

二维 MXene 基复合光催化材料研究进展

周国伟^{1,2,3}, 刘德法^{1,2,3}, 李华鹏^{1,2,3}, 白硕杰^{1,2,3}, 孙 彬^{1,2,3}

(1. 齐鲁工业大学(山东省科学院)化学与化工学院, 济南 250353; 2. 山东省高校轻工精细化学品重点实验室, 济南 250353;
3. 济南市多尺度功能材料工程实验室, 济南 250353)

摘 要: MXene 作为一种新型的二维过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物, 具有良好的金属导电性、较高的载流子迁移率和表面端基可调控能带结构等特性, 适合在光催化材料体系中作为助催化剂来提高光催化性能。本综述概述了零维、一维、二维和三维半导体光催化材料与 MXene 复合材料的可控构筑及其在污染物脱除、制氢、CO₂ 还原和固氮等光催化领域的最新研究进展, 重点介绍了二维 MXene 基复合光催化材料的构筑方法及其光催化性能增强机制, 并对其未来的研究方向进行了展望。

关键词: 二维材料; 光催化; 污染物脱除; 制氢; 二氧化碳还原; 固氮

中图分类号: TB33 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0094-12

网络出版时间: 2022-12-05



Research Progress of Two-Dimensional MXene-Based Composite Photocatalysts

ZHOU Guowei^{1,2,3}, LIU Defa^{1,2,3}, LI Huapeng^{1,2,3}, BAI Shuojie^{1,2,3}, SUN Bin^{1,2,3}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, China; 2. Key Laboratory of Fine Chemicals in Universities of Shandong, Jinan 250353, China; 3. Jinan Engineering Laboratory for Multi-scale Functional Materials, Jinan 250353, China)

Abstract: MXene as a novel two-dimensional transition metal carbides, nitrides or carbonitrides has the excellent metal conductivity, high carrier mobility, and surface-terminated groups regulated band structure. It can be thus used as a cocatalyst in photocatalytic material systems to improve the photocatalytic properties. This review represented recent research progress on the controllable construction of MXene-based composites with zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional, and three-dimensional semiconductor photocatalytic materials and its applications in the photocatalytic fields (*i.e.*, pollutant removal, hydrogen production, CO₂ reduction, and nitrogen fixation). Also, the construction methods and photocatalytic enhancement mechanisms of two-dimensional MXene-based composite photocatalysts were given. In addition, the future research directions of MXene-based composite photocatalysts were also prospected.

Keywords: two-dimensional material; photocatalysis; pollutant removal; hydrogen production; carbon dioxide reduction; nitrogen fixation

在“碳达峰、碳中和”背景下, 利用取之不尽、用之不竭的太阳能驱动的半导体光催化技术被认为是有效解决未来能源危机和环境污染问题的重要途径之一^[1-3]。因此, 开发和探索高效的光催化材料对

推动半导体光催化技术的发展具有重要意义, 也是目前科研工作者在光催化领域的研究热点^[4-5]。迄今为止, 研究较多的光催化材料主要有 TiO₂、ZnO、g-C₃N₄、BiOX(Cl、Br、I)和 Bi₂WO₆ 等^[6-10], 然而,

收稿日期: 2022-04-12。 修订日期: 2022-04-29。

基金项目: 国家自然科学基金(51972180, 51572134, 52202102); 山东省自然科学基金(ZR2019BB030); 济南市高校院所创新团队(2018GXRC006)。

第一作者: 周国伟(1965—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 孙 彬(1987—), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2022-04-12. Revised date: 2022-04-29.

First author: ZHOU Guowei (1965—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: gwzhou@qlu.edu.cn

Correspondent author: SUN Bin (1987—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: binsun@qlu.edu.cn

受限于单组分光催化材料固有的高光生载流子复合速率和低量子效率, 严重阻碍了其在光催化领域的进一步应用^[11-12]。

为了解决上述问题, 科研工作者开发了一系列策略, 如表面修饰、引入缺陷、构建异质结等^[13-15]。通过引入助催化剂来提高光生载流子的分离和迁移效率以及催化剂的表面反应动力学, 是光催化材料的一个重要研究方向。目前, 常用的助催化剂主要为贵金属(如 Pt、Au、Ag 等), 但其价格高昂且储量极低, 极大限制了其在光催化领域中的广泛应用^[16-17]。因此, 探寻经济和高效的非贵金属助催化剂对于推动光催化领域的发展具有重要意义^[18-20]。MXene ($M_{n+1}X_nT_x$) 作为一类具有类石墨烯结构的新型二维材料, 展现出良好的金属导电性、较高的载流子迁移率、高暴露的金属活性位点以及表面端基可调控电子结构等特性, 适合在光催化材料体系中作为助催化剂来促进光生载流子的分离和迁移, 并为光催化反应提供有效的活性位点^[21-23]。受此启发, 通过引入二维 MXene 助催化剂构筑二维 MXene 基复合光催化剂, 可以进一步改善光催化反应过程中光生载流子易复合和量子效率低的问题, 对提高光催化活性具有重要的意义。

本文系统综述了二维 MXene 基复合光催化材料的可控构筑及其在光催化领域的最新研究进展, 主要包括二维 MXene 与零维、一维、二维和三维半导体光催化材料的构筑方法以及在光催化污染物脱除、制氢、CO₂ 还原和固氮等领域的应用, 分析了二维 MXene 基复合光催化材料的光催化反应机理和性能增强机制, 并对未来二维 MXene 基复合光催化材料的研究方向进行了展望。

1 二维 MXene 基复合光催化材料的可控构筑

二维 MXene 因其具有丰富的表面亲水官能团和独特的二维结构, 可以与半导体光催化材料形成强的界面接触, 为构建高效和高稳定的二维 MXene 基复合光催化剂提供了可能^[11, 23-24]。本节主要介绍了近年来二维 MXene 与零维、一维、二维和三维半导体光催化材料构筑的二维 MXene 基复合光催化材料所取得的最新研究进展, 主要包括二维 MXene 基复合光催化材料的设计、构筑方法、结构特性等。

1.1 零维/二维 MXene 基复合光催化材料的制备

零维半导体光催化材料因其具有高的比表面积

和独特的量子尺寸效应, 将其与二维 MXene 复合可构筑强界面相互作用的零维/二维 MXene 基复合光催化材料, 有利于光生载流子的分离和迁移。目前, 零维/二维 MXene 基复合光催化材料主要是通过 MXene 的表面原位氧化及其与零维光催化材料的自组装备制的。

郑会奇等^[25]以 HF 刻蚀制备的 $Ti_3C_2T_x$ 为前驱体, 在异丙醇为溶剂的反应条件下, 利用溶剂热氧化法制备了 TiO_2 纳米颗粒/ $Ti_3C_2T_x$ 复合材料, 可通过调控溶剂热时间来控制 TiO_2 纳米颗粒在层状 $Ti_3C_2T_x$ 表面的生长密度。Ding 等^[26]也以 HF 刻蚀制备的 $Ti_3C_2T_x$ 为前驱体, 利用简单的超声-水热法制备了比表面积为 47.6 m²/g 和孔径为 1.2~21.5 nm 的 CoO 纳米颗粒/ TiO_2 纳米颗粒/ $Ti_3C_2T_x$ 复合材料。在复合材料制备过程中, $Ti_3C_2T_x$ 部分氧化为 TiO_2 纳米颗粒, 并通过无定形碳与 $Ti_3C_2T_x$ 相结合。同时, 粒径为 10.0~20.0 nm 的 CoO 纳米颗粒均匀的生长在 $Ti_3C_2T_x$ 表面。Low 等^[27]以 HF 刻蚀和插层处理制备的 Ti_3C_2 为前驱体, 通过煅烧处理在 Ti_3C_2 上原位氧化制备了具有独特稻壳状结构的 TiO_2 纳米颗粒/ Ti_3C_2 复合材料, 其中 TiO_2 纳米颗粒的粒径约为 25.0 nm, 并均匀生长在 Ti_3C_2 表面上。该复合材料的比表面积由纯 Ti_3C_2 的 9.3 m²/g 增大到 37.8 m²/g, 显著增大的比表面积可为物质在其表面的吸附和反应提供丰富的活性位点。另外, Su 等^[28]在 CO₂ 气氛下, 也通过煅烧处理制备了 Nb₂O₅ 纳米颗粒/C/Nb₂C 复合材料, 其中 Nb₂O₅ 纳米颗粒的粒径为 57.5~114.6 nm。Li 等^[29]曾以化学刻蚀和超声剥离方法制备的 Ti_3C_2 和模板法制备的介孔 TiO_2 纳米颗粒为前驱体, 利用静电自组装策略构建了紧密的介孔 TiO_2 纳米颗粒/ Ti_3C_2 复合材料, 其制备过程如图 1a 所示。介孔 TiO_2 纳米颗粒的粒径约为 20.0~30.0 nm, 并均匀负载在 Ti_3C_2 表面上。此外, Sun 等^[30]还通过静电自组装策略和 Ti_3C_2 中低价态 Ti 的强还原性, 构筑了 Ag/Ag₃PO₄ 纳米颗粒/ Ti_3C_2 复合材料。相比于纯的 Ag₃PO₄ 纳米颗粒, 该复合材料中 Ag₃PO₄ 纳米颗粒的尺寸较小, 这主要归因于 Ti_3C_2 可调的层间距和丰富的表面官能团为其他物质在其表面的生长提供了独特的物理约束力和强的界面相互作用, 以致于抑制了 Ag₃PO₄ 的生长。

