

Nb₂O₅/Nb₂C 肖特基结的制备及全光谱催化降解性能研究

辛德华*, 王敏*, 张苑群, 朱文焱, 石雅宁, 李国栋
(运城学院 应用化学系, 山西 运城 044000)

摘要:以Nb₂AlC为原料,通过室温HF刻蚀结合原位水热反应制备Nb₂O₅/Nb₂C肖特基结。由于非金属等离子体Nb₂C和Nb₂O₅中氧空位协同的表面等离子共振效应,所制备Nb₂O₅/Nb₂C样品的全光谱吸收显著增强。光生载流子(包括热电子和热空穴)的复合因肖特基势垒的存在和界面内建电场的形成被显著抑制。因此,Nb₂O₅/Nb₂C的全光谱催化降解抗生素性能得到增强,在模拟太阳光照射下对盐酸四环素的降解速率为0.020 3 min⁻¹,分别为Nb₂AlC、Nb₂C和Nb₂O₅的4.61、2.74、2.18倍,在近红外光照射下的降解速率为0.003 7 min⁻¹,分别为Nb₂AlC、Nb₂C和Nb₂O₅的4.11、2.31、4.62倍,同时具有良好的循环稳定性。

关键词:Nb₂O₅; 二维碳化钨; 光催化; 抗生素降解; 增强机理

中图分类号:O643.3 文献标志码:A 文章编号:0253-2395(2025)06-1196-11

Preparation of Nb₂O₅/Nb₂C Schottky Junction and the Full-spectrum Driven Degradation Performance

XIN Dehua*, WANG Min*, ZHANG Yuanqun, ZHU Wenyao, SHI Yaning, LI Guodong
(Department of Applied Chemistry, Yuncheng University, Yuncheng 044000, China)

Abstract: Nb₂O₅/Nb₂C Schottky junction was prepared using Nb₂AlC as raw material by HF etching at room temperature combined with in-situ hydrothermal reaction. The full-spectrum absorption of Nb₂O₅/Nb₂C was significantly enhanced due to the synergistic surface plasmon resonance effect between non-metallic plasma of Nb₂C and oxygen vacancies in Nb₂O₅. Additionally, the existence of the Schottky barrier and the establishment of an internal electric field inhibit the recombination of photogenerated carriers, encompassing both hot electrons and hot holes. Hence, Nb₂O₅/Nb₂C exhibited the enhanced full-spectrum catalytic degradation performance for antibiotics. The degradation rate of Nb₂O₅/Nb₂C towards tetracycline hydrochloride (TC) under simulated sunlight irradiation was 0.020 3 min⁻¹, which was 4.61, 2.74 and 2.18 times higher than those of Nb₂AlC, Nb₂C and Nb₂O₅. Under near-infrared light irradiation, the degradation rate of TC by Nb₂O₅/Nb₂C could reach 0.003 7 min⁻¹, which was 4.11, 2.31 and 4.62 times higher than those of Nb₂AlC, Nb₂C and Nb₂O₅. Meanwhile, Nb₂O₅/Nb₂C possessed excellent cycling stability.

Key words: Nb₂O₅; Nb₂C MXene; photocatalysis; antibiotic degradation; enhancement mechanism

收稿日期:2024-05-13;接受日期:2024-10-21

基金项目:山西省基础研究计划项目(202303021222243);山西省高等学校科技创新计划项目(2023L306);运城学院校级项目(YQ-2020010;QZX-2023014;YQ-2023028;YY-202512)

作者简介:辛德华(1991-),男,山西运城人,博士,讲师,主要研究方向为光催化材料和发光材料。E-mail:xindehua2019@163.com

* 通信作者:辛德华(XIN Dehua),E-mail:xindehua2019@163.com;王敏(WANG Min),E-mail:sustwangmin@163.com

引文格式:辛德华,王敏,张苑群,等.Nb₂O₅/Nb₂C肖特基结的制备及全光谱催化降解性能研究[J].山西大学学报(自然科学版),2025,48(6):1196-1206. DOI: 10.13451/j.sxu.ns.2024143.

0 引言

抗生素的广泛使用在一定程度上促进了养殖业、畜牧业、医药等行业的快速发展,但由此带来的环境问题同样不可忽视^[1-3]。抗生素的滥用及废水的随意排放已经导致了严重的抗生素污染。水生生态系统中,抗生素的存在是增强细菌耐药性、诱发超级细菌的关键因素,同时有可能导致急性或慢性中毒^[2]。传统的污水处理方法,如物理化学吸附、微生物氧化、热/电催化氧化、膜分离等,无法彻底去除低浓度抗生素,有可能造成二次污染,同时具有能耗大、操作复杂等缺点^[4-5]。

半导体基光催化氧化技术已被证实可用于治理抗生素污染^[6-7]。光催化技术应用的关键在于半导体光催化材料的选择。五氧化二铌(Nb₂O₅)因具有成本低、易于合成、化学稳定性高和能带结构可调等特点在光催化领域引起了广泛关注^[8-9]。但是, Nb₂O₅无法利用可见-近红外光(约占太阳光谱95%),并且导电性差、光生电子-空穴对复合率高,制约了其在光催化抗生素治理领域的应用^[10-12]。

近年来,二维过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物(MXene)材料(Ti₃C₂、Nb₂C、V₂C等)在光催化领域已成为研究关注点之一^[13-17]。其由三元层状碳氮化物(MAX)相(Ti₃AlC₂、Nb₂AlC、V₂AlC等)刻蚀去除Al中间层而获得,表面含有的丰富多样的官能团使其展现出对有机污染物的强吸附能力^[18-19]。此外, MXene材料具有与贵金属相似的表面等离子共振(Surface Plasmon Resonance, SPR)效应,能够高效产生热电子和热空穴,驱动光催化反应的进行^[16, 20]。Wu等通过HF刻蚀结合超声波破碎制备得到的少层Ti₃C₂ MXene,在全光谱照射下可降解抗生素和有机染料;但Ti₃C₂ MXene热载流子的分离效率较低,导致其光催化降解性能较弱^[21]。

针对Nb₂C MXene载流子分离效率低的问题,同时为了提高宽禁带半导体Nb₂O₅对太阳能的利用率,本文通过HF刻蚀结合原位水热反应制备得到了Nb₂O₅/Nb₂C光催化材料,研究了其对盐酸四环素(Tetracycline Hydrochloride,

TC)的全光谱催化降解活性及循环稳定性。实验结果表明, Nb₂O₅/Nb₂C的降解性能明显高于单组分材料,该现象归因于界面肖特基结的形成及Nb₂C MXene和Nb₂O₅中氧空位协同的SPR效应。本策略为高活性全光谱响应光催化材料的开发及其在光催化污水处理领域的应用提供了新思路。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

