第 48 卷第 5 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 5
2020 年 5 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　May，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.2020.05.20190429

溶剂热法原位制备 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 复合材料及其光催化性能

郑会奇[1]，陈　晋[1]，赵　杨[1]，王文东[2]，雷西萍[1]

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院，西安 710055；2. 西安交通大学人居环境与建筑工程学院，西安 710049)

摘　要：以 $Ti_3C_2T_x$ 为基底材料，异丙醇(C_3H_8O)为诱导剂，通过溶剂热法制备 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 复合材料。采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱和紫外可见漫反射光谱对样品物相组成及微观结构进行表征。结果表明：在 $Ti_3C_2T_x$ 层状表面均匀生长出锐钛矿晶型的 TiO_2，所得 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 复合材料光生电子传输性能提高。$TiO_2/Ti_3C_2T_x$-24 h 在 500 W 汞灯(波长为 365 nm)照射下其光催化性能最佳，75 min 可降解甲基橙(MO)95%，比纯 TiO_2 光催化剂降解效率提高了 67.7%。

关键词：碳化钛；二氧化钛；复合材料；溶剂热法；光催化
中图分类号：TB33　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2020)05–0723–07
网络出版时间：2020–03–06



In-situ Solvothermal Synthesis and Photocatalytic Performance of $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ Composites

ZHENG Huiqi[1], *CHEN Jin*[1], *ZHAO Yang*[1], *WANG Wendong*[2], *LEI Xiping*[1]
(1. College of Materials Science and Engineering, Xi′an University of Architecture and Technology, Xi′an 710055, China;
2. School of Human Settlements and Civil Engineering, Xi′an Jiao tong University, Xi′an 710049, China)

Abstract: $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ composites were synthesized by a solvothermal method with $Ti_3C_2T_x$ as substrate and isopropanol (C_3H_8O) as an inducer. The phase composition and microstructure of $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy. The results show that anatase type TiO_2 is uniformly grown on the layered surface of $Ti_3C_2T_x$, thus improving the electron transport performance of $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ composites. The optimum photocatalytic performance of $TiO_2/Ti_3C_2T_x$-24 h can be obtained under the irradiation of 500 W mercury lamp (365 nm UV light), and the degradation efficiency of methyl orange (MO) is 95% for 75 min, which is 67.7% greater than that of pure TiO_2 photocatalyst.

Keywords: titanium carbide; titanium dioxide; composite; solvothermal methods; photocatalysis

光催化降解环境污染物是利用太阳能经过一系列复杂反应处理污染物，达到能降解和矿化有机污染物的目的[1–3]。二维材料可以通过电子空穴对的分离和光催化剂带隙的调节来提高有机物降解能力[4–6]。$Ti_3C_2T_x$ (T=OH, F, O)是目前最具有代表性的 MXene 层状材料，具有优异的光学性能、电化学性能和导电性能[7–9]。$Ti_3C_2T_x$ 结构的修饰和功能化使其在水环境中促进有机污染物降解成为一种有前途的光催化剂[10–13]。Gao 等[14]采用水热法添加不同量 TiO_2 制备出 TiO_2/Ti_3C_2 复合材料，在紫外光照射下，TiO_2/Ti_3C_2 比纯 TiO_2 光催化降解甲基橙速率更高。$Ti_3C_2T_x$ 含有 Ti 与 C 元素，为生长 TiO_2 与碳质材料的复合材料提供了元素，其中碳质材料可以延长电子–空穴对的寿命，调节带隙和吸附反应物[14–16]。通过添加诱导剂促进 TiO_2 纳米颗粒均匀的附着在层状 $Ti_3C_2T_x$ 上，$Ti_3C_2T_x$ 复合材料研究现已取得了很大的进展，但在 $Ti_3C_2T_x$ 表面上原位生长 TiO_2 纳米颗粒，不同时间制备的光催化剂对有机物降解能力仍需进一步研究。

通常采用离子掺杂、贵金属沉积和复合半导体

收稿日期：2019–06–24。　修订日期：2019–07–20。
基金项目：国家自然科学基金(21007050)；陕西省重大科技成果转化引导专项(2016KTCG01-17)；西安建筑科技大学“超级电容器电极材料设计与应用”团队建设资金资助。
第一作者：郑会奇(1993—)，男，硕士研究生。
通信作者：陈　晋(1978—)，男，博士，副教授。

Received date: 2019–06–24.　**Revised date:** 2019–07–20.
First author: ZHENG Huiqi (1993–), male, Master candidate.
E-mail: huiqizh@163.com
Correspondent author: CHEN Jin (1978–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: jinchen@xauat.edu.cn

等方法制备 $Ti_3C_2T_x$ 复合材料[17–19]，将导致 $Ti_3C_2T_x$ 复合材料界面密合程度不佳，不利于光生电荷在界面处的传递。本文采用溶剂热法，优化 TiO_2 纳米颗粒在 $Ti_3C_2T_x$ 层状结构上原位生长，探讨 TiO_2 原位生长时间对 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 复合材料在紫外光下分解 MO 的速率，及光催化剂降解 MO 的机理进行研究。

1 实验

1.1 样品制备

将 Ti_3AlC_2 粉体(自制)和 HF 溶液(40.0%)放入聚四氟乙烯烧杯中磁力搅拌，在 60 ℃对 Ti_3AlC_2 进行刻蚀 20 h。将刻蚀后的粉体倒入离心管，用去离子水反复离心清洗至 pH 值为中性。干燥沉淀物得到层状的 $Ti_3C_2T_x$ 粉体。