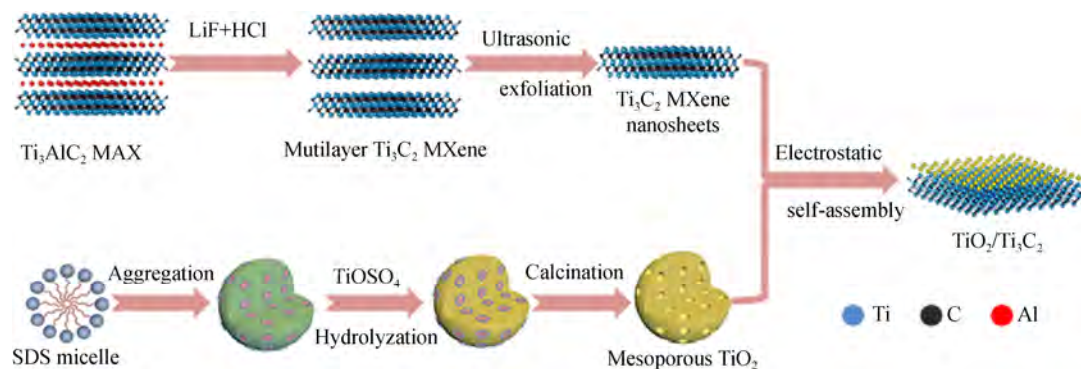
1.2 一维/二维 MXene 基复合光催化材料的制备

一维半导体光催化材料具有高的长径比和良好的电子定向传输特性, 其与二维 MXene 复合构筑的一维/二维 MXene 基复合光催化材料可有效提高本

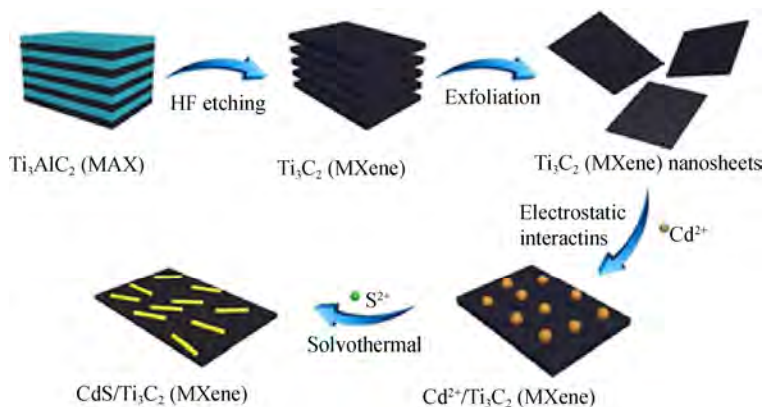
体材料的光催化性能。目前, 一维/二维 MXene 基复合光催化材料主要是通过 MXene 的表面原位氧化及其与一维纳米材料自组装制备的。

Peng 等^[31]以 HCl 和 NaBF₄ 原位产生 HF 刻蚀制备的 Nb₂CT_x 为前驱体和 NH₄F 为结构导向剂, 利用水热氧化法在 Nb₂CT_x 上原位生长 Nb₂O₅ 纳米棒阵

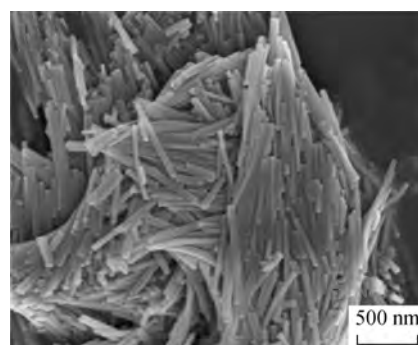
列制备了 Nb₂O₅ 纳米棒/Nb₂CT_x 复合材料, 并通过光沉积法在 Nb₂O₅ 纳米棒上沉积纳米 Ag 颗粒制备了 Ag/Nb₂O₅ 纳米棒/Nb₂CT_x 复合材料。结构导向剂 NH₄F 在 Nb₂O₅ 纳米棒的形成过程起着决定性作用, 其水解产生的 F 与 Nb₂C 结合生成 (NH₄)₂NbOF₅, 进而转化为更稳定的 NH₄NbOF₄; 由于 NH₄NbOF₄ 前



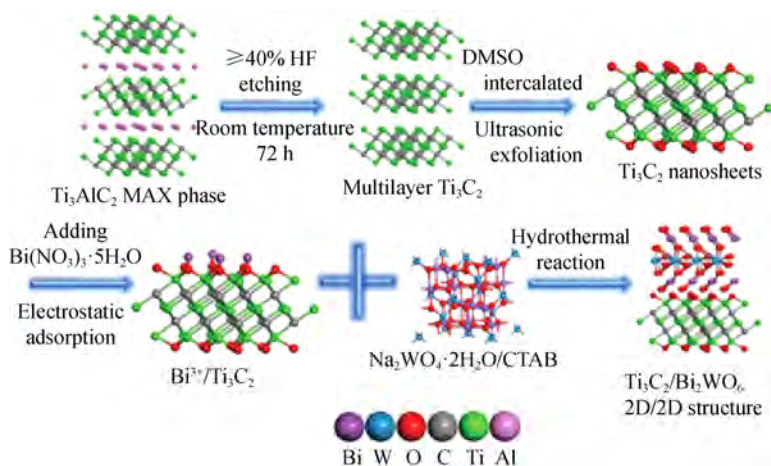
(a) Schematic representation for the preparation of TiO₂/Ti₃C₂ composite



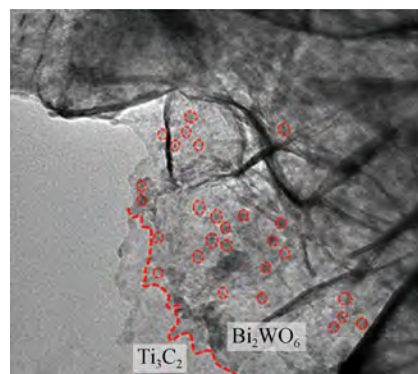
(b) Schematic representation for the preparation of CdS/Ti₃C₂ composite



(c) FESEM image of CdS/Ti₃C₂ composite



(d) Schematic representation for the preparation of Bi₂WO₆/Ti₃C₂ composite



(e) TEM image of Bi₂WO₆/Ti₃C₂ composite

图 1 (a) TiO₂/Ti₃C₂、(b) CdS/Ti₃C₂ 和 (d) Bi₂WO₆/Ti₃C₂ 复合材料的制备过程; (c) CdS/Ti₃C₂ 复合材料的 FESEM 照片; (e) Bi₂WO₆/Ti₃C₂ 复合材料的 TEM 照片^[29, 33, 36]

Fig. 1 Schematic representation for the preparation of (a) TiO₂/Ti₃C₂, (b) CdS/Ti₃C₂, and (d) Bi₂WO₆/Ti₃C₂ composites; (c) FESEM image of CdS/Ti₃C₂ composite; and (e) TEM image of Bi₂WO₆/Ti₃C₂ composite^[29, 33, 36]