1.1.1 实验试剂

Nb₂AlC(200目)购自吉林省一一科技有限公司,氢氟酸(HF,质量分数40%),无水乙醇(CH₃CH₂OH),氧化铌(Nb₂O₅),盐酸四环素(C₂₂H₂₅ClN₂O₈, TC),草酸钠(Na₂C₂O₄),对苯醌(C₆H₄O₂)及叔丁醇(C₄H₁₀O)购自国药集团化学试剂有限公司。

1.1.2 表征仪器

X射线衍射仪(X-ray Diffractometer, XRD, D/max-2200X, 日本理学株式会社),傅里叶变换红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR, TENSOR, 德国布鲁克公司),显微共焦拉曼光谱仪(Raman, Renishaw, 英国雷尼绍公司),扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, S-4800, 日本日立公司),比表面积及孔径分析仪(Surface Area and Pore Size Analyzer, NOVA2200e, 美国康塔仪器公司),X射线光电子能谱仪(X-ray Photoelectron Spectrometer, XPS, AXIS Supra, 日本岛津公司),紫外-可见-近红外分光光度计(Ultraviolet-Visible-Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectrometer, UV-Vis-NIR DRS, Cary 5000, 美国安捷伦科技公司),电子顺磁共振波谱仪(Electron Paramagnetic Resonance Spectrometer, EPR, A300, 德国布鲁克公司),荧光分光光度计(Photoluminescence Spectrophotometer, PL, F-4600, 日本日立公司),液相色谱-质谱联用仪(Liquid Chromatography-Mass Spectrometry, LC-MS, LC1290-QQQ-6470, 美国安捷伦科技公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 Nb₂C的制备

称取1.0 g Nb₂AlC粉体分散至20 mL HF中,在室温下磁力搅拌72 h。所得沉淀物使用

去离子水洗涤至上清液呈弱酸性后,再使用无水乙醇洗涤3次,70℃真空干燥12h后,即得 Nb_2C 粉体。

1.2.2 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{C}$ 的制备

称取0.4g Nb_2C 至40mL去离子水中,剧烈搅拌30min至分散均匀后,将所得悬浊液转移至50mL反应釜中,180℃反应6h。所得沉淀物洗涤后置于70℃真空干燥12h,即得 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{C}$ 粉体。

1.3 光催化活性测试

在50mL石英试管中加入20mg光催化剂,同时加入40mL的TC溶液($20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),光催化降解过程在CEL-LAB500多位光化学反应仪中进行。500W氙灯被用作模拟太阳光光源,配备800nm截止滤光片作为近红外光光源。首先在黑暗条件下搅拌30min,然后在光照下进行光催化反应。按照时间间隔取3mL分散液,滤头滤去催化剂粉体,上清液吸光度由紫外-可见吸收光谱测得,表征TC的降解情况。

1.4 光电化学测试

使用电化学工作站(CHI 660E型,上海辰华仪器有限公司)进行光电化学测试,实验采用标准三电极电解池:工作电极为涂有样品的氟掺杂二氧化锡(Fluorine-doped Tin Oxide, FTO)导电玻璃,对电极和参比电极分别为Pt片和饱和Ag/AgCl电极, $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液作为电解液,并以500W氙灯模拟太阳光。工作电极的制备:20mg催化剂在超声下分散至0.2mL萘酚和1mL乙醇混合液,随后涂敷于FTO玻璃上,于150℃干燥2h,即得工作电极。

2 结果与讨论

2.1 材料的结构表征

2.1.1 物相组成和晶体结构分析

通过XRD表征样品的晶体结构和物相组成。原料及样品的XRD谱显示在图1(a)中。如图所示,与HF反应后, Nb_2AlC 的特征衍射峰消失,同时可以观察到 Nb_2C 的特征衍射峰,表明 Nb_2AlC 中的Al层被成功刻蚀。 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{C}$ 的XRD图谱中, Nb_2O_5 和 Nb_2C 的衍射峰共存,表明成功制备得到了 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{C}$ 复合材料;此

外, Nb_2O_5 的原位生长导致 Nb_2C 的衍射峰明显向高角度方向偏移。

通过FT-IR光谱分析样品的价键类型及官能团信息。如图1(b)所示, Nb_2AlC 、 Nb_2C 和 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{C}$ 的FT-IR光谱中,位于 3408cm^{-1} 和 1614cm^{-1} 左右的吸收峰分别对应于表面吸附水分子中-OH羟基的伸缩振动和弯曲振动; Nb_2C 和 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{C}$ 的光谱中,可以观察到C-F键的伸缩振动峰($\sim 1028\text{cm}^{-1}$)、Nb=O键的伸缩振动峰($\sim 905\text{cm}^{-1}$)及Nb-O-Nb键的角振动峰($\sim 647\text{cm}^{-1}$)^[22-23]。与单组分 Nb_2C 相比, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{C}$ 中Nb=O和Nb-O-Nb键的特征吸收峰发生了轻微偏移。

样品的Raman光谱如图1(c)所示, Nb_2AlC 的Raman光谱中可以观察到Nb-Al键($900\text{cm}^{-1}\sim 1000\text{cm}^{-1}$)和C原子($1300\text{cm}^{-1}\sim 1600\text{cm}^{-1}$)的特征振动峰^[16,24];HF刻蚀后,Nb-Al键的特征峰消失,进一步表明Al层被成功刻蚀。在 Nb_2O_5 的Raman光谱中,位于 229cm^{-1} 和 693cm^{-1} 左右的特征峰分别对应于Nb-O-Nb键的伸缩振动模和Nb-O键的对称伸缩振动模^[25]。 Nb_2C 与 Nb_2O_5 复合后,两者的Raman峰均发生了轻微偏移,结合XRD和FT-IR测试结果可知, Nb_2O_5 与 Nb_2C 之间存在强相互作用^[25-26],该现象归因于界面肖特基结的形成。

2.1.2 微观形貌和孔结构分析

通过SEM图观察样品的微观形貌。如图2(a)所示, Nb_2AlC 表现为表面附着有小颗粒的块状堆积形貌。 Nb_2C 则表现为层状堆积形貌(图2(b)),进一步表明Al层被成功刻蚀。图2(c)-图2(d)为 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{C}$ 的SEM图,图中的圆柱状结构归属于 Nb_2O_5 ,其直径约为440nm。 Nb_2O_5 在 Nb_2C 的表面及层间原位生长,且两者之间的界面接触紧密,这一结构提高了光生载流子的分离效率和转移速率。