将 $Ti_3C_2T_x$ 粉体加入 C_3H_8O 溶液(分析纯)中，磁力搅拌并超声，所得悬浮液转移至反应釜。在 200 ℃分别反应 6，12，24 和 36 h 样品标记如表 1。反应结束后，自然冷却至室温，将所得产物离心洗涤。并在 80 ℃条件下进行真空干燥 12 h，制得一系列 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 复合材料。

表 1 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 复合材料的样品制备参数

Table 1 Preparation parameters of $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ composites

Sample	$m(Ti_3C_2T_x)$/g	Reaction time/h
$TiO_2/Ti_3C_2T_x$-6 h (TT-6 h)	0.5	6
$TiO_2/Ti_3C_2T_x$-12 h (TT-12 h)	0.5	12
$TiO_2/Ti_3C_2T_x$-24 h (TT-24 h)	0.5	24
$TiO_2/Ti_3C_2T_x$-36 h (TT-36 h)	0.5	36

1.2 结构表征及性能测试

$TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 复合材料的物相组成、形貌特征、光电流性能、化合态以及价带位置分别采用 X 射线衍射分析(XRD, Rigaku, Rix 2000 型)、扫描电镜(SEM, FEI, Nova NanoSEM 450 型)、紫外可见漫反射光谱(UV-vis DRS, Agilent, Cary 5000 型)和 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Fisher Scientific, Escalab 250Xi 型)。

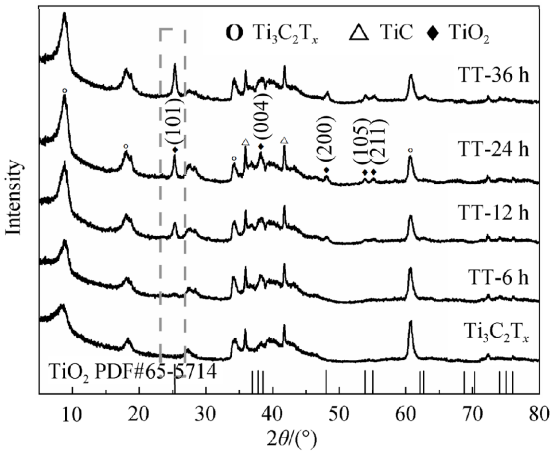
采用光电化学方法研究了 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 复合材料的光生电荷行为。电化学工作站(CHI 660E)使用的光源为泊菲莱公司的 PLS-SXE300 通过开灯和关灯周期照射进行实验。铂片作为对电极，以 Ag/AgCl 为参比电极，将光催化剂粉体沉积在 FTO(氟掺杂氧化锡)表面，放入 0.1 mol/L Na_2SO_4 电解液测试。

采用 U-3010 紫外可见分光光度计(UV-Vis)对 MO 在 500 W 汞灯条件下的降解进行光催化活性评价。将 0.05 g 的 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 复合材料加入 50 mL MO (10 mg/L)溶液中，在暗箱中搅拌 30 min。以 MO 为模拟降解物，研究了 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 的光催化性能。在相同的光照时间间隔内，从 MO 溶液中提取 3 mL 溶液，用紫外可见吸收光谱法测定其光降解程度。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂的表征

2.1.1 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 的物相分析 图 1 为不同时间下制备 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 复合材料的 XRD 谱。$Ti_3C_2T_x$ 和 C_3H_8O 溶液处于高温高压的反应釜中促进 $Ti_3C_2T_x$ 发生氧化反应，有利于 TiO_2 纳米颗粒的生长。原位生长的 TiO_2 在 2θ=25.3° (101)、37.8° (004)、48.0° (200)、53.9° (105)和 55.1° (211)处的特征衍射峰，与标准卡片(锐钛矿相，PDF#65-5714)一致。将 $Ti_3C_2T_x$ 与 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 衍射峰进行比较，可以观察到制备样品中同时存在 $Ti_3C_2T_x$ 与 TiO_2 的特征衍射峰，这说明 TiO_2 已经成功地生长在 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片上，且 TiO_2 特征衍射峰 2θ=25.3° 随着生长时间的延长而增强。