驱体是由畸变八面体离子(NbOF_4)组成的一维链构成的, 有利于 Nb_2O_5 在一维方向上生长成纳米棒。此外, Xu 等^[32]还利用一锅水热氧化法制备了 $\text{Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 纳米线/ Nb_2C 复合材料, 其中几百纳米长的 Nb_2O_5 纳米线致密地生长在手风琴状的 Nb_2C 表面上。同时, 水热氧化过程中水的裂解产生的活性氢可将在 Nb_2C 表面的 Ru^{3+} 还原为 Ru 。此方法也可拓展到沉积其他贵金属, 如 Pt 。Xiao 等^[33]以 HF 刻蚀和插层处理制备的少层 Ti_3C_2 为前驱体, 利用静电自组装的方法制备了 CdS 纳米棒/ Ti_3C_2 复合材料, 其制备过程和形貌如图 1b 和图 1c 所示。相比于纯的 CdS , 该复合材料中 CdS 纳米棒的长度明显较短, 这主要是由于带负电荷的 Ti_3C_2 引起的限制效应所导致的。另外, Zhuang 等^[34]还以带有正电性的 TiO_2 纳米纤维和带有负电性的 Ti_3C_2 为前驱体, 通过静电自组装策略制备了 TiO_2 纳米纤维/ Ti_3C_2 复合材料。由于 TiO_2 纳米纤维具有褶皱的表面结构, 可增大与 Ti_3C_2 的接触面积, 使其更容易紧密负载在 Ti_3C_2 表面上。

1.3 二维/二维 MXene 基复合光催化材料的制备

二维半导体光催化材料因其具备独特的原子尺寸厚度, 可以有效缩短光生载流子从材料内部迁移到表面的距离。此外, 通过构筑具有较大界面接触面积的二维/二维 MXene 基复合光催化材料, 可有效促进光生载流子的分离和迁移, 从而提高光催化性能。目前, 二维/二维 MXene 基复合光催化材料的制备主要是二维 MXene 在形貌调控剂和原位氧化共同作用以及二维半导体光催化材料在 MXene 表面上的生长或负载。

Peng 等^[35]以 HF 刻蚀制备的 Ti_3C_2 为前驱体和 NaBF_4 为晶面调控剂, 利用水热氧化法制备了高暴露(001)晶面的 TiO_2 纳米片/ Ti_3C_2 复合材料。晶面调控剂 NaBF_4 在制备高暴露(001)晶面的 TiO_2 纳米片过程中起到重要的作用, 其水解产生的 F^- 优先吸附在 TiO_2 的(001)晶面上, 降低了(001)晶面的表面活化能, 促进了 TiO_2 沿着[001]方向的生长。此外, 还通过密度泛函计算表明, TiO_2 纳米片在 Ti_3C_2 上的原位生长使得界面缺陷最小化。同时, 制备的 Ti_3C_2 表面带有大量的—OH 基团, 使其具有超低的功函数和高的载流子迁移率, 可作为空穴助催化剂。Cao 等^[36]以 HF 刻蚀和插层处理制备的少层 Ti_3C_2 为前驱体, 通过水热处理和自组装过程构筑了 Bi_2WO_6 纳米片/ Ti_3C_2 复合材料, 其制备过程如图 1d 所示。由于 Ti_3C_2 表面带负电荷, Bi^{3+} 很容易吸附在

其表面生成 Bi_2WO_6 纳米片, 可使 Bi_2WO_6 纳米片和 Ti_3C_2 紧密结合(如图 1e 所示), 其中 Bi_2WO_6 纳米片的厚度仅为 3.1~4.2 nm, 这主要是由于 Ti_3C_2 的限制效应降低了 Bi_2WO_6 纳米片的厚度。Chen 等^[37]也采用相同的方法制备了 CdS 纳米片/ Ti_3C_2 复合材料。通过引入具有褶皱结构的 CdS 纳米片, 增大了复合材料的比表面积, 有利于反应物在其表面的吸附。此外, Sharma 等^[38]以 3-氨基丙基-三乙氧基硅烷处理的 ZnO 纳米片和 Bi_2WO_6 纳米片为前驱体, 通过静电自组装法制备了 $\text{ZnO}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合材料; 再将 Ti_3C_2 引入到 $\text{ZnO}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合材料中, 经二次静电自组装制备了 ZnO 纳米片/ Bi_2WO_6 纳米片/ Ti_3C_2 复合材料。Bai 等^[39]以 HF 刻蚀和插层处理制备的少层 Ti_3C_2 以及水热法制备的 WO_3 纳米片为前驱体, 利用静电自组装策略成功制备了双异质结 CdS 纳米片/ WO_3 纳米片/ Ti_3C_2 复合材料。结果表明, 该复合材料中 CdS 、 WO_3 和 Ti_3C_2 纳米片的厚度分别为 1.2、13.7 nm 和 5.6 nm, 超薄的层状结构有利于三者的紧密结合, 使构建的复合材料具有优异的稳定性能。Wang 等^[40]也采用相同的方法制备了 SnNb_2O_6 纳米片/ Ti_3C_2 复合材料, SnNb_2O_6 和 Ti_3C_2 的厚度分别为 1.9 nm 和 2.4 nm。

1.4 三维/二维 MXene 基复合光催化材料的制备

三维半导体光催化材料因其具有较大的孔隙结构和优异的光吸收能力, 使其更有利于光催化反应的进行。目前, 关于三维/二维 MXene 基复合光催化材料的报道较少, 主要是通过自组装的方法制备的。

Liu 等^[41]以 HF 刻蚀和插层制备的少层 Ti_3C_2 以及热聚合法制备的三维网状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 为前驱体, 利用自组装策略制备了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料。相比于三维网状结构的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, Ti_3C_2 的引入增大了复合材料的比表面积($85.1 \text{ m}^2/\text{g}$), 可提供更多的活性位点。此外, 三维网状结构的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的多重散射效应可提高复合材料对光的利用率。Liu 等^[42]以 HF 刻蚀制备的 Ti_3C_2 和液相剥离法制备的蒙脱石纳米片(MMT_{ex})为前驱体, 利用共沉淀和微波水热处理制备了表面氧功能化的 MMT_{ex} 纳米片/ Ti_3C_2 复合材料; 再以上述制备的复合材料和微波辅助水热法制备的球状 BiOBr 为前驱体, 利用自组装策略制备了 BiOBr 微球/ MMT_{ex} 纳米片/ Ti_3C_2 复合材料(如图 2a 所示)。其中, BiOBr 是由纳米片组装而成的三维球状结构, 直径约为 5.0~7.5 μm 。 MMT_{ex} 的引入可有效抑制水热过程中 Ti_3C_2 的氧化和实现 Ti_3C_2 表面氧

(a) Schematic representation for the preparation of BiOBr/Ti₃C₂/MMTex composite(b) Schematic representation for the preparation of ZnIn₂S₄/Ti₃C₂ composite图2 BiOBr/Ti₃C₂/MMTex 和 ZnIn₂S₄/Ti₃C₂ 复合材料的制备过程^[42–43]Fig. 2 Schematic representation for the preparation of BiOBr/Ti₃C₂/MMTex and ZnIn₂S₄/Ti₃C₂ composites^[42–43]

功能化,使 BiOBr 在其表面的负载具有更强的吸附亲和力和较小的空间位阻。此外, Huang 等^[43]还以 HF 刻蚀制备的多层 Ti₃C₂ 为前驱体,利用一锅溶剂热法制备了超薄 Ti₃C₂ 纳米片修饰的花状 ZnIn₂S₄ 微球复合材料,其制备过程如图 2b 所示。在该复合材料的制备过程中,硫代乙酰胺除了用作 ZnIn₂S₄ 的硫源外,还可作为多层 Ti₃C₂ 的插层剂及其在热过程中会产生 H₂S 和 NH₃ 等还原性气体,可有效地促进花状 ZnIn₂S₄ 微球在生长过程中对多层 Ti₃C₂ 的剥离和防止热处理过程中 Ti₃C₂ 的氧化。

基于以上结果分析,目前关于二维 MXene 基复合光催化材料的可控构筑主要为: 1) 以二维 MXene 为原料,利用原位氧化可制备零维/二维 MXene 基复合光催化材料。此外,在原位氧化过程中,也可通过添加结构导向剂(如 NH₄F、NaBF₄ 等)来制备一

维、二维/二维 MXene 基复合光催化材料; 2) 以二维 MXene 为基底,通过水热法、溶剂热法等控制不同类型光催化剂在其表面生长,根据不同半导体光催化材料的特性可制备零维、二维、三维/二维 MXene 基复合光催化材料。此外,在静电力、van der Waals 力等相互作用的驱动下,还可利用自组装的方式将单独制备的零维、一维、二维和三维光催化材料与二维 MXene 复合构筑二维 MXene 基复合光催化材料。