样品的 N_2 吸附-脱附曲线如图3(a)所示,所有样品的吸附曲线均为IV型曲线,表明所制备光催化剂为介孔材料^[27-29]。样品的孔结构的比表面积、孔体积及平均孔径等参数列在表1中, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{C}$ 的比表面积最大,为 $15.7\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。图3(b)为样品的孔径分布曲线,样品的孔尺寸

介于 5 nm~50 nm 之间,与其介孔结构相对应。由表 1 可知, Nb₂O₅/Nb₂C 的总的孔体积最大,为 0.063 cm³·g⁻¹, 其平均孔径 (17.10 nm) 略小于 Nb₂C (17.96 nm)。

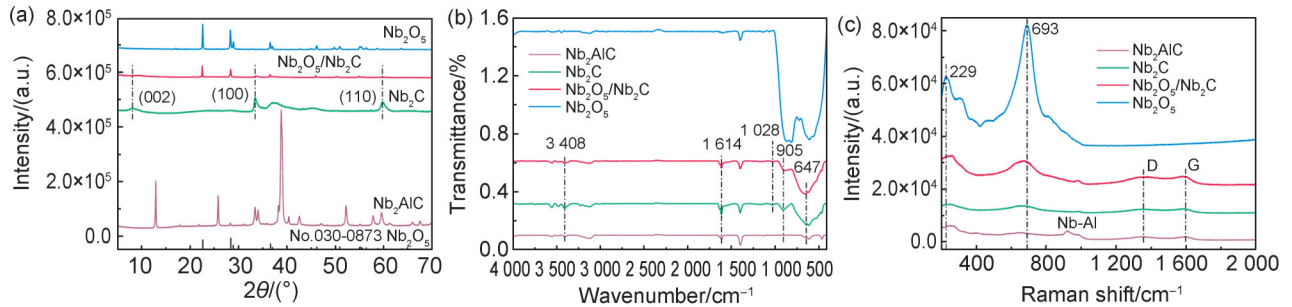


图 1 样品的 XRD 图谱(a), FT-IR 光谱(b)和 Raman 光谱(c)

Fig. 1 The XRD patterns(a), FT-IR spectra (b) and Raman spectra (c) of the samples

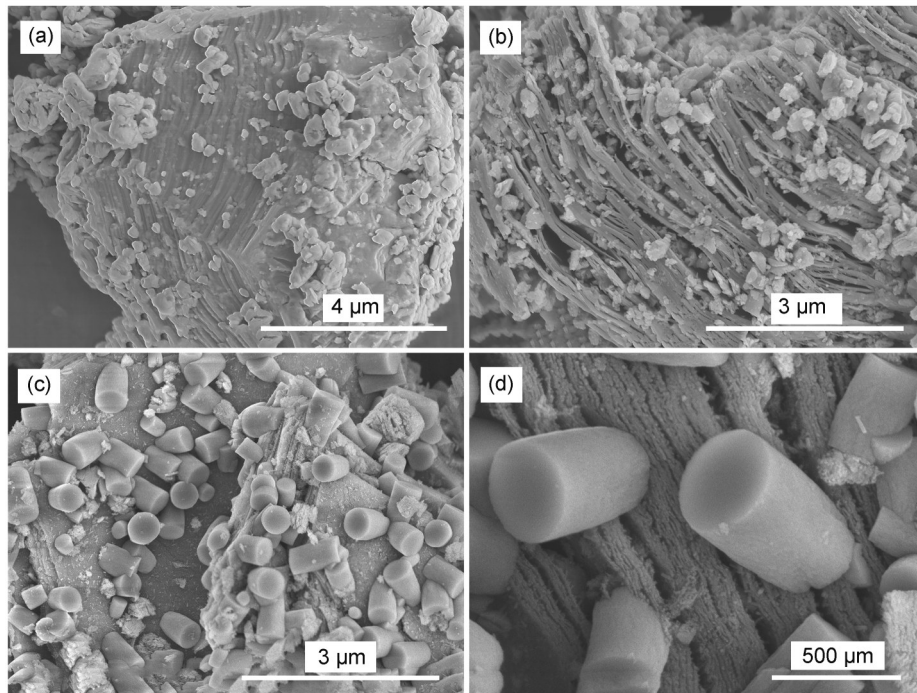


图 2 样品的 SEM 图

(a) Nb₂AlC; (b) Nb₂C; (c) Nb₂O₅/Nb₂C 的低倍形貌; (d) Nb₂O₅/Nb₂C 的高倍形貌

Fig. 2 SEM images of the samples

(a) Nb₂AlC; (b) Nb₂C; (c) Nb₂O₅/Nb₂C at low magnification; (d) Nb₂O₅/Nb₂C at high magnification

2.1.3 元素组成和化学态分析

通过 XPS 测试进一步揭示样品的元素组成和化学态。Nb₂O₅ 和 Nb₂O₅/Nb₂C 的 XPS 全谱中可以观察到 C、Nb 和 O 元素的特征峰 (图 4 (a))。图 4(b) 为高分辨的 Nb 3d 图谱。对于 Nb₂O₅ (Nb₂O₅/Nb₂C), 位于 209.58 eV 和 206.88 eV (209.98 eV 和 207.08 eV) 处的特征峰分别对应 Nb 3d_{3/2} 和 Nb 3d_{5/2} 轨道^[15]。除此之外, Nb₂O₅/Nb₂C 的 Nb 3d 图谱中可以观察到 Nb—C 键的特征峰。样品高分辨的 O 1s 图谱可被拟合为 2

个特征峰,高结合能和低结合能处的峰位分别归属于 Nb—OH 键和 Nb—O—Nb 键^[27]。Nb₂O₅/Nb₂C 中氧元素的结合能明显高于单组分 Nb₂O₅, 即与 Nb₂C 耦合后,氧元素的电子云密度减小,表明界面处极化电荷由 Nb₂O₅ 向 Nb₂C 转移,从而形成肖特基结。

2.2 材料的光学和光电化学性质研究

2.2.1 光学性质分析

通过 UV-Vis-NIR DRS 光谱表征样品的光学性质。如图 5(a) 所示, Nb₂O₅ 仅可吸收紫外

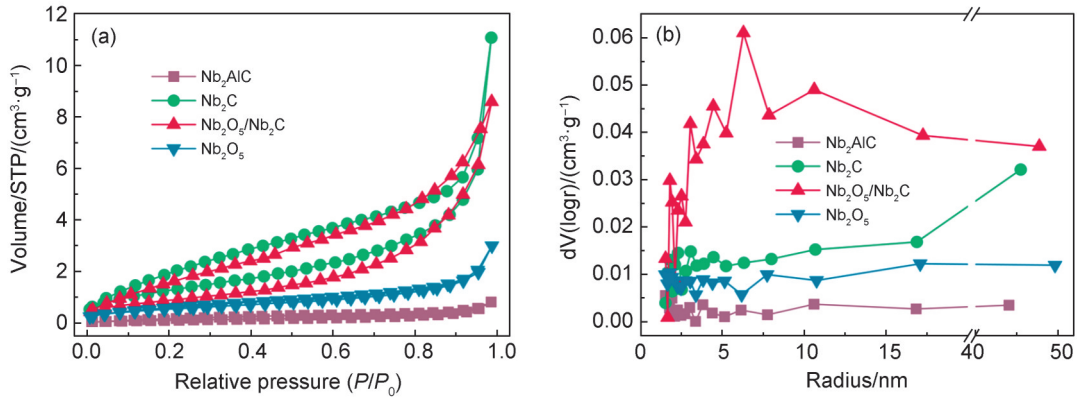


图3 样品的N₂吸附-脱附等温曲线(a)和孔径分布曲线(b)

Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherm curves (a) and pore size distribution curves of the samples (b)

表1 样品的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of the samples

样品	比表面积 /(m ² ·g ⁻¹)	总的孔体积 /(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径 /nm
Nb ₂ AlC	1.72	0.005 4	15.29
Nb ₂ C	9.30	0.033	17.96
Nb ₂ O ₅ /Nb ₂ C	15.7	0.063	17.10
Nb ₂ O ₅	8.39	0.020	15.30

光,其光吸收边约为407 nm。Nb₂AlC表现出全光谱吸收特性,其在可见光和近红外光范围内的特征吸收分别归因于横向表面等离激元共振(Transverse Surface Plasmon Resonance, TSPR)和纵向表面等离激元共振(Longitudinal Surface Plasmon Resonance, LSPR)效应^[16]。Al层被HF刻蚀后,形成金属空位和局域空穴态,导致SPR效应增强^[21]。因此,Nb₂C的全光谱吸收强度明显高于Nb₂AlC。Nb₂O₅/Nb₂C在200 nm~1 200 nm的光吸收低于单组分Nb₂C,但在1 200 nm~2 600 nm的吸收强度略高于Nb₂C,该现象归因于Nb₂O₅中氧空位的存在。Nb₂O₅/Nb₂C的EPR图谱(图5(a)中插图)在g=2.002处可以观察

到明显的特征信号,进一步证实了其晶格中氧空位的存在^[30]。根据Kubelka-Munk转换曲线(图5(b)),计算得到Nb₂O₅的带隙能约为3.19 eV。如图5(c)所示,Nb₂O₅的价带电势为+2.52 eV;根据公式 $E_{CB}=E_{VB}-E_g$,计算得到其导带电势为-0.67 eV。

2.2.2 光电化学性质分析

通过PL光谱和电化学阻抗图谱表征样品的光电化学性质。图6(a)为所制备样品的PL光谱,激发波长为370 nm。由图可知,单组分Nb₂AlC和Nb₂O₅具有相对较强的荧光发射峰;Nb₂C的发射峰强度明显低于Nb₂AlC,且向长波长方向偏移。Nb₂O₅/Nb₂C的发射峰强度最低,表明Nb₂O₅与Nb₂C复合可以抑制光生载流子复合,提高电子-空穴对的分离效率^[31]。图6(b)显示了样品的电化学阻抗图谱,采用ZSimpWin软件对Nyquist点图进行拟合,等效模拟电路如图6(b)中插图所示,其中代表电荷转移电阻其中 R_s 、 C 、 R_{ct} 、 Q 和 R 分别代表溶液电阻、空间电荷电容、电荷转移电阻、电化学双电层电容和电极电阻^[32]。Nb₂AlC、

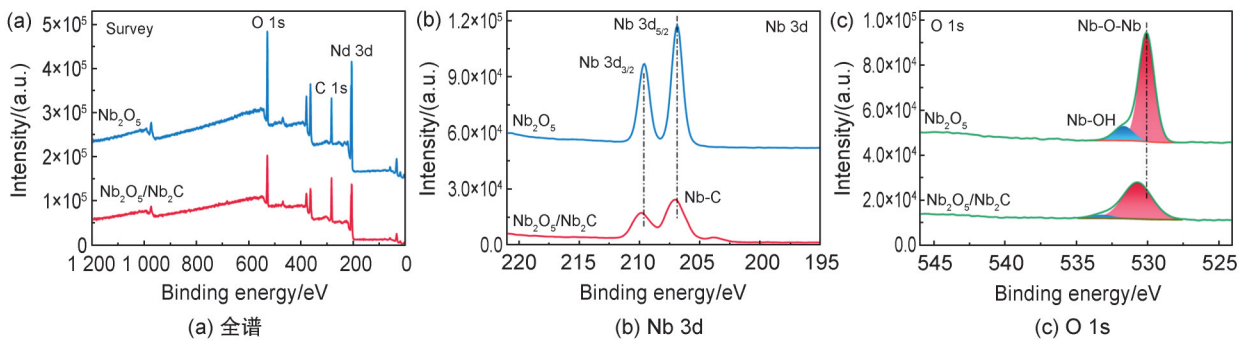


图4 Nb₂O₅和Nb₂O₅/Nb₂C的XPS图谱

Fig. 4 XPS spectra of Nb₂O₅ and Nb₂O₅/Nb₂C

Nb₂C、Nb₂O₅/Nb₂C 和 Nb₂O₅ 的电荷转移电阻分别为 183.4 kΩ、97.1 kΩ、90.7 kΩ 和 162.8 kΩ, Nb₂O₅/Nb₂C 的电荷转移电阻最小, 有利于光生载流子的界面传输。

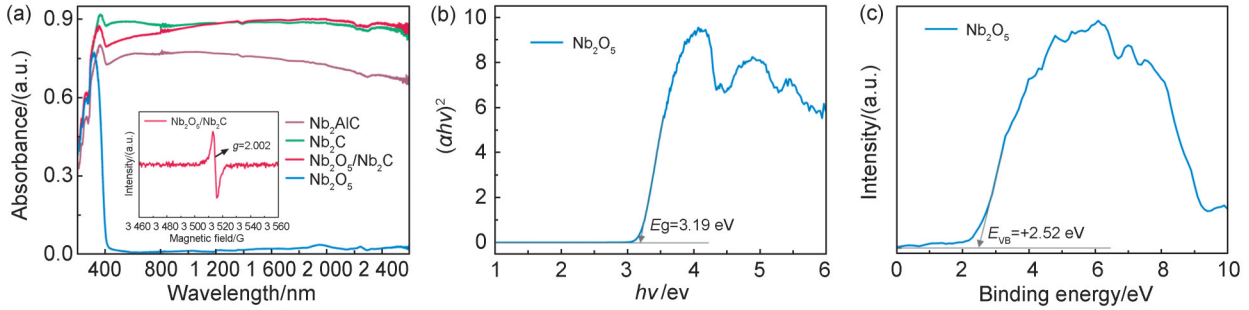


图5 样品的光物理性质图谱

(a) 样品的紫外-可见-近红外漫反射光谱; (b) Nb₂O₅的 Kubelka-Munk 转换曲线和 (c) Nb₂O₅的 XPS-VB 图谱

Fig. 5 The photophysical properties of the samples

(a) UV-vis-NIR DRS of the samples; (b) Kubelka-Munk transformation curve of Nb₂O₅; (c) XPS-VB spectrum of Nb₂O₅