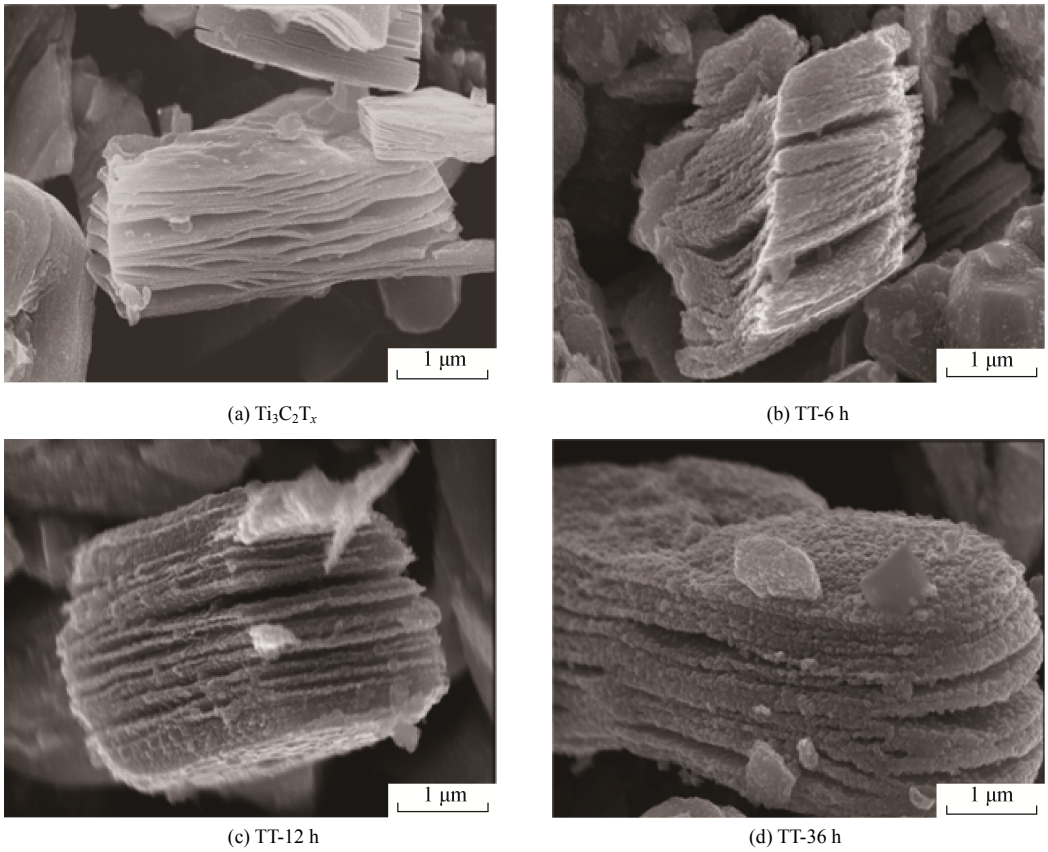


TT——$TiO_2/Ti_3C_2T_x$.

图 1 不同反应时间制备 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ (TT)的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ (TT) prepared for different reaction times

2.1.2 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 的微观结构 $Ti_3C_2T_x$ 具有了“手风琴”状的层状结构(图 2a)。与图 2a 相对比，图 2b 显示 TT-6 h 复合材料有微量的 TiO_2 生长在 $Ti_3C_2T_x$ 表面。图 2c 为 TT-12 h 复合材料呈现出 $Ti_3C_2T_x$ 层状结构和少量的 TiO_2 粒状生长，部分 TiO_2 甚至生长到了 $Ti_3C_2T_x$ 的片层之间，实现 TiO_2 对 $Ti_3C_2T_x$ 的层间结构微调整。图 2d 为制备的 TT-36 h 复合材料具有更多的 TiO_2 颗粒，覆盖在 $Ti_3C_2T_x$ 表面与层间。



(a) $Ti_3C_2T_x$　(b) TT-6 h

(c) TT-12 h　(d) TT-36 h

图 2　$Ti_3C_2T_x$、TT-6 h、TT-12 h 和 TT-36 h 的 SEM 照片

Fig. 2　SEM images of $Ti_3C_2T_x$, TT-6 h, TT-12 h and TT-36 h

图 3 为 TT-24 h 复合材料元素分布。TiO_2 在 $Ti_3C_2T_x$ 层状结构表面紧密结合(图 3a)，元素分布图可以证明 $Ti_3C_2T_x$ 层状结构上均匀生长的 TiO_2 纳米颗粒。Ti、C 和 O 的元素均匀分布在整个制备的复合材料中(图 3b~图 3d)，氧元素来源于连接表面的—OH 基团利于生长 TiO_2[18]。

2.1.3　$TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 的光吸收性能　图 4a 为不同反应时间所得 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 的紫外可见漫反射光谱。随着时间的增加，24 h 和 36 h 的 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 光催化剂的吸收强度有所提高。由于 TiO_2 在 $Ti_3C_2T_x$ 层面上以 Ti—O—C 键进行原位生长，$Ti_3C_2T_x$ 中 C(2*p*)与 TiO_2 中 O(2*p*)发生轨道复合，价带边缘上升，从而减小禁带宽度[19]。对比于 TiO_2 纳米颗粒，TT-24 h 和 TT-36 h 光催化剂在 400 nm 处以后吸收峰发生增强，表明 TiO_2 纳米颗粒在 $Ti_3C_2T_x$ 基底材料上原位生长，有利于拓宽复合材料的光吸收范围。