2 应用

光催化技术被认为是一种在能源和环境领域有着重要应用前景的绿色技术,在光照条件下,当半导体光催化材料吸收的光子大于其带隙时,价带上的电子被激发到导带上,形成光生电子,而价带上

相应地形成光生空穴。利用光生电子-空穴对的氧化还原性能, 可以实现光催化降解污染物和分解水产氢等^[26, 29]。

二维 MXene 因其独特的结构优势, 可作为助催化剂被广泛应用于光催化领域, 如污染物脱除、制氢、CO₂ 还原和固氮等^[44-47]。研究结果表明, 将二维 MXene 助催化剂引入到光催化反应体系中有利于提高光催化性能, 其性能增强机制主要为: 1) MXene 因其表面具有丰富的官能团、独特的二维层状结构和可调的层间距, 有利于光催化材料在其表面的生长和均匀负载, 使其较单组分材料具有更大的比表面积, 可以提供更多的表面活性位点, 有利于物质在其表面的吸附和传递; 2) MXene 因其具有优异的金属导电性, 可以显著促进光催化材料的光生载流子的分离和迁移; 3) MXene 具有全光谱吸收效应, 可提高对太阳光的利用率, 且其光热转换效应也有利于光催化反应的进行。

2.1 污染物脱除

环境污染已成为全世界普遍关注的问题, 特别是重金属、抗生素和有机染料等有害污染物对人类生存构成严重威胁。光催化技术作为一种低成本的光氧化还原技术, 被认为是解决环境污染问题的有效手段之一^[7, 48-49]。二维 MXene 基复合光催化材料因其具有较大的比表面积和高的光生载流子分离效率, 在光催化污染物脱除领域中得到了广泛的应用。

Ding 等^[26]将制备的 CoO 纳米颗粒/TiO₂ 纳米颗粒/Ti₃C₂ 复合材料应用于光催化降解苯酚, 在可见光照射 15 min 下对苯酚的降解效率约为 96.6%。该复合材料的光催化性能增强机制可归因于合适的能带结构, 构建了双界面电荷传输通道, 促进了光生载流子的分离, 并为氧化还原反应产生了足够的电位差。Cui 等^[50]制备了 Nb₂O₅ 纳米棒/Nb₂CT_x 复合材料, 并将其应用于光催化降解罗丹明 B (RhB) 和盐酸四环素(TC)。结果表明, 该复合材料展现了优异的光催化降解性能, 在可见光照射 120 min 和 180 min 下分别对 RhB 和 TC 的最大降解效率为 98.5% 和 91.2%, 其性能的增强可归因于 Nb₂O₅ 和 Nb₂CT_x 之间形成 Schottky 结, 促进了光生载流子的有效分离。另外, Cui 等^[51]还将制备的 Bi₂WO₆ 纳米片/Nb₂CT_x 复合材料应用于光催化降解 RhB、亚甲基蓝和 TC, 同样展现了优异的光催化降解污染物性能, 尤其在可见光照射 90 min 下对 RhB 的最大降解效率为 99.8%。Zhuge 等^[52]制备了花状 CaIn₂S₄

微球/Ti₃C₂T_x 复合材料, 并将其应用于光催化降解 TC 和还原 Cr(VI)。结果表明, 该复合材料具有优异的光催化性能, 其光催化性能的增强主要归因于 CaIn₂S₄ 和 Ti₃C₂T_x 之间形成 Schottky 结, 可使光生电子从 CaIn₂S₄ 迁移至 Ti₃C₂T_x, 从而促进了光生载流子的有效分离。在可见光照射 150 min 后, 花状 CaIn₂S₄ 微球/Ti₃C₂T_x 复合材料对 TC 的降解效率和 Cr(VI) 的还原效率分别为 92.0% 和 95.0%。经 4 次重复利用后 TC 的降解效率几乎没有变化, 表明其具有优异的稳定性和重复利用性。另外, 证实了活性物种·O₂⁻ 和 h⁺ 在光催化降解 TC 过程中起主要作用, 而光生电子参与 Cr(VI) 的还原反应。

2.2 制氢

氢能被认为是一种绿色和高效的清洁能源, 具有热值高、来源多样、燃烧产物为水等特点。光催化分解水产氢技术可以将太阳能转化为氢能, 是解决能源危机问题的有效方法之一^[53-55]。然而, 目前受限于光催化材料的光生载流子易复合的缺点, 使其光催化分解水制氢的效率较低, 导致其无法实现实际应用。据报道, 在光催化制氢体系中引入二维 MXene, 可有效地抑制光生载流子复合和为氢质子的活化提供有效的反应活性位点, 是提高光催化分解水制氢活性的潜在解决方案之一。

Cheng 等^[45]制备了 CdLa₂S₄ 纳米颗粒/Ti₃C₂ 复合材料, 并将其用于光催化制氢。在可见光照射下, 该复合材料的光催化制氢速率[11 182.4 μmol/(g·h)] 约为 CdLa₂S₄ 的 13.4 倍, 甚至优于负载 Pt/CdLa₂S₄, 这主要归因于 Ti₃C₂ 优异的导电性促进了光生载流子的分离和迁移。另外, 该复合材料在 420 nm 处的表观量子效率(AQE)可达 15.6%, 且经 6 次重复利用后仍可保持较高的光催化产氢活性。Xiao 等^[33]将制备的 CdS 纳米棒/Ti₃C₂ 复合材料应用于光催化制氢, 并展示了优异的光催化性能。相比于纯的 CdS 纳米棒, 该复合材料的光催化制氢速率提高了 6.7 倍, 最大光催化制氢速率高达 2 407.0 μmol/(g·h), 这主要是由于 CdS 和 Ti₃C₂ 之间形成了独特的 Schottky 结, 促进了光生载流子的有效分离。Zhuang 等^[34]也将制备的 TiO₂ 纳米纤维/Ti₃C₂ 复合材料应用于光催化制氢, 其最高制氢速率可达 6.9 mmol/(g·h), 约为纯 TiO₂ 纳米纤维的 3.8 倍。另外, 该复合材料经 5 次重复利用后其光催化制氢产量几乎没有变化, 表明其具有优异的稳定性和重复利用性。Li 等^[56]通过两步水热法制备了 MoS₂ 纳米片/TiO₂ 纳米片/Ti₃C₂ 复合材料, 并将其应用于光催化制

氢。在模拟太阳光照射下,该复合材料的光催化制氢速率高达 $6\,425.3\ \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$,明显高于纯的 TiO_2 [$73.8\ \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$] 和 TiO_2 纳米片/ Ti_3C_2 复合材料 [$898.1\ \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$]。由于 TiO_2 纳米片原位生长在高导电性的 Ti_3C_2 上可形成强的界面接触以及 TiO_2 纳米片共暴露的(101)和(001)晶面可形成表面异质结,且 MoS_2 沉积在电子富集的 TiO_2 纳米片(101)晶面,这些独特的结构特性可有效地促进光生载流子的分离和迁移以及提高其利用率,其光催化机理如图 3 所示。Bai 等^[39]也将制备的 CdS 纳米片/ WO_3 纳米片/ Ti_3C_2 复合材料用于光催化制氢,最大制氢速率为纯 CdS 纳米片的 11.0 倍,其值高达 $27.5\ \text{mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。同时,该复合材料在 $450\ \text{nm}$ 处的 AQE 可达 12.0%,

其光催化性能的增强可归因于该复合材料具有较大的比表面积,有利于提供更多的活性位点。此外,该复合材料也可形成双异质结结构,有效地促进了光生载流子的分离。Huang 等^[43]通过一锅溶剂热法制备了花状 ZnIn_2S_4 微球/ Ti_3C_2 复合材料,并将其应用于光催化制氢。在模拟太阳光照射下,该复合材料光催化制氢速率最高可达 $978.7\ \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$,是纯 ZnIn_2S_4 的 2.7 倍。同时,该复合材料在 $420\ \text{nm}$ 处的 AQE 高达 24.2%,其光催化性能的增强可归因于该复合材料高暴露的反应活性位点,有利于氢质子的吸附和转化。此外,该复合材料紧密的界面接触也有利于光生载流子的迁移。

