, 表明 e^- - h^+ 复合现象明显; Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 -0 的发射峰强度弱于 Ag_3PO_4 和 AgBr NW, 说明 Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 -0 中 Ag_3PO_4 - AgBr NW 形成的 Z 型异质结促进了表面 e^- - h^+ 的分离^[26]; Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 -5 的发射峰强度是所有样品中最低的, 证明 Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 -5 中 Z 型和肖特基双异质结能有效抑制 e^- - h^+ 对的复合, 加速光致电荷的迁移^[27]。

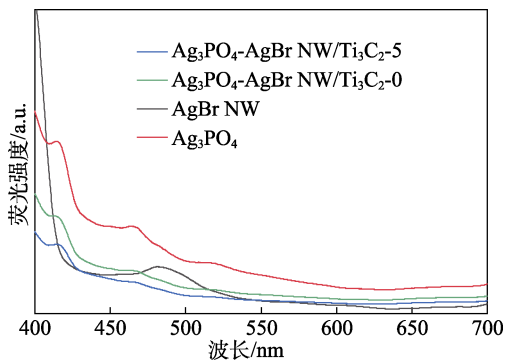


图 5 Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 -5、 Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 -0、 AgBr NW 和 Ag_3PO_4 的荧光发射光谱

Fig. 5 Photoluminescence (PL) spectra of Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 -5, Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 -0, AgBr NW and Ag_3PO_4

2.2 光催化性能分析

图 6a 为 Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 -5、 Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 -0、 AgBr NW、 Ag_3PO_4 和 Ti_3C_2 的光催化降解 RhB 的曲线。

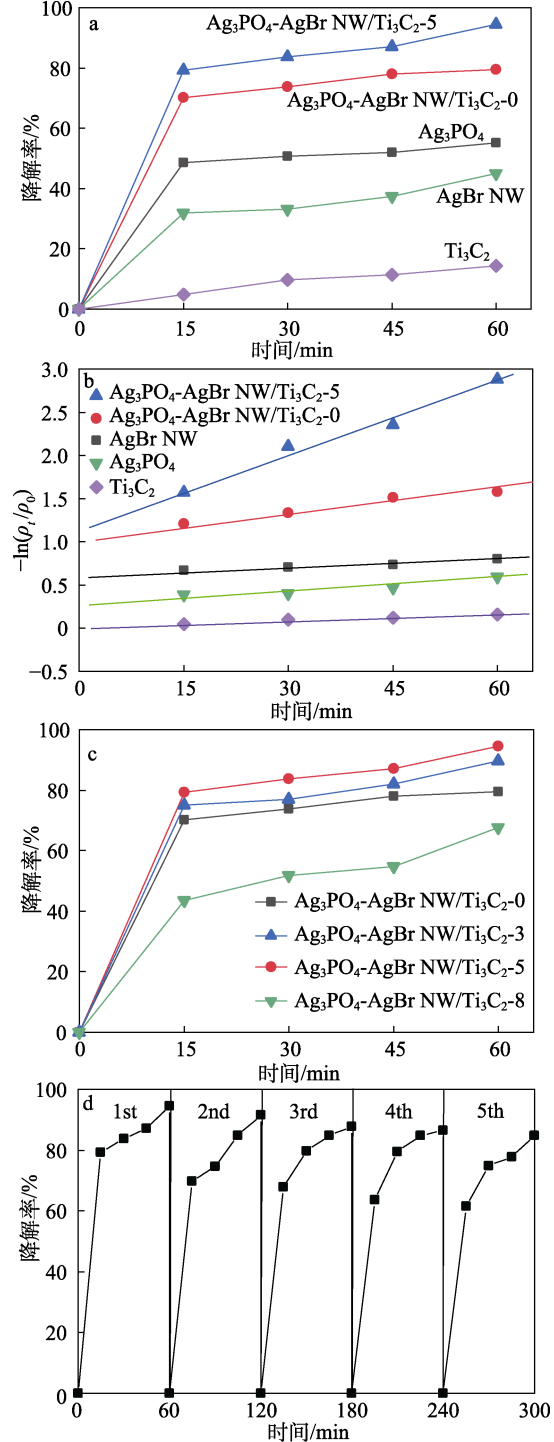


图 6 不同光催化剂对 RhB 的降解率 (a) 和准一级动力学拟合曲线 (b); 不同 Ti_3C_2 添加量的 Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 光催化剂对 RhB 的降解率 (c); Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 -5 循环使用性能 (d)