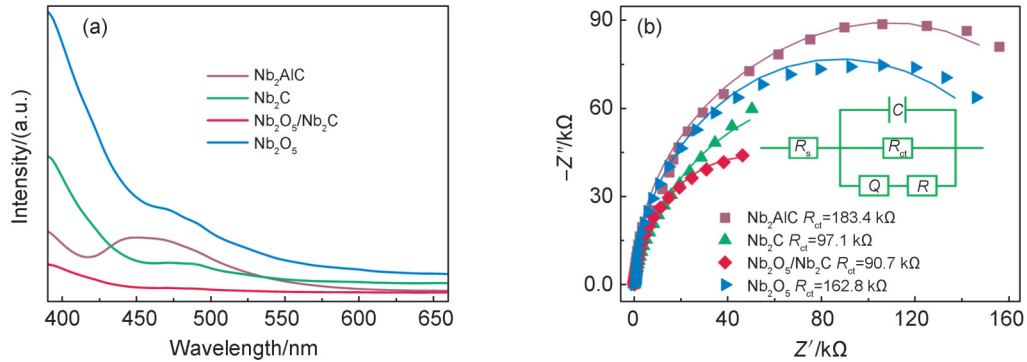


图6 样品的光致发光光谱(a)和电化学阻抗图谱(b)

Fig. 6 PL spectra (a) and electrochemical impedance spectroscopy (b) of the samples

2.3 材料的光降解性能研究

2.3.1 模拟太阳光下催化材料的催化性能分析

通过光催化反应系统测试了样品在模拟太阳光照射下对 TC 的降解曲线。如图 7(a) 所示, Nb₂O₅/Nb₂C 的光催化活性明显高于单组分材料。使用模拟太阳光照射 60 min 后, 单一组分的

Nb₂AlC、Nb₂C 和 Nb₂O₅ 对 TC 的降解效率分别为 26.14%、38.79% 和 45.28%, 而 Nb₂O₅/Nb₂C 对 TC 的降解效率则增大至 71.88%; 在图 7(b) 的动力学曲线中, Nb₂O₅/Nb₂C 对 TC 的降解速率为 0.020 3 min⁻¹, 分别为 Nb₂AlC、Nb₂C 和 Nb₂O₅ 的 4.61、2.74 和 2.18 倍。

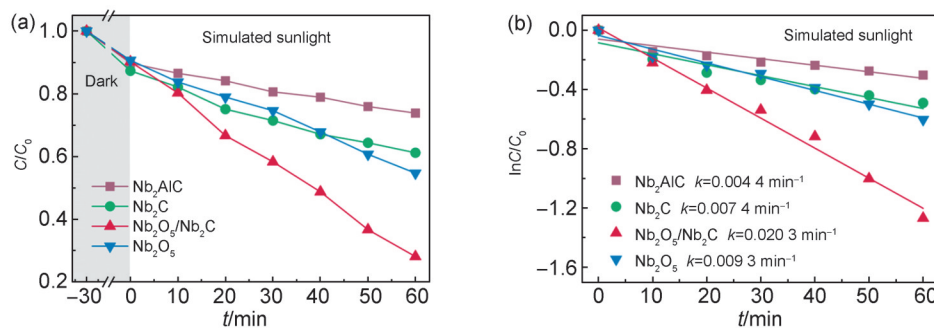


图7 所制备样品在模拟太阳光照射下对 TC 的降解曲线(a)和相应的动力学曲线(b)

Fig. 7 Degradation curves (a) and corresponding kinetic curves (b) of the prepared samples towards TC under simulated sunlight light irradiation

2.3.2 近红外光下催化材料的催化性能分析

通过光催化反应系统测试了样品在近红外光照射下对 TC 的降解曲线。如图 8(a) 所示,光照 180 min 后, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{C}$ 的降解效率由 18.86% (Nb_2AlC)、30.23% (Nb_2C)、17.39% (Nb_2O_5) 增大

至 51.22%; 相应的降解速率由 0.0009 min^{-1} 、 0.0016 min^{-1} 、 0.0008 min^{-1} 增大至 0.0037 min^{-1} , 如图 8(b) 所示。结果表明, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{C}$ 表现出增强的全光谱催化降解活性, 该现象归因于界面肖特基结的形成及光学性质的改善。

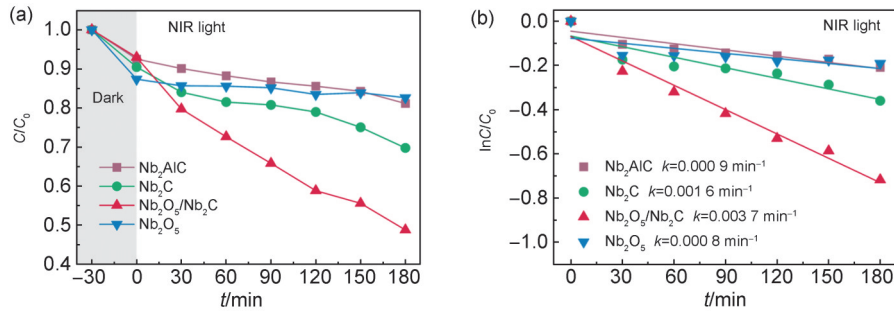


图 8 所制备样品在近红外光照射下对 TC 的降解曲线(a)和相应的动力学曲线(b)

Fig. 8 Degradation curves (a) and corresponding kinetic curves (b) of the prepared samples towards TC under NIR light irradiation

2.3.3 循环稳定性分析

通过循环实验表征 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{C}$ 的稳定性。如图 9(a) 和图 9(b) 所示, 在模拟太阳光和近红外光照射下, 经过连续的 5 次循环反应后,

$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{C}$ 对 TC 的降解效率分别降低了约 2.03% 和 4.26%。循环反应期间, 催化剂表面的部分活性位点被反应物和产物占据, 导致催化活性轻微降低^[33-34]。