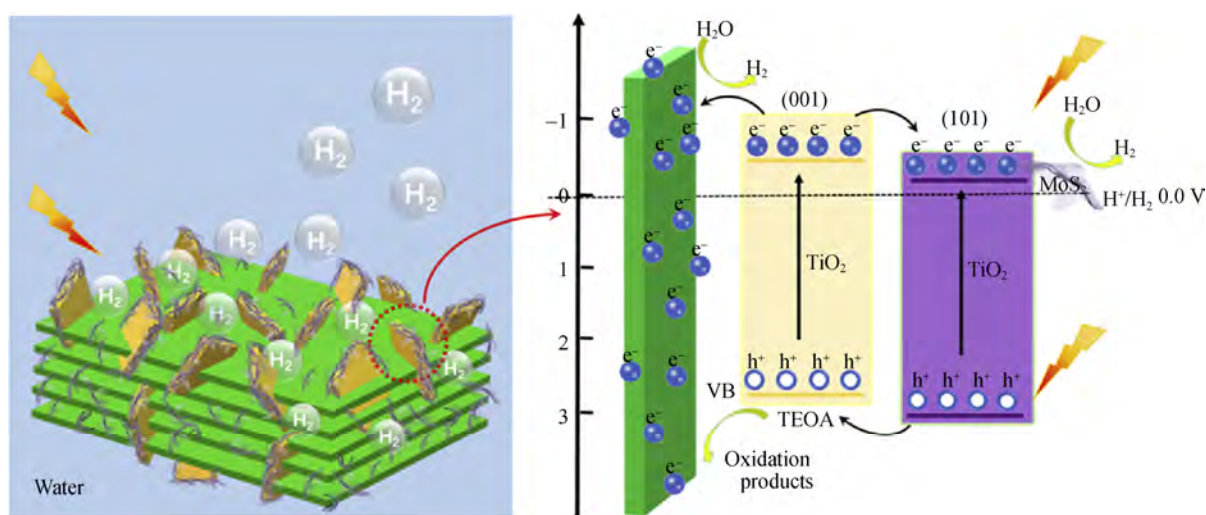


图 3 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料光催化制氢的机理^[56]

Fig. 3 Photocatalytic hydrogen production mechanism over $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composites^[56]

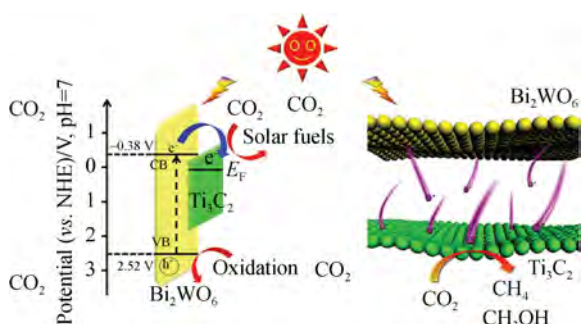
2.3 CO_2 还原

CO_2 是一种廉价且可再生的碳资源,但也是导致温室效应的主要气体。因此,利用光催化技术将 CO_2 直接转化成 HCOOH 、 CH_3OH 、 CH_4 以及环状碳酸酯等小分子有机物或者药物中间体等高附加值的化合物,可有效缓解温室效应和能源短缺问题^[21, 46, 57]。然而,目前受限于光催化剂活性低和 CO_2 分子活化还原性差等问题,对于光催化还原 CO_2 的研究仍是一个挑战。考虑到二维 MXene 在增强光催化剂的光生载流子分离和迁移效率方面的有效性,而被广泛应用于光催化还原 CO_2 。

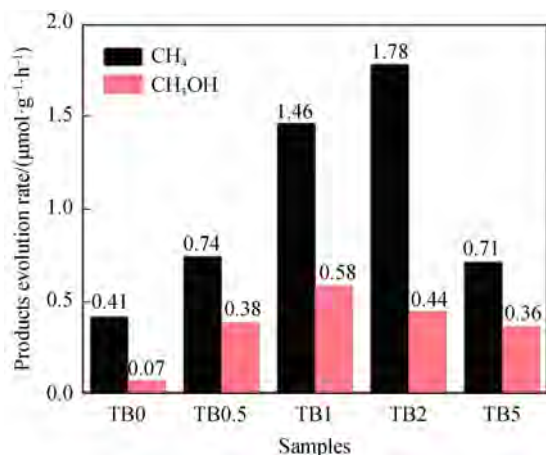
Low 等^[27]制备了 TiO_2 纳米颗粒/ Ti_3C_2 复合材料,并将其应用于光催化还原 CO_2 。在模拟太阳光照射下,该复合材料光催化还原 CO_2 为 CH_4 的速率 [$0.2\ \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$] 为商业 TiO_2 的 3.7 倍,其光催化活

性的增强得益于 Ti_3C_2 高的导电性促进了光生电子的迁移,有效地抑制了光生载流子的复合。此外,该复合材料独特的稻壳状结构使其具有大量的表面活性位点,有利于对 CO_2 的吸附。Li 等^[58]将 ZnO 纳米颗粒和表面碱化的 Ti_3C_2 复合构建了 ZnO 纳米颗粒/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-OH}$ 复合材料,其光催化还原 CO_2 为 CO 和 CH_4 的速率分别为 $30.3\ \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 和 $20.3\ \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$,约为纯 ZnO 纳米颗粒的 6.5 倍和 35.0 倍。由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-OH}$ 具有较低的 CO_2 吸附能,有利于 CO_2 的吸附。另外, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-OH}$ 作为光生电子接收体有利于吸附在其表面的 CO_2 活化为 CO 和 CH_4 。Cao 等^[36]还将制备的 Bi_2WO_6 纳米片/ Ti_3C_2 复合材料应用于光催化还原 CO_2 ,其光催化机理和性能如图 4a 和图 4b 所示。由于该复合材料独特的二维层状结构,有效地缩短了光生载流子的传输路径,使得光生电

子可以快速从 Bi_2WO_6 迁移到 Ti_3C_2 上。此外, Ti_3C_2 的光热转化效应也有利于推动光催化反应的进行。相比于纯的 Bi_2WO_6 , 该复合材料光催化还原 CO_2 为 CH_4 和 CH_3OH 的总速率提高了 4.6 倍。Yang 等^[59]还将制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片/ Ti_3C_2 复合材料应用于光催化还原 CO_2 , 还原产物 CO 和 CH_4 的转化速率分别为 $5.20 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 和 $0.04 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。另外, CO_2 的总转化率约为纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 8.1 倍。此外, 该复合材料经 5 次循环后 CO 的转化速率几乎无显著变化, 表明该复合材料具有良好的稳定性和重复利用性。



(a) Photocatalytic CO_2 reduction mechanism



(b) Photocatalytic CO_2 reduction performance

图 4 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料光催化还原 CO_2 机理和性能^[36]

Fig. 4 Photocatalytic CO_2 reduction mechanism and performance over $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composites^[36]

2.4 固氮

NH_3 作为一种重要的化工原料, 被广泛应用于工业生产。目前, NH_3 的合成仍然依赖于传统的 Haber-Bosch 过程, 考虑到 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键之间强的键能 (945.0 kJ/mol), 该过程需要高的能量输入, 从而引发了各种环境和能源问题。近年来, 利用太阳能驱动的光催化固氮技术已经成为一种在温和条件下生产 NH_3 的潜在技术^[60-63]。然而, 目前光催

化固氮技术受限于光催化剂的光生载流子易复合和 N_2 活化效率低等问题。为了解决这些问题, 二维 MXene 的引入可有效促进光生载流子的分离以及 N_2 的吸附和活化, 从而被应用于光催化固 N_2 反应中。