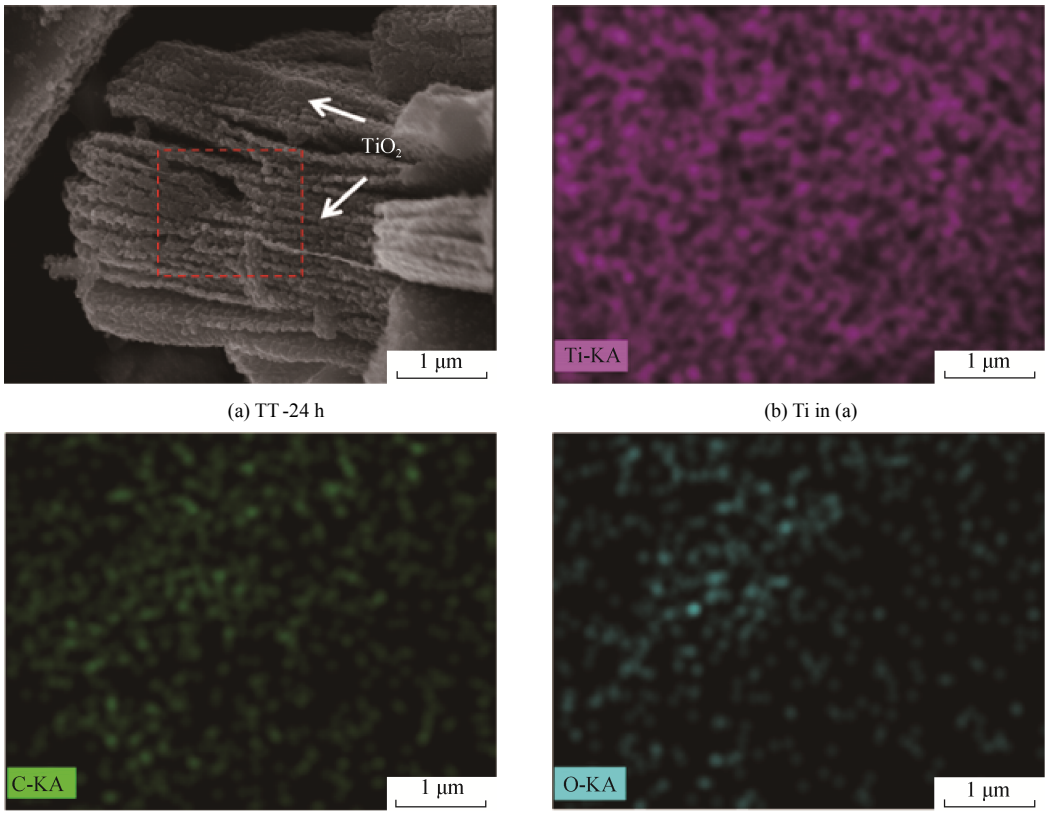
如图 4b 所示由 Tauc plot 公式计算可知 TT-24 h 和 TT-36 h 的禁带宽度分别为 2.31 和 2.59 eV，所以 TT-24 h 在可见光范围内表现出较强的光响应能力，具有更好的光吸收和响应特性。运用式(1)和式(2)来计算光催化剂的价带 E_{VB} 和导带 E_{CB}[20–21]：

$$E_{VB}=X-E^e+0.5E_g \quad (1)$$

$$E_{CB}=E_{VB}-E_g \quad (2)$$

式中：*X* 为半导体的绝对电负性，通过 TiO_2 组成原子的几何平均电负性计算其 *X* 值为 5.81 eV[22]，E^e 为氢标度下自由电子的能量约为 4.5 eV。得 TiO_2(锐钛矿相 TiO_2 的 E_g=3.02 eV)的 E_{VB} 和 E_{CB} 分别为 2.82 和–0.20 eV。

2.1.4　$TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 的元素组成　图 5a 显示 TT-24 h 光催化剂主要由 Ti、C 和 O 组成。图 5b 为 Ti 2*p* 区域中的电子特性峰(Ti $2p_{3/2}$)，以 455.3 和 456.6 eV 为中心的 Ti $2p_{3/2}$。在 Ti 2*p* 区域出现 1 个新的峰，其中心位于 459.6 eV 可归属于 Ti^{4+}离子的 TiO_2[20]。与纯 TiO_2(Ti $2p_{3/2}$ 465.80 eV 和 Ti $2p_{1/2}$ 460.06 eV)相比[22]，说明 TiO_2 原位生长在 $Ti_3C_2T_x$ 层状结构上。图 5c 在合成 TT-24 h 后，在 C 1*s* 区域中拟合峰是 285.8，281.95 和 284.6 eV 分别被指定为 C—O、C—Ti 和 C—C 键，发现 C—Ti 的峰强度发生变化[23]。图 5d 为 O 1*s* 区域观察到 3 个峰在 530.4，531.8 和 533.3 eV 处分别为 Ti—O—Ti、Ti—OH 和 C—OH 键[24]。530.4 eV 的 Ti—O—Ti 键的存在，证明了 $Ti_3C_2T_x$ 表面上存在 TiO_2，所以 TiO_2 原位生长在 $Ti_3C_2T_x$ 上将引起电荷不平衡，形成反应活性位置，有利于提高光催化活性。