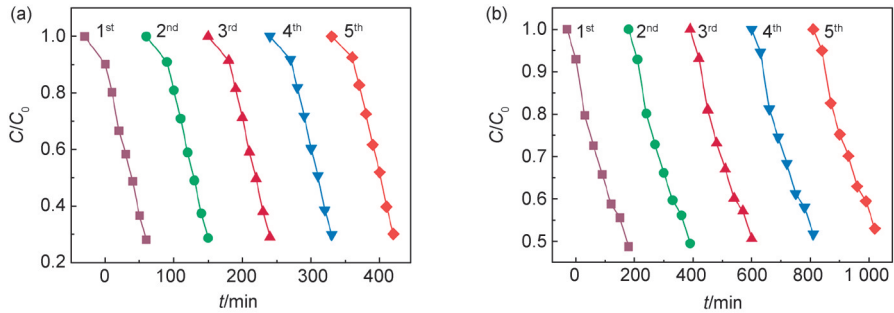


图 9 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{C}$ 在模拟太阳光(a)和近红外光(b)照射下光催化降解 TC 的循环实验结果

Fig. 9 Cycle experiment results of photocatalytic degradation of TC by $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{C}$ under simulated sunlight (a) and NIR light irradiation (b)

2.3.4 TC 的降解路径分析

通过 LC-MS 技术检测 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{C}$ 光催化降解 TC 的中间产物并分析降解路径。模拟太阳光照射 60 min 后, TC 降解液的 LC-MS 分析中, 于不同保留时间 (retention times, rt) 处采集的质谱如图 10(a-f) 所示, 插图为中间产物的结构示意图及相应的质荷比 (m/z)。根据测试结果及相关的文献报道^[35-44], 推测出 TC 存在 3 种可能的降解路径, 如图 10(g) 所示。路径 I 中, TC ($m/z=445$) 通过去羟基化作用转变为 P1 ($m/z=461$), P1 去乙酰基化转化为 P4 ($m/z=418$)。路径 II 中, TC 经过去甲基化和氧化反

应逐步转变为 P3 ($m/z=431$) 和 P5 ($m/z=415$)。路径 III 中, TC 通过羟基化氧化反应转变为 P2 ($m/z=459$), P2 脱去羟基和氨基基团生成 P6 ($m/z=413$)。随后, 产物 P4、P5 和 P6 被分解为 P7 ($m/z=218$) 和 P8 ($m/z=142$), P9 和 P8 通过氧化裂解反应进一步被转变为 P9 ($m/z=128$) 和 P10 ($m/z=110$)。最终, P9 和 P10 被分解为 H_2O 、 CO_2 或其他小分子。

2.4 材料的全光谱催化机理研究

据文献^[24]报道, Nb_2O_5 和 Nb_2C 的功函数分别为 3.71 eV 和 4.12 eV, 即 Nb_2O_5 的费米能级高于 Nb_2C 。 Nb_2O_5 与 Nb_2C 接触时, Nb_2O_5 的自由电

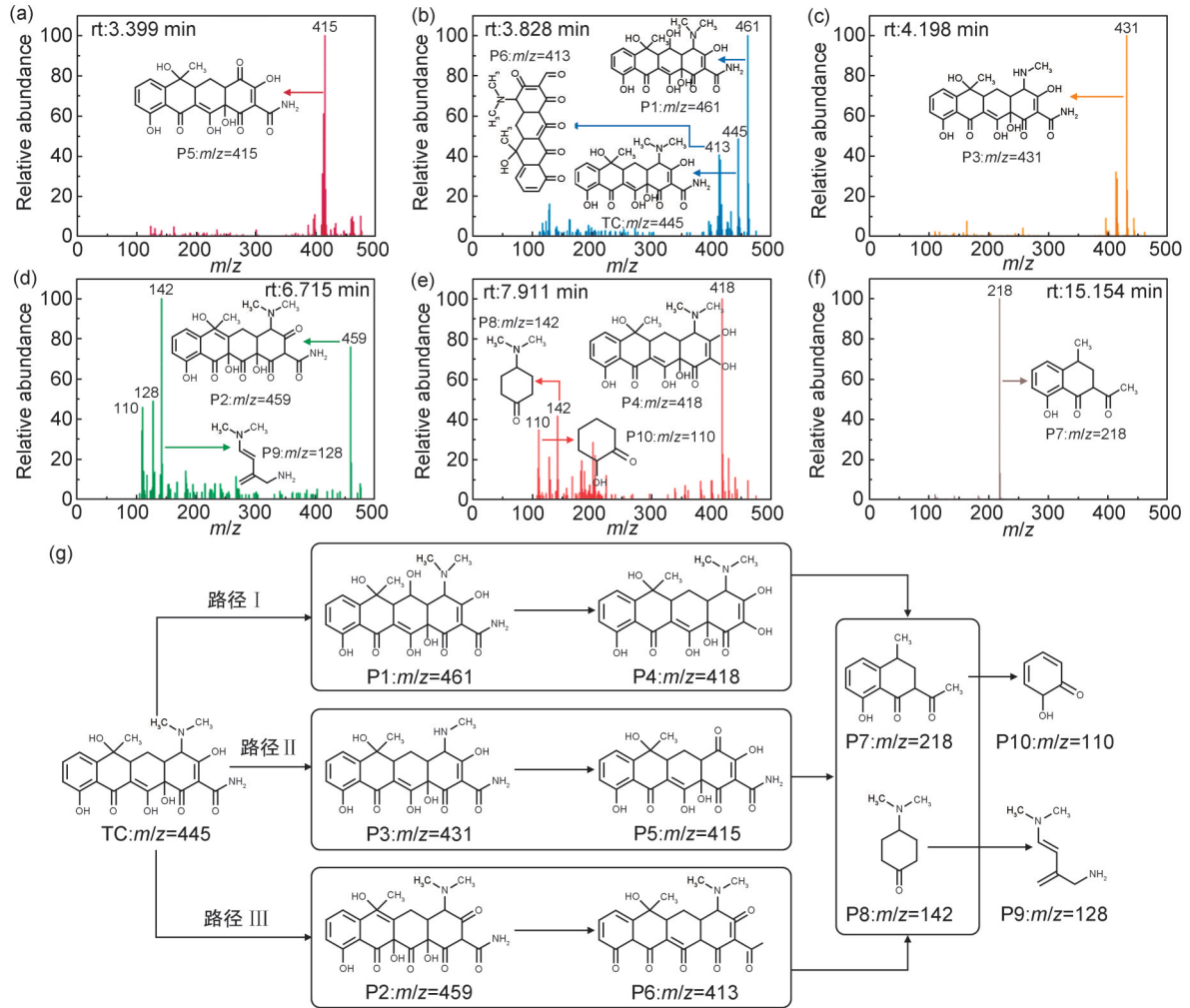


图 10 Nb₂O₅/Nb₂C 光催化降解 TC 降解液的 LC-MS 分析中, 于不同 rt 处采集的质谱图及可能反应路径 (a) rt: 3.399 min, (b) rt: 3.828 min, (c) rt: 4.198 min, (d) rt: 6.715 min, (e) rt: 7.911 min, (f) rt: 15.154 min; (g) 光催化降解 TC 可能的反应路径