Liao 等^[64]将制备的 P25 纳米颗粒/ Ti_3C_2 复合材料应用于光催化固 N_2 , 其光催化合成 NH_3 的速率约为纯 P25 的 5.1 倍。 Ti_3C_2 的引入可导致 P25 中氧空位的形成, 有利于光的吸收和光生载流子的分离且增加了对 N_2 吸附的活性位点。此外, 根据理论计算表明, Ti_3C_2 对 N_2 具有较高的吸附能 (2.7 eV), 有利于弱化 $\text{N}\equiv\text{N}$, 从而提高光催化固 N_2 合成 NH_3 的性能。Qin 等^[47]还制备了 AgInS_2 纳米颗粒/ Ti_3C_2 复合材料, 并将其应用于光催化固 N_2 , 其光催化机理、 N_2 吸附构型和性能如图 5 所示。由于 AgInS_2 和 Ti_3C_2 可形成 Z 型异质结, 使复合材料具有良好的界面电荷转移能力, 并且超薄 Ti_3C_2 具有丰富的表面活性位点, 可促进 N_2 的吸附。同时, DFT 计算表明吸附在 Ti_3C_2 纳米片上的 N_2 可自发地实现活化。另外, 由于邻近 Ti 原子的 d 轨道电子转移到被吸附的 N_2 中导致其键长增加(从 $1.0975 \text{ \AA}$ 增加到 $1.3340 \text{ \AA}$), 使 $\text{N}\equiv\text{N}$ 在一定程度上减弱, 从而有利于 N_2 的还原。在可见光照射下, 该复合材料的光催化合成 NH_3 的速率高达 $38.8 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。Gao 等^[65]在 N_2 气氛下, 利用两步煅烧法制备了 Co 纳米颗粒/ TiO_2 纳米颗粒/ Ti_3C_2 复合材料, 并将其应用于光催化固氮。在模拟太阳光照射下, 该复合材料的最大光催化合成 NH_3 的速率为 $110.0 \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{g})$, 其光催化性能的增强可归因于 TiO_2 与 Ti_3C_2 之间形成的异质结, 促进了光生载流子的分离。此外, Co 掺杂也可有效调控催化剂表面反应物 N_2 和产物 NH_3 的化学吸附平衡, 从而提高了其光催化固氮性能。Sun 等^[66]通过水热法制备了 CdS 纳米棒/ Ti_3C_2 复合材料, 在模拟太阳光照射下, 该复合材料光催化合成 NH_3 的最大速率可达 $293.1 \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 。该复合材料光催化性能的增强可归因于 CdS 与 Ti_3C_2 紧密的界面接触, 有效地减小光生载流子的迁移距离, 促进了光生载流子的迁移。此外, Ti_3C_2 的金属导电性也可以有效促进光生载流子的分离。Sun 等^[67]制备了 N 缺陷的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片/ Ti_3C_2 复合材料, 该复合材料中 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Ti_3C_2 形成独特的异质结结构以及 N 缺陷的形成共同促进了光生载流子的分离。在模拟太阳光照射下, 该复合材料光催化合成 NH_3 的速率可达 $5.8 \text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。

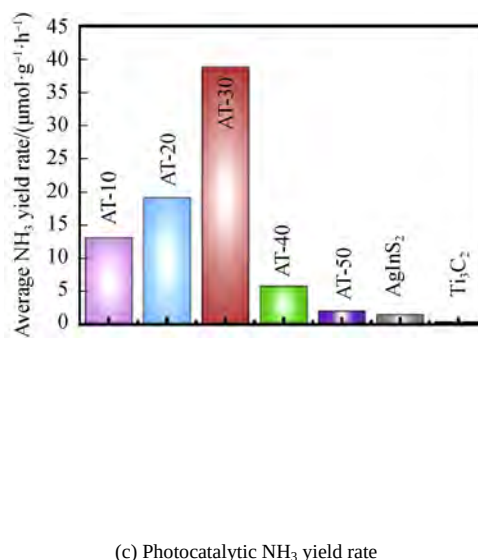
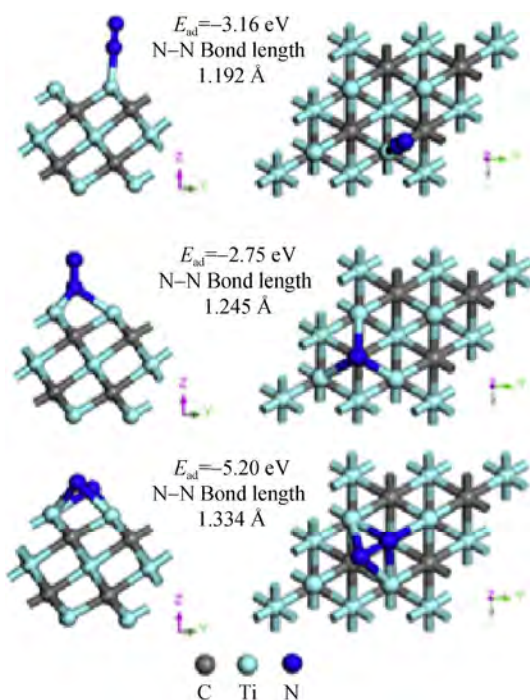
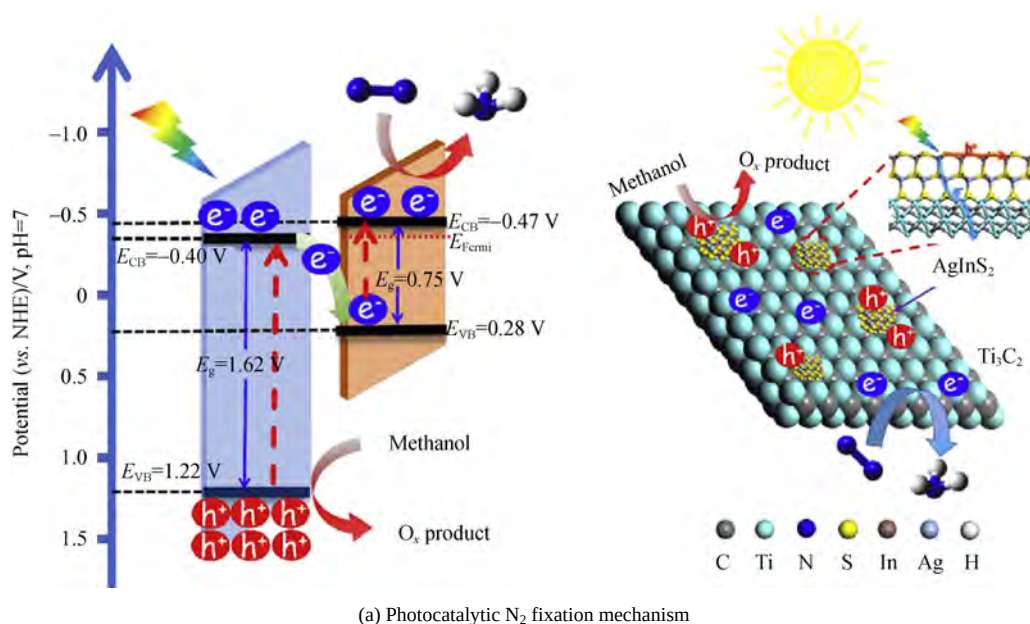


图5 AgInS₂/Ti₃C₂ 复合材料的光催化固 N₂ 机理、N₂ 分子不同吸附构型和光催化合成 NH₃ 的产率^[47]

Fig. 5 Photocatalytic N₂ fixation mechanism, different adsorption configurations of N₂ molecules and photocatalytic NH₃ yield rate over AgInS₂/Ti₃C₂ composites^[47]

3 结论与展望

在二维 MXene 基复合光催化材料的可控制备中, 科研工作者^[36, 43, 50, 64]成功制备了零维、一维、二维和三维半导体光催化材料/MXene 复合材料, 并将其应用于光催化污染物脱除、制氢、CO₂ 还原和固氮等领域。通过一系列结构新颖和性能优异的二维 MXene 基复合光催化材料的构建及其光催化

反应机理和性能增强机制的研究, 不仅为二维 MXene 基复合光催化材料在光催化领域的应用提供了技术基础, 也为高效光催化剂的设计和构筑提供了新的视野。

虽然二维 MXene 基复合光催化材料在结构上有理性设计, 在光催化性能方面具有显著的提升, 但仍面临着诸多问题和挑战。本文在总结二维 MXene 基复合光催化材料的可控构筑及其在光催

化领域应用进展的基础上, 提出了其未来的主要研究方向: 1) 目前, 关于二维 MXene 基复合光催化材料的构建主要集中在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 上。尽管 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在光催化领域应用中已经取得一定进展, 但仍存在制备过程中易被氧化的问题, 从而导致光生载流子分离效率的降低。因此, 探索有效地策略来提高 MXene 的稳定性以及开发新型的二维 MXene 材料, 有望进一步拓展其在光催化领域的应用; 2) 虽然将二维 MXene 助催化剂引入到光催化反应体系有利于提高光催化性能, 但是大多数研究未考虑二维 MXene 表面端基对其性能的影响。根据密度泛函理论预测, 二维 MXene 表面端基种类会极大地影响其 Fermi 能级态密度, 从而改变其电子结构。此外, 二维 MXene 的层数对光催化性能的影响未见报道, 往往多层 MXene 会阻碍光生电子的转移, 而单层的 MXene 又容易堆叠, 从而会减少其表面的活性位点。因此, 设计合理的二维 MXene 基复合光催化材料, 通过二维 MXene 表面端基化和层数来调控光催化剂的光催化性能, 对推动二维 MXene 在光催化领域的应用具有重要的科学研究意义; 3) 对于二维 MXene 基复合光催化材料, 目前的关注点主要在无机半导体/MXene 复合材料的构筑及其在光催化领域的应用, 对有机半导体/MXene 复合光催化材料的研究还需进一步深化; 4) 针对二维 MXene 基复合光催化材料的应用主要集中在污染物脱除、析氢、 CO_2 还原和固氮等光催化领域, 在全分解水、析氧、合成双氧水等方面的应用还需进一步拓展。