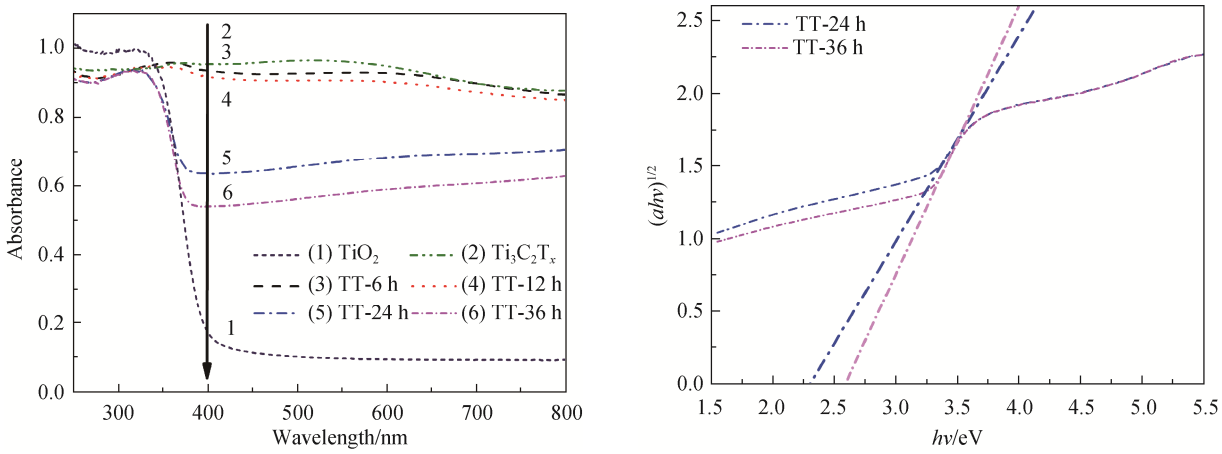


(a) TT-24 h (b) Ti in (a)

(c) C in (a) (d) O in (a)

图 3 TT-24 h 复合材料中元素面分布

Fig. 3 Elemental mapping images of TT-24 h composite



(a) (b)

图 4 不同反应时间制备 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 的 UV-Vis DRS 谱

Fig. 4 UV-Vis DRS patterns of $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ prepared for different reaction times

2.1.5 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 的光电流性能 图 6 为不同时间制备 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 的光电流响应。通过灯源开闭各 50 s 测试，当灯开启时，光电流响应顺序依次为 TT-24 h、TT-36 h、TT-12 h、TT-6 h，所以 TT-24 h 电极显示出最高的光电流性能。当灯关闭时，光电流迅速消失，表明所有样品都表现出快速光响应。TiO_2 生长在 $Ti_3C_2T_x$ 层状结构上可以在反应中提供充分的电化学活性位点，而且大量的离子传输通道可有效地缩短离子扩散距离和电荷传递[20]。使 TT-24 h 复合材料光催化活性增强，能够起到很好的电子传递通道作用，抑制电子与空穴的有效复合，提高光生载流子的分离效率。