Fig. 10 Mass spectra at different retention times (rt) from the LC-MS analysis of the photodegradation solution of TC by Nb₂O₅/Nb₂C under simulated solar light irradiation for 60 minutes and the possible reaction pathways (a) rt: 3.399 min, (b) rt: 3.828 min, (c) rt: 4.198 min, (d) rt: 6.715 min, (e) rt: 7.911 min, (f) rt: 15.154 min; (g) the possible reaction pathways for photocatalytic degradation of TC

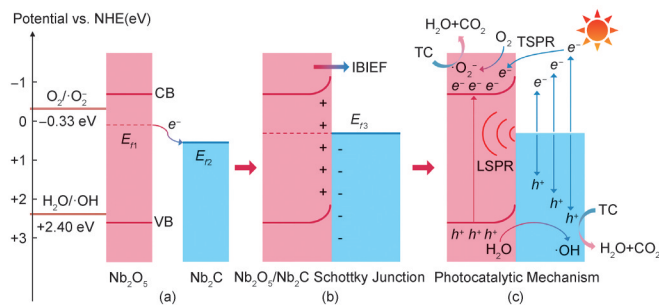


图 11 Nb₂O₅/Nb₂C 的能带结构 (a) 肖特基结形成前, (b) 肖特基结形成后; (c) Nb₂O₅/Nb₂C 肖特基结的全光谱催化机理

Fig. 11 Band structure of Nb₂O₅/Nb₂C

(a) before the formation of schottky junction; (b) after the formation of Schottky junction; (c) full-spectrum catalytic mechanism of Nb₂O₅/Nb₂C Schottky junction

子转移至 Nb_2C ,直至费米能级相平(图11(a))。界面处, Nb_2O_5 的能带边缘向上弯曲,形成由 Nb_2O_5 指向 Nb_2C 的界面内建电场(图11(b))。如图11(c)所示,全光谱照射下, Nb_2O_5 的价带电子跃迁至导带,在价带留下空穴;同时, Nb_2C 因SPR激发产生高能热电子和热空穴^[16]。内建电场驱动下,高能热电子可以越过肖特基势垒,向 Nb_2O_5 的导带位置弛豫,从而抑制热载流子复合。 Nb_2C 的LSPR和TSPR效应能够分别加速 Nb_2O_5 的电子跃迁及促进界面电荷迁移,使光生载流子的分离效率得到进一步提升。 Nb_2O_5 的

导带电子与 O_2 反应产生 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基,其价带空穴、 Nb_2C 的高能热空穴与 H_2O 反应产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基。通过EPR测试验证 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基和 $\cdot\text{OH}$ 自由基,二甲基吡啶氮氧化物(DMPO)被用作捕获剂,结果如图12(a)和(b)所示。 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{C}$ 在300 W 氙灯照射10 min后,可以观察到 $\text{DMPO}\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 的特征信号峰,表明 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{C}$ 在光照时可以产生 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基和 $\cdot\text{OH}$ 自由基,与上述描述相符。最终,TC通过与上述活性物种和空穴反应,被分解为 H_2O 、 CO_2 或其他小分子。

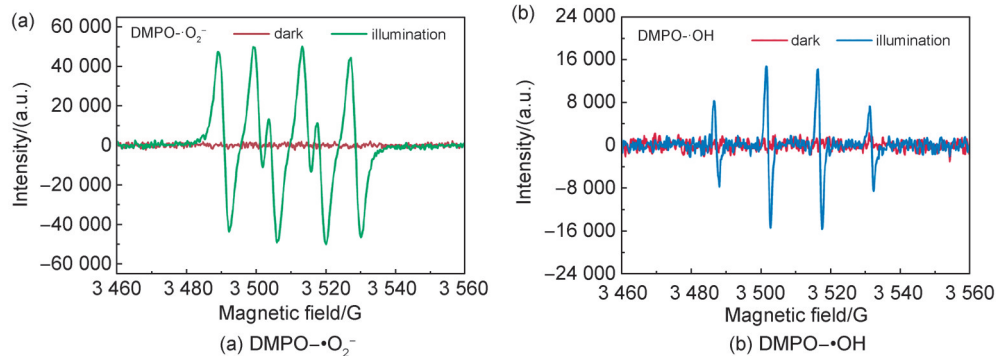


图12 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{C}$ 在暗光及光照10 min后的EPR图谱

Fig. 12 EPR spectra produced by $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{C}$ in dark and after illumination for 10 min

3 结论

本文通过HF刻蚀结合原位水热反应成功制备得到了 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{C}$ 肖特基结,XRD、FT-IR及Raman测试结果表明, Nb_2O_5 与 Nb_2C 之间存在强相互作用。 Nb_2C 与 Nb_2O_5 中氧空位协同的SPR效应提高了材料体系对太阳能的利用率,界面肖特基结的形成提高了光生载流子的分离效率。因此, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{C}$ 的全太阳光谱催化活性被显著提升,同时具有良好的循环稳定性。本文为高活性全光谱响应光催化材料的设计、制备及其在光催化环境修复领域的应用提供了新策略。

参考文献:

- [1] YANG W Q, LI J, YAO Z L, *et al.* A Review on the Alternatives to Antibiotics and the Treatment of Antibiotic Pollution: Current Development and Future Prospects[J]. *Sci Total Environ*, 2024, **926**: 171757. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.171757.
- [2] YU C, PANG H, WANG J H, *et al.* Occurrence of Antibiotics in Waters, Removal by Microalgae-based Systems, and Their Toxicological Effects: A Review[J]. *Sci Total Environ*, 2022, **813**: 151891. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.151891.
- [3] ZHAO F, YU Q, ZHANG X. A Mini-Review of Antibiotic Resistance Drivers in Urban Wastewater Treatment Plants: Environmental Concentrations, Mechanism and Perspectives, *Water*[J]. *Water*, 2023, **15**(17): 3165. DOI: 10.3390/w15173165.
- [4] YU G L, SUN Q F, YANG Y, *et al.* BiOCl-based Composites for Photocatalytic Degradation of Antibiotics: A Review of Synthesis Method, Modification, Factors Affecting Photodegradation and Toxicity Assessment[J]. *J Alloys Compd*, 2024, **981**: 173733. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.173733.
- [5] PU S L, ZHAO Q R, LUO X, *et al.* In-situ Synthesis of AgCl/ WO_3 Loaded with G- C_3N_4 as Dual Z-scheme Heterojunction for Boosting Photocatalytic Degradation of Antibiotics[J]. *Surf Interfaces*, 2024, **46**: 104016. DOI: 10.1016/j.surfin.2024.104016.
- [6] HUA X Y, CHEN H J, WANG Z W, *et al.* Design of Magnetically Separable Double Z-scheme $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$ Heterojunction with Enhanced Photocatalytic Degradation of Antibiotics Under Visible Light Irradiation[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, **347**: 127632. DOI: 10.1016/j.