Fig. 6 Degradation rate of RhB by different photocatalysts (a) and pseudo-first-order kinetic fitting curves (b); Degradation rate of RhB by Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 with different addition amount (c); Cycle performance of Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 -5 (d)

从图 6a 可以看出, Ti_3C_2 、AgBr NW、 Ag_3PO_4 在 60 min 内光催化降解 RhB 的降解率分别为 14.4%、45.0%、55.2%, 表明 Ti_3C_2 的光催化降解 RhB 能力最弱, Ag_3PO_4 和 AgBr NW 具有一定的光催化活性; Ag_3PO_4 /AgBr NW/ Ti_3C_2 -0 光催化降解 RhB 的降解率达到 79.4%, Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 / Ti_3C_2 -5 为 94.4%, 表明 Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 / Ti_3C_2 -5 在测试的材料中光催化降解 RhB 的能力最强。通过与已发表文献中 AgBr 类光催化剂对比 (表 1), 本文制备的 Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 / Ti_3C_2 -5 的光催化性能明显较高, 并且相对于同为 Ag_3PO_4 AgBr/ Ti_3C_2 / Ti_3C_2 的三元光催化剂^[15] (40 min 降解约 80% RhB), 本文中光催化剂降解 80% 的 RhB 仅需 15 min。

图 6b 为 Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -5、 Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -0、AgBr NW、 Ag_3PO_4 和 Ti_3C_2 光催化降解 RhB 的准一级动力学模型拟合曲线。

从图 6b 可以看出, 根据速率常数大小各催化剂的排序为: Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -5 (0.0280 min^{-1}) > Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -0 (0.0086 min^{-1}) > Ag_3PO_4 (0.0047 min^{-1}) > AgBr NW (0.0029 min^{-1}) > Ti_3C_2 (0.0023 min^{-1})。

图 6c 为 4 种不同 Ti_3C_2 添加量的光催化剂降解

RhB 的曲线。

从图 6c 可以看出, 根据 60 min 时, RhB 的降解率大小 4 种光催化剂的排序为: Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -5 (94.4%) > Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -3 (89.7%) > Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -0 (79.4%) > Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -8 (67.7%)。结果表明, 适量 Ti_3C_2 的添加(0.3、0.5 g), 可以提升 Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 光催化降解 RhB 的效率, 这是因为, Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 内部形成了 Z 型和肖特基双异质; 而随着 Ti_3C_2 添加量的进一步增加 (0.8 g), Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 光催化降解 RhB 的效率开始降低, 这可能因为, 过多的 Ti_3C_2 影响了 Ag_3PO_4 /AgBr NW 对光的吸收, 进而导致光催化活性的降低。

图 6d 为 Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -5 光催化降解 RhB 循环使用效果。

从图 6d 可以看出, Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -5 循环使用 5 次后, 60 min 光催化降解 RhB 的降解率有一定的降低, 但仍然保持在 84.8% 以上, 相比首次 RhB 的降解率 (94.4%) 下降 9.6%, 表明 Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -5 光催化剂稳定性较好。

图 7 为自由基以及 e^- 、 h^+ 捕获剂捕获实验结果。

表 1 不同 AgBr 催化剂的光催化性能
Table 1 Photocatalytic performances of different AgBr photocatalysts

光催化剂		光源	污染物			降解结果		参考文献
名称	加入量/mg		名称	体积/mL	质量浓度/(mg/L)	降解率/%	降解时间/min	
AgBr	1.5	可见光	甲基橙 (MO)	1.5	10	70.3	60	[28]
Ag_3PO_4 /AgBr/ Ti_3C_2	100	可见光	RhB	100	10	94.72	60	[15]
$DyVO_4$ /AgBr	30	钨灯	亚甲基蓝	30	10	79.8	90	[29]
AgBr-聚氨酯/负离子粉体	50	可见光	MO	50	10	60.11	75	[30]
Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -5	30	模拟太阳光	RhB	30	10	94.4	60	本文