参考文献:

- [1] NISHIYAMA H, YAMADA T, NAKABAYASHI M, et al. Photocatalytic solar hydrogen production from water on a 100- m^2 scale[J]. *Nature*, 2021, 598: 304–307.
- [2] XU F Y, MENG K, CHENG B, et al. Unique S-scheme heterojunctions in self-assembled $\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3$ hybrids for CO_2 photoreduction[J]. *Nat Commun*, 2020, 11: 4613.
- [3] 马爱琼, 张电, 张由子, 等. 纳米片层状类石墨氮化碳的制备及其光催化性能[J] (Eng). *硅酸盐学报*, 2020, 48(1): 44–52. MA Aiqiong, ZHANG Dian, ZHANG Youzi, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(1): 44–52.
- [4] FU C F, WU X J, YANG J L. Material design for photocatalytic water splitting from a theoretical perspective[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(48): 1802106.
- [5] BAI S, WANG L L, LI Z Q, et al. Facet-engineered surface and interface design of photocatalytic materials[J]. *Adv Sci*, 2017, 4(1): 1600216.
- [6] ZHANG Y F, LI Y, YU H, et al. Interfacial defective Ti^{3+} on Ti/TiO_2 as visible-light responsive sites with promoted charge transfer and photocatalytic performance[J]. *J Mater Sci Technol*, 2022, 106: 139–146.
- [7] FATIMA H, AZHAR M R, KHIADANI M, et al. Prussian blue-conjugated ZnO nanoparticles for near-infrared light-responsive photocatalysis[J]. *Mater Today Energy*, 2022, 23: 100895.
- [8] BIE C B, CHENG B, FAN J J, et al. Enhanced solar-to-chemical energy conversion of graphitic carbon nitride by two-dimensional cocatalysts[J]. *Energy Chem*, 2021, 3(2): 100051.
- [9] ZOU H, ZHOU Y, XIANG Y, et al. Preparation of flower-like DUT-5@BiOBr environmental purification functional material with natural photocatalytic activity[J]. *Adv Eng Mater*, 2020, 22(8): 2000267.
- [10] ORIMOLADE B O, IDRIS A O, FELENI U, et al. Recent advances in degradation of pharmaceuticals using Bi_2WO_6 mediated photocatalysis-a comprehensive review[J]. *Environ Pollut*, 2021, 289: 117891.
- [11] SHARMA S K, KUMAR A, SHARMA G, et al. MXenes based nano-heterojunctions and composites for advanced photocatalytic environmental detoxification and energy conversion: A review[J]. *Chemosphere*, 2022, 291: 132923.
- [12] 程宏飞, 赵炳新, 张蒙, 等. 改性高岭石/g- C_3N_4 复合材料光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(7): 1367–1376. CHENG Hongfei, ZHAO Bingxin, ZHANG Meng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(7): 1367–1376.
- [13] LI X, YU J G, JARONIEC M, et al. Cocatalysts for selective photoreduction of CO_2 into solar fuels[J]. *Chem Rev*, 2019, 119(6): 3962–4179.
- [14] HE Y Q, LEI Q, LI C G, et al. Defect engineering of photocatalysts for solar-driven conversion of CO_2 into valuable fuels[J]. *Mater Today*, 2021, 50: 358–384.
- [15] LIANG X X, ZHAO J, WANG T, et al. Constructing a Z-scheme heterojunction photocatalyst of $\text{GaPO}_4/\alpha\text{-MoC}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ without mingling type-II heterojunction for CO_2 reduction to CO[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(28): 33034–33044.
- [16] KRANZ C, WÄCHTLER M. Characterizing photocatalysts for water splitting: from atoms to bulk and from slow to ultrafast processes[J]. *Chem Soc Rev*, 2021, 50(2): 1407–1437.
- [17] LIU Y W, YANG W X, CHEN Q L, et al. Pt particle size affects both the charge separation and water reduction efficiencies of CdS-Pt nanorod photocatalysts for light driven H_2 generation[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, 144(6): 2705–2715.
- [18] BIE C B, YU H G, CHENG B, et al. Design, fabrication, and mechanism of nitrogen-doped graphene-based photocatalyst[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(9): 2003521.
- [19] 李小燕, 王杨, 何登武, 等. Cu掺杂 Bi_2WO_6 的光催化还原U(VI)特性[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(5): 1025–1032. LI Xiaoyan, WANG Yang, HE Dengwu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(5): 1025–1032.
- [20] WANG Z L, FAN J J, CHENG B, et al. Nickel-based cocatalysts for photocatalysis: hydrogen evolution, overall water splitting and CO_2 reduction[J]. *Mater Today Phys*, 2020, 15: 100279.
- [21] HE F, ZHU B C, CHENG B, et al. 2D/2D/0D $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ MXene composite S-scheme photocatalyst with enhanced CO_2 reduction