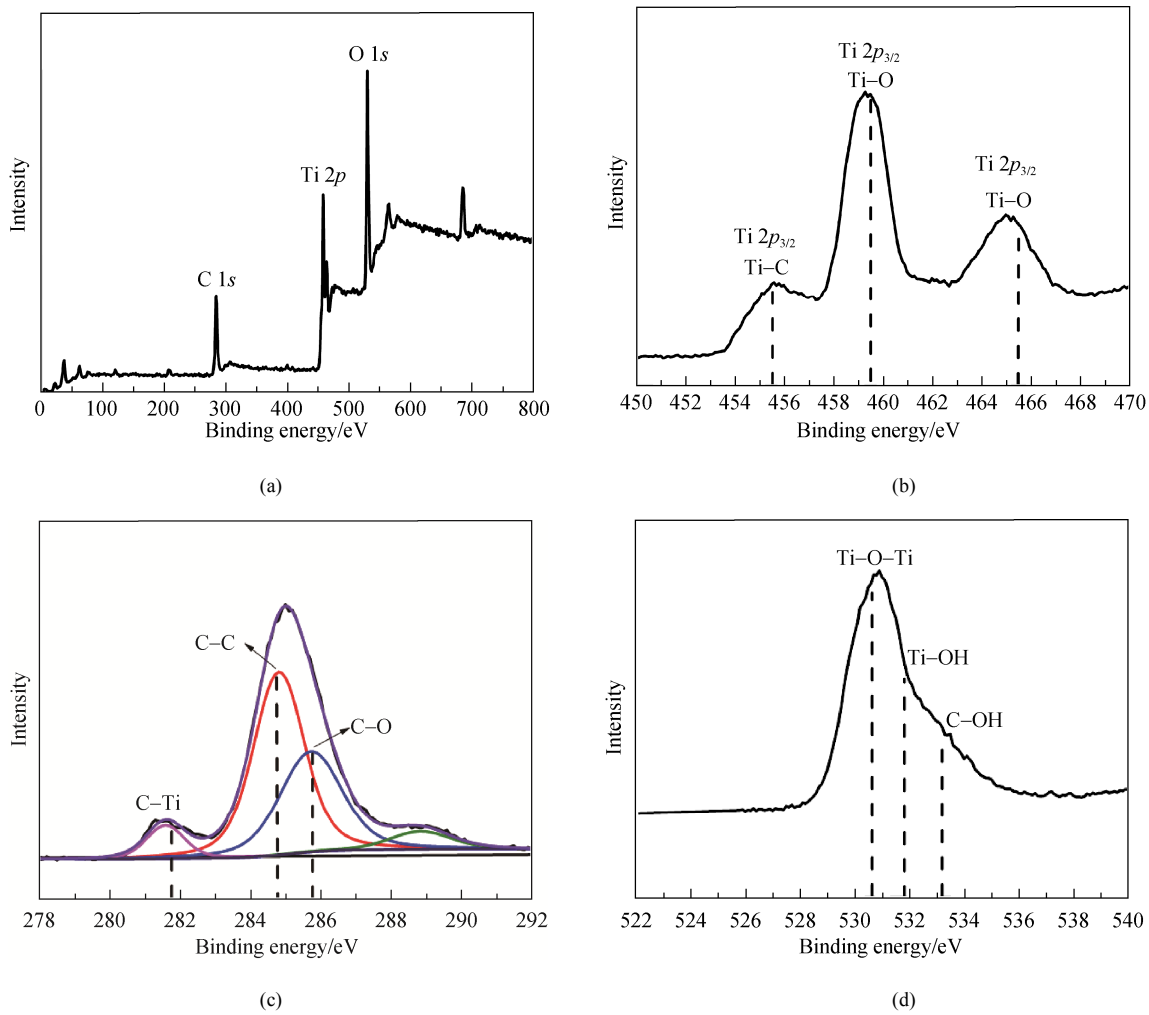


图 5　TT-24 h 复合材料的 XPS 谱

Fig. 5　XPS spectra of TT-24 h composite

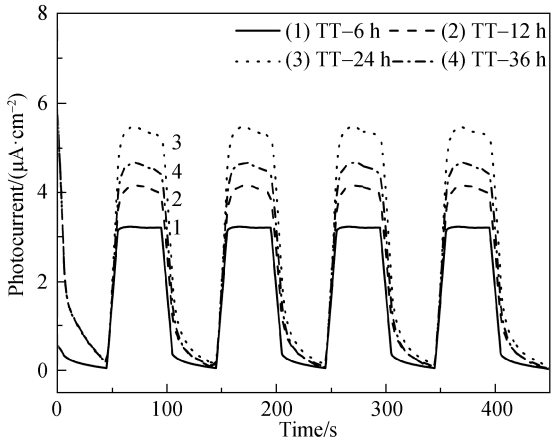


图 6　不同反应时间制备 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 的瞬态光电流

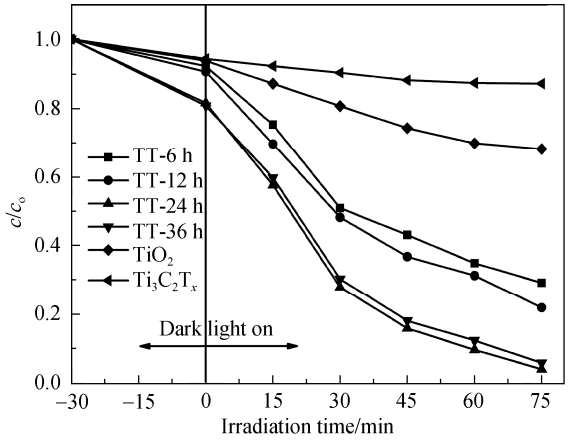
Fig. 6　Transient photocurrent of $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ prepared for different hydrothermal times

2.2　光催化性能

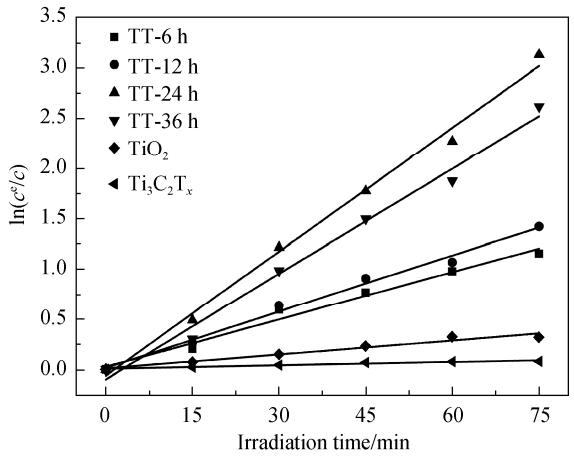
如图 7 所示，不同时间下制备的 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 复合材料降解 MO 的结果。从图 7a 可以看出，在暗反应 30 min 内(横坐标-30—0 min)，$TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 样品(TT-6 h~TT-36 h)和对照组 TiO_2、$Ti_3C_2T_x$ 表面对 MO 的吸附率分别为 7.8%、9.4%、18.5%、19.3%、6.3%和 5.7%，在 30 min 范围内 TiO_2 的生长促进复合材料的静态吸附作用。经过 75 min 后 TT-6 h、TT-12 h、TT-24 h、TT-36 h、TiO_2 和 $Ti_3C_2T_x$ 降解速率分别达到了 68.3%、75.8%、95.0%、92.7%、27.3%和 7.6%，TT-24 h 的光催化性能最好。随着制备反应时间的延长，复合材料中生长的 TiO_2 的粒径逐渐增多变大，在汞灯照射条件下样品的光催化活性先提高后降低。TT-24 h 光催化剂对 MO 溶液的降解性能最强，这主要是因为层状结构的 $Ti_3C_2T_x$ 上均匀分布生长的 TiO_2，其具有更好的光吸收响应特性和最高的光电流性能，从而提高了复合材料的光催化活性。

为了分析光降解反应动力学，进行了一阶反应动力学模型的拟合，图 7b 显示准一级动力学速率方程 $\ln(c^e/c)=kt$ 符合光催化降解，其中 k 为反应速率

常数，c^e 和 c 分别代表吸附平衡时 MO 浓度和 MO 的降解浓度，c_0 为实验开始的初始浓度。不同时间(TT-6 h~TT-36 h)合成的复合材料光降解 MO 的 k 值依次为 0.0157、0.0186、0.0410 min^{-1} 和 0.0348 min^{-1}，TT-24 h 的反应速率最快，与光催化降解速率曲线图 7a 分析结果一致。



(a)



(b)

图 7 样品在 500 W 汞灯照射下(a)对 MO 的降解曲线和(b)动力学曲线

Fig. 7 Degradation curves (a) and kinetic curves (b) of MO under 500 W mercury light irradiation