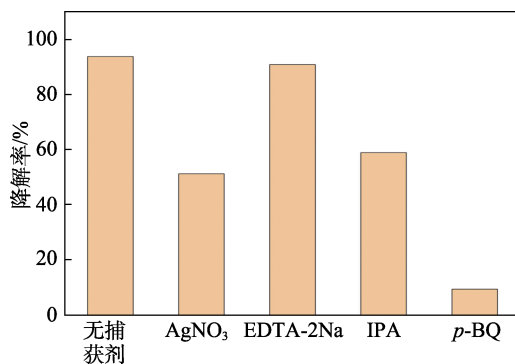


图 7 活性物种捕获剂对 RhB 降解率的影响

Fig. 7 Effect of active capture agents on degradation rate of RhB

从图 7 可以看出, 随着 e^- 捕获剂 $AgNO_3$ 的加入, Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -5 光降解 RhB 的效率明显降

低, 表明 $AgNO_3$ 有效地捕捉到了光生电子, 证明了由于 Z 型和肖特基双异质结的形成, 催化剂表面发生了有效的光生 e^- - h^+ 对分离; $\bullet O_2$ 捕获剂 *p*-BQ 的加入严重抑制了 Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -5 光降解 RhB 的降解效率; $\bullet OH$ 捕获剂 IPA 也能在一定程度上降低了 RhB 的降解率; 而 h^+ 捕获剂 EDTA-2Na 对 RhB 降解率的影响可以忽略。结果说明, $\bullet O_2$ 是 Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 -5 光降解 RhB 反应的主要活性物种, $\bullet OH$ 也在很大程度上参与了此光催化反应, 而 h^+ 在光催化反应过程中作用不明显^[31]。

2.3 光催化机理推测

通过以上分析, 推测 Ag_3PO_4 -AgBr NW/ Ti_3C_2 光催化机理如图 8 所示。

模拟太阳光照激发 Ag_3PO_4 和 AgBr NW 生成

e^-h^+ 对。由于 AgBr NW 与 Ag_3PO_4 之间形成 Z 型异质结, Ag_3PO_4 的导带 (CB) 中的光电子立即转移到 AgBr 的价带 (VB), 加速了 e^-h^+ 对的分离^[32], 而 Ag_3PO_4 留在 VB 中的 h^+ 能与水反应生成 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 的强大活性能直接降解水中的 RhB ^[33]; 另外, 由于 Ti_3C_2 具有类似金属的性质, AgBr 中的光致电子可以很容易地快速迁移到 Ti_3C_2 上, 同时由于 Ti_3C_2 与 AgBr 结合后形成了肖特基异质结, 能阻止 e^- 从 Ti_3C_2 回流到 AgBr ^[34]。转移到 Ti_3C_2 上的 e^- 与溶解氧结合产生 $\cdot\text{O}_2^-$ ^[35], $\cdot\text{O}_2^-$ 直接降解 RhB 。 Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 光催化降解 RhB 的过程如下^[36]:

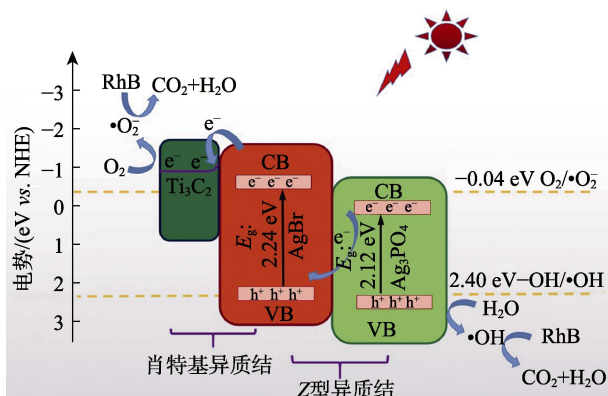
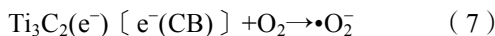
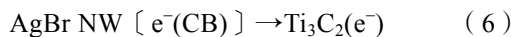
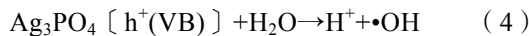
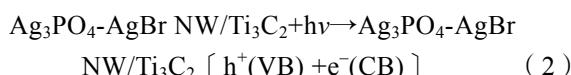