- activity[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2020, 272: 119006.
- [22] KUANG P Y, NI Z R, YU J G, et al. New progress on MXenes-based nanocomposite photocatalysts[J]. *Mater Rep: Energy*, 2022, 2(1): 100081.
- [23] ZHONG Q, LI Y, ZHANG G K. Two-dimensional MXene-based and MXene-derived photocatalysts: Recent developments and perspectives[J]. *Chem Eng J*, 2021, 409: 128099.
- [24] KUANG P Y, LOW J X, CHENG B, et al. MXene-based photocatalysts[J]. *J Mater Sci Technol*, 2020, 56: 18–44.
- [25] 郑会奇, 陈晋, 赵杨, 等. 溶剂热法原位制备TiO₂/Ti₃C₂T_x复合材料及其光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(5): 723–729.
ZHENG Huiqi, CHEN Jin, ZHAO Yang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(5): 723–729.
- [26] DING M M, AO W, XU H, et al. Facile construction of dual heterojunction CoO@TiO₂/MXene hybrid with efficient and stable catalytic activity for phenol degradation with peroxymonosulfate under visible light irradiation[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 420: 126686.
- [27] LOW J X, ZHANG L Y, TONG T, et al. TiO₂/MXene Ti₃C₂ composite with excellent photocatalytic CO₂ reduction activity[J]. *J Catal*, 2018, 361: 255–266.
- [28] SU T M, PENG R, HOOD Z D, et al. One - step synthesis of Nb₂O₅/C/Nb₂C (MXene) composites and their use as photocatalysts for hydrogen evolution[J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(4): 688–699.
- [29] LI H P, SUN B, GAO T T, et al. Ti₃C₂ MXene co-catalyst assembled with mesoporous TiO₂ for boosting photocatalytic activity of methyl orange degradation and hydrogen production[J]. *Chin J Catal*, 2022, 43(2): 461–471.
- [30] SUN B, TAO F R, HUANG Z X, et al. Ti₃C₂ MXene-bridged Ag/Ag₃PO₄ hybrids toward enhanced visible-light-driven photocatalytic activity[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 535: 147354.
- [31] PENG C, XIE X, XU W K, et al. Engineering highly active Ag/Nb₂O₅@Nb₂CT_x (MXene) photocatalysts via steering charge kinetics strategy[J]. *Chem Eng J*, 2021, 421: 128766.
- [32] XU W K, LI X Y, PENG C, et al. One-pot synthesis of Ru/Nb₂O₅@Nb₂C ternary photocatalysts for water splitting by harnessing hydrothermal redox reactions[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2022, 303: 120910.
- [33] XIAO R, ZHAO C X, ZOU Z Y, et al. In situ fabrication of 1D CdS nanorod/2D Ti₃C₂ MXene nanosheet schottky heterojunction toward enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2020, 268: 118382.
- [34] ZHUANG Y, LIU Y F, MENG X F. Fabrication of TiO₂ nanofibers/MXene Ti₃C₂ nanocomposites for photocatalytic H₂ evolution by electrostatic self-assembly[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 496: 143647.
- [35] PENG C, YANG X F, LI Y H, et al. Hybrids of two-dimensional Ti₃C₂ and TiO₂ exposing {001} facets toward enhanced photocatalytic activity[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(9): 6051–6060.
- [36] CAO S W, SHEN B J, TONG T, et al. 2D/2D heterojunction of ultrathin MXene/Bi₂WO₆ nanosheets for improved photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(21): 1800136.
- [37] CHEN X Y, GUO Y C, BIAN R M, et al. Titanium carbide MXenes coupled with cadmium sulfide nanosheets as two-dimensional/two-dimensional heterostructures for photocatalytic hydrogen production[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2022, 613: 644–651.
- [38] SHARMA V, KUMAR A, KUMAR A, et al. Enhanced photocatalytic activity of two dimensional ternary nanocomposites of ZnO–Bi₂WO₆–Ti₃C₂ MXene under natural sunlight irradiation[J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132119.
- [39] BAI J X, SHEN R C, JIANG Z M, et al. Integration of 2D layered CdS/WO₃ S-scheme heterojunctions and metallic Ti₃C₂ MXene-based ohmic junctions for effective photocatalytic H₂ generation[J]. *Chin J Catal*, 2022, 43(2): 359–369.
- [40] WANG H, CHEN L, SUN Y P, et al. Ti₃C₂ MXene modified SnNb₂O₆ nanosheets schottky photocatalysts with directed internal electric field for tetracycline hydrochloride removal and hydrogen evolution[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 265: 118516.
- [41] LIU D, LI C L, GE J Y, et al. 3D interconnected g-C₃N₄ hybridized with 2D Ti₃C₂ MXene nanosheets for enhancing visible light photocatalytic hydrogen evolution and dye contaminant elimination[J]. *Appl Surf Sci*, 2022, 579: 152180.
- [42] LIU K, ZHANG H B, FU T, et al. Construction of BiOBr/Ti₃C₂/exfoliated montmorillonite schottky junction: New insights into exfoliated montmorillonite for inducing MXene oxygen functionalization and enhancing photocatalytic activity[J]. *Chem Eng J*, 2022, 438: 135609.
- [43] HUANG W X, LI Z P, WU C, et al. Delaminating Ti₃C₂ MXene by blossom of ZnIn₂S₄ microflowers for noble-metal-free photocatalytic hydrogen production[J]. *J Mater Sci Technol*, 2022, 120: 89–98.
- [44] OTHMAN Z, SINOPOLI A, MACKEY H R, et al. Efficient photocatalytic degradation of organic dyes by Ag NPs/TiO₂/Ti₃C₂T_x MXene composites under UV and solar light[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(49): 33325–33338.
- [45] CHENG L, CHEN Q, LI J, et al. Boosting the photocatalytic activity of CdLa₂S₄ for hydrogen production using Ti₃C₂ MXene as a co-catalyst[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2020, 267: 118379.
- [46] LIU X J, CHEN T Q, XUE Y H, et al. Nanoarchitectonics of MXene/semiconductor heterojunctions toward artificial photosynthesis via photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Coord Chem Rev*, 2022, 459: 214440.
- [47] QIN J Z, HU X, LI X Y, et al. 0D/2D AgInS₂/MXene Z-scheme heterojunction nanosheets for improved ammonia photosynthesis of N₂[J]. *Nano Energy*, 2019, 61: 27–35.
- [48] 慕楠, 刘艳改, 惠壮, 等. 银纳米线/二氧化钛核壳结构的制备及可见光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(9): 1460–1467.
MU Nan, LIU Yangai, HUI Zhuang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(9): 1460–1467.
- [49] ZARE E N, IFTEKHAR S, PARK Y, et al. An overview on non-spherical semiconductors for heterogeneous photocatalytic degradation of organic water contaminants[J]. *Chemosphere*, 2021, 280: 130907.
- [50] CUI C, GUO R H, REN E H, et al. Facile hydrothermal synthesis of rod-like Nb₂O₅/Nb₂CT_x composites for visible-light driven photocatalytic degradation of organic pollutants[J]. *Environ Res*, 2021, 193: 110587.
- [51] CUI C, GUO R H, XIAO H Y, et al. Bi₂WO₆/Nb₂CT_x MXene hybrid

- nanosheets with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity for organic pollutants degradation[J]. Appl Surf Sci, 2020, 505: 144595.
- [52] ZHUGE Z H, LIU X J, CHEN T Q, et al. Highly efficient photocatalytic degradation of different hazardous contaminants by $\text{CaIn}_2\text{S}_4\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ schottky heterojunction: An experimental and mechanism study[J]. Chem Eng J, 2021, 421: 127838.
- [53] TAKATA T, JIANG J Z, SAKATA Y, et al. Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity[J]. Nature, 2020, 581: 411–414.
- [54] CORREDOR J, RIVERO M J, RANGEL C M, et al. Comprehensive review and future perspectives on the photocatalytic hydrogen production[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2019, 94(10): 3049–3063.
- [55] GUO C L, WU B G, YE S, et al. Enhancing the heterojunction component-interaction by *in-situ* hydrothermal growth toward photocatalytic hydrogen evolution[J]. J Colloid Interf Sci, 2022, 614: 367–377.
- [56] LI Y J, YIN Z H, JI G R, et al. 2D/2D/2D heterojunction of Ti_3C_2 MXene/ MoS_2 nanosheets/ TiO_2 nanosheets with exposed (001) facets toward enhanced photocatalytic hydrogen production activity[J]. Appl Catal B: Environ, 2019, 246: 12–20.
- [57] HUANG H M, SONG H, KOU J H, et al. Atomic-level insights into surface engineering of semiconductors for photocatalytic CO_2 reduction[J]. J Energy Chem, 2022, 67: 309–341.
- [58] LI J Y, WANG Z Y, CHEN H Y, et al. A surface-alkalinized Ti_3C_2 MXene as an efficient cocatalyst for enhanced photocatalytic CO_2 reduction over ZnO [J]. Catal Sci Technol, 2021, 11(14): 4953–4961.
- [59] YANG C, TAN Q Y, LI Q, et al. 2D/2D Ti_3C_2 MXene/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets heterojunction for high efficient CO_2 reduction photocatalyst: dual effects of urea[J]. Appl Catal B: Environ, 2020, 268: 118738.
- [60] ZHENG J Y, JIANG L, LYU Y H, et al. Green synthesis of nitrogen-to-ammonia fixation: Past, present, and future[J]. Energy Environ Mater, 2022, 5(2): 452–457.
- [61] XU C M, QIU P X, CHEN H, et al. Semi-crystalline graphitic carbon nitride with midgap states for efficient photocatalytic nitrogen fixation[J]. Appl Surf Sci, 2020, 529: 147088.
- [62] 周煜, 袁普, 相钰婧, 等. 可见光响应的 Fe-TiO_2 增强光催化合成氨活性[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(9): 1976–1984.
- ZHOU Yu, YUAN Pu, XIANG Yujing, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(9): 1976–1984.
- [63] XUE Y J, KONG X K, GUO Y C, et al. Synthesis of porous few-layer carbon nitride with excellent photocatalytic nitrogen fixation[J]. J Materiomics, 2020, 6(1): 128–137.
- [64] LIAO Y, QIAN J, XIE G, et al. 2D-layered Ti_3C_2 MXenes for promoted synthesis of NH_3 on P25 photocatalysts[J]. Appl Catal B: Environ, 2020, 273: 119054.
- [65] GAO W G, LI X M, LUO S J, et al. In situ modification of cobalt on MXene/ TiO_2 as composite photocatalyst for efficient nitrogen fixation[J]. J Colloid Interf Sci, 2021, 585: 20–29.
- [66] SUN B T, QIU P Y, LIANG Z Q, et al. The fabrication of 1D/2D CdS nanorod/ Ti_3C_2 MXene composites for good photocatalytic activity of hydrogen generation and ammonia synthesis[J]. Chem Eng J, 2021, 406: 127177.
- [67] SUN C, CHEN Z Q, CUI J, et al. Site-exposed Ti_3C_2 MXene anchored in N-defect $\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterostructure nanosheets for efficient photocatalytic N_2 fixation[J]. Catal Sci Technol, 2021, 11(3): 1027–1038.