对最佳复合材料 TT-24 h 进行稳定性测试。在实验过程中，将每次光催化反应结束后的光催化剂进行高速离心分离，然后使用乙醇反复洗涤以除去光催化剂表面吸附的有机物，并在 35 ℃烘干，重复测试光降解 MO 实验 5 次。实验结果如图 8 所示，TT-24 h 复合材料在 5 次循环降解中表现出良好的稳定性，MO 的降解率依次为 95.0%、93.8%、92.7%、92.8%和 91.6%，并没有发生明显的失活现象。证明 TT-24 h 复合材料可用于循环降解有机污染物。

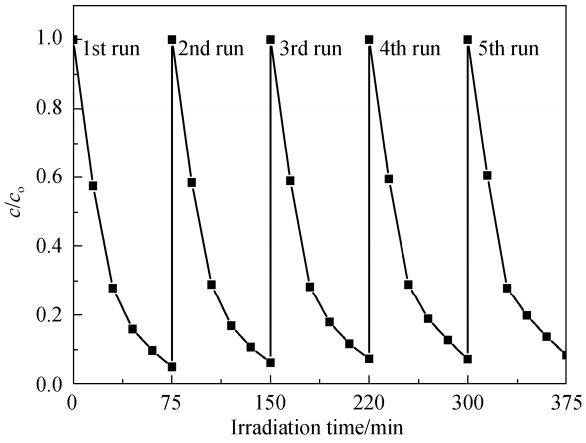


图 8 TT-24 h 复合材料稳定性测试曲线

Fig. 8 Recycling experiments of TT-24 h composite

2.3 光催化机理

图 9 为 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 复合材料光催化机理。$Ti_3C_2T_x$ 层状表面富集了 Ti 源，有利于 TiO_2 纳米颗粒的原位生长。同时，$Ti_3C_2T_x$ 以层状结构存在，使得 TiO_2 和 $Ti_3C_2T_x$ 之间具有较大的接触面积，有利于 TiO_2 生长，从而促进界面光生电荷迁移，抑制光生电子–空穴对的复合[19]。TiO_2 的价带和导带电势高于的 $Ti_3C_2T_x$，二者交界界面形成了电子转移[25]。所以当吸收光能，光生电子容易从高能级 TiO_2 导带转移到 $Ti_3C_2T_x$ 上，在 TiO_2 价带上空穴累积，进而有效地分离光生电子–空穴对。TiO_2 的导带电位负于 $O_2/·O^{2-}$(–0.046 eV)的还原电位，其价带电位正于 $H_2O/·OH$(2.40 eV)的电位[26]，TiO_2 表面的光生 e^-转移到 $Ti_3C_2T_x$ 表面，证明了 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 的电子转移和电子分离。光催化反应中生成了·OH，由于有效获取 O_2 形成·O^{2-}促进·OH 的增多[21]。因此，该光催化降解 MO 反应中起主要作用的是具有强氧化性的·OH 和·O^{2-}，使 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 的光催化性提高。

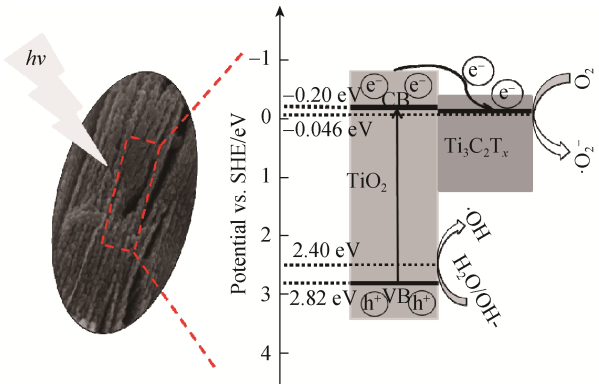


图 9 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 复合材料能带结构以及电子空穴对转移示意图

Fig. 9 Schematic illustration of the energy band structure and electron hole pairs transfer of $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ composites

此外，TiO_2 表面具有大量的光电子，可以通过与有机污染物分子的键相互作用促进更多污染物分子的富集[27]。从而提高光催化降解效率，达到优化 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 复合材料光催化活性。

3　结论

1) 采用溶剂热法在 $Ti_3C_2T_x$ 层状结构原位生长 TiO_2 纳米颗粒，$TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 复合材料结构紧密，有利于提升 TiO_2 性能。

2) 通过改变反应时间，确定 TT-24 h 复合材料具有优异的光催化性能，在 500 W 汞灯(波长为 365 nm)照射 75 min 后光催化降解了 95.0%的 MO。

3) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 光催化活性增强归因于光生电子从 TiO_2 向 $Ti_3C_2T_x$ 表面迁移，有效抑制了光生电子–空穴对的复合，从而显著提高了 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 对有机污染物的降解。

参考文献:

[1] CHEN L X, WANG X Y, LU W H, et al. Molecular imprinting: perspectives and applications[J]. Chem Soc Rev, 2016, 45(8): 2137–2211.

[2] 刘子传, 郑经堂, 赵东风, 等. 金属离子掺杂改性纳米 TiO_2 的能带结构及其光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(3): 402–408.
LIU Zichuan, ZHENG Jingtang, ZHAO Dongfeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(3): 402–408.