图 8 Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 的光催化机理示意图

Fig. 8 Schematic diagram of photocatalytic reaction mechanism for Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2

3 结论

(1) 以 CTAB 为模板和溴源, 通过添加 Ti_3C_2 MXene, 采用共沉积法成功制备了双异质结光催化剂 Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 。

(2) 质量分数 1% 的 Ti_3C_2 水分散液添加量为 0.5 g 制备的 Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 -5 具有最佳的光催化降解 RhB 性能, 在模拟太阳光照下, 其投加量为 30 mg 时, 对 30 mL 质量浓度为 10 mg/L 的 RhB 溶液的降解率为 94.4%。

(3) $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是 Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 在光催化降解 RhB 过程中起主要作用的活性物种。

(4) Ag_3PO_4 - AgBr NW/ Ti_3C_2 的光催化活性主要源于 AgBr 、 Ag_3PO_4 、 Ti_3C_2 之间形成的 Z 型和肖特

基双异质结, 其在光催化过程中有效促进了光生 e^-h^+ 的分离。

参考文献:

- [1] HOU J H (侯建华), YANG M Y (杨木易), SUN A (孙昂), *et al.* Application of MXenes and their composite materials in the field of environment[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(12): 2422-2431.
- [2] CHENG X M, ZHAO J, SUN W Y. Facet-engineering of materials for photocatalytic application: Status and future prospects[J]. *EnergyChem*, 2022, 4(5): 100084-100104.
- [3] CHEN F, ZHANG Y H, HUANG H W. Layered photocatalytic nanomaterials for environmental applications[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(3): 107523-107538.
- [4] HUANG S H, WANG Y, WAN J Q, *et al.* $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ as electron-hole transfer mediators to enhance AgBr/BiOBr Z heterojunction photocatalytic for the degradation of tetrabromobisphenol A: Mechanism insight[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 319(15): 121913-121928.
- [5] SUN J L, YANG J H, LIANG J X, *et al.* Construction of microspherical flower-like $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ -BGQDs/ AgBr S-scheme heterojunction for photocatalytic elimination of nitrofurazone and Cr(VI)[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 299(15): 121563-121576.
- [6] XU Y H, LI D Z, ZENG Q, *et al.* Type-II 2D AgBr/SiH Van Der Waals heterostructures with tunable band edge positions and enhanced optical absorption coefficients for photocatalytic water splitting[J]. *RSC Advances*, 2023, 13: 27676-27685.
- [7] WANG Y F, YANG H H, YU H, *et al.* Crystallization time-induced microstructural evolution and photoelectrochemical properties of ternary $\text{Ag}@\text{AgBr}/\text{TiO}_2$ nanorod arrays[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 904(25): 163370-163382.
- [8] HAN Q, HAN Z W, WANG Y M, *et al.* Enhanced photocatalytic hydrogen evolution by piezoelectric effects based on MoSe_2/Se -decorated CdS nanowire edge-on heterostructure[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 630(15): 460-472.
- [9] WARSHAGHA M Z A, MUNEE M. Direct Z-scheme $\text{AgBr}/\beta\text{-MnO}_2$ photocatalysts for highly efficient photocatalytic and anticancer activity[J]. *ACS Omega*, 2022, 7: 30171-30183.
- [10] YANG J H, SUN J L, CHEN S, *et al.* S-scheme 1T phase $\text{MoSe}_2/\text{AgBr}$ heterojunction toward antibiotic degradation: Photocatalytic mechanism, degradation pathways, and intermediates toxicity evaluation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 290(1): 120881-120896.
- [11] ZUO H R, WU C Y, DU H Y, *et al.* Construction of Z-scheme $\text{Ag-Br}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CO}_3/\text{CNT}$ heterojunctions with remarkable photocatalytic performance using carbon nanotubes as efficient electronic mediators [J]. *Chemosphere*, 2022, 302: 134927-134941.
- [12] KATSUMATA H, ASHRAFU I M, JAHIDA B I, *et al.* Dual Z-scheme heterojunction $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{AgBr}$ photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(15): 21898-21905.
- [13] SUKIDPNEID S, CHAWENGIJWANICH C, POKHUM C, *et al.* Multi-function adsorbent-photocatalyst MXene- TiO_2 composites for removal of enrofloxacin antibiotic from water[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 124: 414-428.
- [14] ZHANG Q (张倩), WANG Y D (王英迪), GAO F (高峰), *et al.* *In-situ* synthesis and photocatalytic performance of N- $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composite[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(3): 525-532.
- [15] WANG S L, WANG Y, WAN J Q, *et al.* Dual channel carrier transfer based on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ improves carrier utilization of Z-scheme $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{AgBr}$ heterojunction photocatalyst[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 253: 117486-117498.
- [16] XIE Y, ZHOU Y P, GAO C M, *et al.* Construction of AgBr/BiOBr

- S-scheme heterojunction using ion exchange strategy for high-efficiency reduction of CO₂ to CO under visible light[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 303(15): 122288-122298.
- [17] XIAO H J, WANG Y L, LIU C J, *et al.* Liposome-mediated *in situ* formation of Ag₃PO₄/AgBr/Br-CN ternary nanostructures on photoanodes for photoelectrochemical immunoassay[J]. ACS Applied Nano Materials, 2023, 6: 6496-6503.
- [18] LIU X, WANG B F, HENG Q Q, *et al.* Promoted charge separation on 3D interconnected Ti₃C₂/MoS₂/CdS composite for enhanced photocatalytic H₂ production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(13): 8284-8293.
- [19] CUI X, GONG Y H, LIU Y P, *et al.* Synthesis of a Z-scheme ternary photocatalyst (Ta₃N₅/Ag₃PO₄/AgBr) for the enhanced photocatalytic degradation of tetracycline under visible light[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2022, 170: 110962-110973.
- [20] CHEN L W, YANG S J, HUANG Y, *et al.* Degradation of antibiotics in multi-component systems with novel ternary AgBr/Ag₃PO₄@natural hematite heterojunction photocatalyst under simulated solar light[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 371: 566-575.
- [21] QUYEN V T, HA L T 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: 101286-101299.
- [22] LIU M T, LI J Y, BIAN R M, *et al.* ZnO@Ti₃C₂ MXene interfacial Schottky junction for boosting spatial charge separation in photocatalytic degradation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 905: 164025-164034.
- [23] ABBAS K K, AHMED M H A, EMAN H. Synthesis of a novel ZnO/TiO₂-nanorod MXene heterostructured nanophotocatalyst for the removal pharmaceutical ceftriaxone sodium from aqueous solution under simulated sunlight[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(4): 108111-108124.
- [24] LIU C, WANG J B, YANG S, *et al.* Ag₃PO₄ nanocrystals and g-C₃N₄ quantum dots decorated Ag₂WO₄ nanorods: Ternary nanoheterostructures for photocatalytic degradation of organic contaminants in water[J]. RSC Advances, 2019, 9: 8065-8072.
- [25] GOGOI H P, BISOI G, BARMAN P, *et al.* Highly efficient and recyclable quaternary Ag/Ag₃PO₄-BiOBr-C₃N₄ composite fabrication for efficient solar-driven photocatalytic performance for anionic pollutant in an aqueous medium and mechanism insights[J]. Optical Materials, 2023, 138: 113712-113723.
- [26] ZHANG H, TANG G G, WAN X, *et al.* High-efficiency all-solid-state Z-scheme Ag₃PO₄/g-C₃N₄/MoSe₂ photocatalyst with boosted visible-light photocatalytic performance for antibiotic elimination[J]. Applied Surface Science, 2020, 530: 147234-147244.
- [27] REN Y, ZHAN W Q, TANG L L, *et al.* Constructing a ternary H₂SrTa₂O₇/g-C₃N₄/Ag₃PO₄ heterojunction based on cascade electron transfer with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. CrystEngComm, 2020, 22: 6485-6495.
- [28] DUAN Y D, ZHU X W, LUO Q Z, *et al.* Improvement in photocatalytic stability of AgBr under visible light through melt processing[J]. Journal of Catalysis, 2021, 400: 160-165.
- [29] MOHAMMAD H K, ROZITA M, MASOUD S N, *et al.* Schiff-base ligand assisted synthesis of DyVO₄/AgBr nanocomposites, characterization, and investigation of photocatalytic activity over organic dye contaminants[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2023, 16: 105020-105034.
- [30] WANG X H, JIAN J, YUAN Z Q, *et al.* *In situ* loading of polyurethane/negative ion powder composite film with visible-light-responsive Ag₃PO₄@AgBr particles for photocatalytic and antibacterial applications[J]. European Polymer Journal, 2020, 125: 109515-109526.
- [31] ZENG B, NING X T, LI L L. Fabrication and photocatalytic performance of highly active exposed facets ZnO hexagonal cap/Ti₃C₂ MXene composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 963(10): 171309-171317.
- [32] WANG H R, ZOU L, SHAN Y C, *et al.* Ternary GO/Ag₃PO₄/AgBr composite as an efficient visible-light-driven photocatalyst[J]. Materials Research Bulletin, 2018, 97: 189-194.
- [33] YU H B, WANG D Y, ZHAO B, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline under visible light by using a ternary photocatalyst of Ag₃PO₄/AgBr/g-C₃N₄ with dual Z-scheme heterojunction[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 237: 116365-116374.
- [34] WANG K, CHENG M, WANG N, *et al.* Inter-plane 2D/2D ultrathin La₂Ti₂O₇/Ti₃C₂ MXene Schottky heterojunctions toward high-efficiency photocatalytic CO₂ reduction[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2023, 44: 146-159.
- [35] LI B (李兵), WU F L (吴福礼), HUANG Y P (黄有鹏), *et al.* Preparation and photocatalytic properties of flower-like sphere Ti₃C₂/TiO₂ composites[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(2): 261-268.
- [36] ZHU P F, XU J, DUAN M, *et al.* Fabrication of a double Z-type g-C₃N₄/AgBr/Ag₃PO₄ composite with enhanced visible-light photocatalytic activity for organic dye elimination[J]. Optical Materials, 2020, 107: 110076-110089.