[3] 彭书传, 谢晶晶, 庆承松, 等. 负载 TiO_2 凹凸棒石光催化氧化法处理酸性品红染料废水[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(10): 1208–1212.
PENG Shuchuan, XIE Jingjing, QING Chengsong, et al. J Chin Ceram Soc, 2006, 34(10): 1208–1212.

[4] LIU G P, JIN W Q, XU N P. Two-dimensional-material membranes: a new family of high-performance separation membranes[J]. Angew Chem Int Ed, 2016, 55(43): 13384–13397.

[5] GAO J, FENG Y P, GUO W, et al. Nanofluidics in two-dimensional layered materials: inspirations from nature[J]. Chem Soc Rev, 2017, 46(17): 5400–5424.

[6] GHIDIU M, LUKATSKAYA M R, ZHAO M Q, et al. Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’with high volumetric capacitance[J]. Nature, 2014, 516(7529): 78–81.

[7] LI R Y, ZHANG L B, SHI L, et al. MXene Ti_3C_2: An effective 2D light-to-heat conversion material[J]. ACS Nano, 2017, 11(4): 3752–3759.

[8] ZHANG T, PAN L M, TANG H, et al. Synthesis of two-dimensional $Ti_3C_2T_x$ MXene using HCl + LiF etchant: Enhanced exfoliation and delamination[J]. J Alloys Compd, 2017, 695(695): 818–826.

[9] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2[J]. Adv Mater, 2011, 23(37): 4248–4253.

[10] NG V M H, HUANG H, ZHOU K, et al. Recent progress in layered transition metal carbides and/or nitrides (MXenes) and their composites: synthesis and applications[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(7): 3039–3068.

[11] LIU F F, ZHOU A G, CHEN J F, et al. Preparation of Ti_3C_2 and Ti_2C MXenes by fluoride salts etching and methane adsorptive properties[J]. Appl Surface Sci, 2017, 416: 781–789.

[12] NAGUIB M, MOCHALIN V N, BARSOUM M W, et al. 25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials[J]. Adv Mater, 2014, 26(7): 992–1005.

[13] ANASORI B, LUKATSKAYA M R, GOGOTSI Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage[J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2(2): 16098–16114.

[14] GAO Y P, WANG L B, ZHOU A G, et al. Hydrothermal synthesis of TiO_2/Ti_3C_2 nanocomposites with enhanced photocatalytic activity[J]. Mater Lett, 2015, 150: 62–64.

[15] LEARY R, WESTWOOD A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO_2 photocatalysis[J]. Carbon, 2011, 49(3): 741–772.

[16] TAN L L, CHAI S P, MOHAMED A R. Synthesis and applications of graphene-based TiO_2 photocatalysts[J]. Chem Sus Chem, 2012, 5(10): 1868–1882.

[17] RAN J R, GAO G P, LI F T, et al. Ti_3C_2 MXene co-catalyst on metal sulfide photo-absorbers for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen production[J]. Nat Commun, 2017(8): 13907–13917.

[18] PENG C, YANG X F, LI Y H, et al. Hybrids of two-dimensional Ti_3C_2 and TiO_2 exposing {001} facets toward enhanced photocatalytic activity[J]. Acs Appl Mater Interfaces, 2016, 8(9): 6051–6060.

[19] YUE Y, LIU N S, LIU W J, et al. 3D hybrid porous Mxene-sponge network and its application in piezoresistive sensor[J]. Nano Energy, 2018: 79–87.

[20] NAGUIB M, MASHTALIR O, LUKATSKAYA M R, et al. One-step synthesis of nanocrystalline transition metal oxides on thin sheets of disordered graphitic carbon by oxidation of MXenes[J]. Chem Commun, 2014, 50(56): 7420–7423.

[21] HALIM J, COOK K M, NAGUIB M, et al. X-ray photoelectron spectroscopy of select multi-layered transition metal carbides (MXenes)[J]. Appl Surface Sci, 2016, 362: 406–417.

[22] LÜ X F, SUN W J, LI J, et al. Spectroscopic investigations on the simulated solar light induced photodegradation of 4-nitrophenol by using three novel copper (II) porphyrin-TiO_2 photocatalysts[J]. Spectrochim Acta Part A: Molecul Biomol Spectrosc, 2013, 111(7): 161–168.

[23] RAKHI R B, AHMED B, HEDHILI M N, et al. Effect of postetch annealing gas composition on the structural and electrochemical properties of Ti_2CT_x MXene electrodes for supercapacitor applications[J]. Chem Mater, 2015, 27(15): 5314–5323.

[24] CHEN L, HE B Y, HE S, et al. Fe-Ti oxide nano-adsorbent synthesized by co-precipitation for fluoride removal from drinking water and its adsorption mechanism[J]. Powder Technol, 2012, 227: 3–8.

[25] 唐守强, 何菁萍, 张昭. 铁掺杂介孔二氧化钛的制备及其光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(7): 951–956.
TANG Shouqiang, HE Jingping, ZHANG Zhao. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(7): 951–956.

[26] 马明远, 李佑稷. 铁离子掺杂对 TiO_2 的晶粒生长及晶化过程的影响[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(1): 137–142.
MA Mingyuan, LI Youji. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(1): 137–142.

[27] 郑会奇, 陈晋, 李延军. 二维晶体 MXene 的制备及催化领域的应用研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(6): 1908–1913.
ZHENG Huiqi, CHEN Jin, LI Yanjun. B Chin Ceram Soc, 2018, 37(6): 1908–1913.