(上接第 2379 页)

- [76] SHAO Y W, WANG J Z, SUN K, *et al.* Selective hydrogenation of furfural and its derivative over bimetallic NiFe-based catalysts: Understanding the synergy between Ni sites and Ni-Fe alloy[J]. Renewable Energy, 2021, 170: 1114-1128.
- [77] UPARE P P, KIM Y, OH K R, *et al.* A bimetallic Ru₃Sn₇ nanoalloy on ZnO catalyst for selective conversion of biomass-derived furfural into 1,2-pentanediol[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(51): 17242-17253.
- [78] LI Z Z, LI Q, WANG Y Z, *et al.* Synthesis of high-density aviation biofuels from biomass-derived cyclopentanone[J]. Energy & Fuels, 2021, 35(8): 6691-6699.
- [79] DENG Q, GAO R, LI X, *et al.* Hydrogenative ring-rearrangement of biobased furanic aldehydes to cyclopentanone compounds over Pd/pyrochlore by introducing oxygen vacancies[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(13): 7355-7366.
- [80] DUAN Y, CHENG Y Y, HU Z, *et al.* A comprehensive review on metal catalysts for the production of cyclopentanone derivatives from furfural and HMF[J]. Molecules, 2023, 28(14): 5397.
- [81] LIU Y H, CHEN Z H, WANG X F, *et al.* Highly selective and efficient rearrangement of biomass-derived furfural to cyclopentanone over interface-active Ru/carbon nanotubes catalyst in water[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 5(1): 744-751.
- [82] JIA P, LAN X C, LI X D, *et al.* Highly selective hydrogenation of furfural to cyclopentanone over a NiFe bimetallic catalyst in a methanol/water solution with a solvent effect[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(18): 15221-15229.
- [83] WANG Y, SANG S Y, ZHU W, *et al.* CuNi@C catalysts with high activity derived from metal-organic frameworks precursor for conversion of furfural to cyclopentanone[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 299: 104-111.