- seppur.2024.127632.
- [7] LIU J F, DONG Y B, LIU Q J, *et al.* MoS₂-based Nanocomposites and Aerogels for Antibiotic Pollutants Removal from Wastewater by Photocatalytic Degradation Process: A Review[J]. *Chemosphere*, 2024, **354**: 141582. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2024.141582.
- [8] ÜCKER C L, RIEMKE F, GOETZKE V, *et al.* Facile Preparation of Nb₂O₅/TiO₂ Heterostructures for Photocatalytic Application[J]. *Chem Phys Impact*, 2022, **4**: 100079. DOI: 10.1016/j.chphi.2022.100079.
- [9] ÜCKER C L, RODRIGUES F S M, RIEMKE F C, *et al.* Surface Modification of T-Nb₂O₅ with Low-crystallinity Nb₂O₅ to Enhance Photocatalytic Degradation of Rhodamine B[J]. *Ceram Int*, 2023, **49**(21): 34333–34338. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.08.143.
- [10] LI R Y, LIU X Y, LI Z J. Nb₂O₅-graphene Heterojunction Composite with Ultrahigh Photocatalytic Activity for Solar Light Driven Photodegradation of Ciprofloxacin[J]. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2024, **446**: 115188. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2023.115188.
- [11] ZENG M, WU Y T, WANG Y, *et al.* Silver Nanoparticle-enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction over Ag/Nb₂O₅ Under UV-Vis Light Irradiation[J]. *Appl Catal A Gen*, 2023, **666**: 119412. DOI: 10.1016/j.apcata.2023.119412.
- [12] GARCÍA-LÓPEZ E I, GENCO A, LAGOSTINA V, *et al.* Photocatalytic Generation of H₂ by Photoreforming of Organics in Aqueous Suspension of Nb₂O₅/C₃N₄ Composites[J]. *Catal Today*, 2023, **423**: 114283. DOI: 10.1016/j.cattod.2023.114283.
- [13] WANG L X, LIU K, FU T, *et al.* Multiple Effects of Nano-carbon Coating on Mediating Schottky Barrier Height, Inhibiting Ti₃C₂ Oxidation and Elevating Photocatalytic Activity in BiOBr/Carbon-coated Ti₃C₂/Exfoliated Bentonite[J]. *Chem Eng J*, 2024, **480**: 148252. DOI: 10.1016/j.cej.2023.148252.
- [14] XIONG X, ARSHAD N, TAO J Y, *et al.* Hierarchical Ti₃C₂/BiVO₄ Microcapsules for Enhanced Solar-driven Water Evaporation and Photocatalytic H₂ Evolution[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2024, **668**: 385–398. DOI: 10.1016/j.jcis.2024.04.081.
- [15] LI K, ZHU J Q, ZHOU W B, *et al.* Visible-light-driven Photocatalytic Properties of Nb₂C/Bi₂WO₆ Hybrids with 2D/2D Structure for Efficient Pollutant Removal[J]. *J Alloys Compd*, 2023, **968**: 171955. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.171955.
- [16] LIU T, TAN G Q, FENG S J, *et al.* Dual Localized Surface Plasmon Resonance Effect Enhances Nb₂AlC/Nb₂C MXene Thermally Coupled Photocatalytic Reduction of CO₂ Hydrogenation Activity[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2023, **652** (Pt A): 599–611. DOI: 10.1016/j.jcis.2023.08.097.
- [17] ZHOU W B, YU B, ZHU J Q, *et al.* Hierarchical ZnO/MXene (Nb₂C and V₂C) Heterostructure with Efficient Electron Transfer for Enhanced Photocatalytic Activity [J]. *Appl Surf Sci*, 2022, **590**: 153095. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.153095.
- [18] GAO L L, WANG H, ZHOU Y L, *et al.* Preparation of Ti₃C₂Tx-based MXene Composite Aerogel and Its Adsorption Performance for Dibutyl Phthalate[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2024, **686**: 133452. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2024.133452.
- [19] LIU H Z, WANG X L, WANG R X, *et al.* Computational Investigations on the Performance of Transition Metal Carbide (MXene) for Methylene Blue Dye Adsorption and Remediation from Wastewater[J]. *Mater Today Commun*, 2024, **39**: 108735. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2024.108735.
- [20] WU Q, TAN L, LIU X M, *et al.* The Enhanced Near-infrared Photocatalytic and Photothermal Effects of MXene-based Heterojunction for Rapid Bacteria-killing [J]. *Appl Catal B Environ*, 2021, **297**: 120500. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120500.
- [21] ZHANG B X, WANG Y, WANG Z Q, *et al.* Surface Plasmon Resonance Effects of Ti₃C₂ MXene for Degradation of Antibiotics Under Full Spectrum[J]. *Appl Catal B Environ*, 2023, **339**: 123132. DOI: 10.1016/j.apcatb.2023.123132.
- [22] QARAAH F A, MAHYOUB S A, HEZAMA A, *et al.* Synergistic Effect of Hierarchical Structure and S-scheme Heterojunction over O-doped G-C₃N₄/N-doped Nb₂O₅ for Highly Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction[J]. *Appl Catal B Environ*, 2022, **315**: 121585. DOI: 10.1016/j.apcatb.2022.121585.
- [23] CHEN Y M, WANG Z R, ZHANG Y, *et al.* S-scheme and Schottky Junction Synchronous Regulation Boost Hierarchical CdS@Nb₂O₅/Nb₂CTx (MXene) Heterojunction for Photocatalytic H₂ Production[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, **15**(16): 20027–20039. DOI: 10.1021/acsami.2c21049.
- [24] TAYYAB M, LIU Y J, LIU Z G, *et al.* One-pot *In-situ* Hydrothermal Synthesis of Ternary In₂S₃/Nb₂O₅/Nb₂C Schottky/S-scheme Integrated Heterojunction for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, **628**(Pt B): 500–512. DOI: 10.1016/j.jcis.2022.08.071.
- [25] BI X, DU G H, KALAM A, *et al.* Constructing Anatase TiO₂/Amorphous Nb₂O₅ Heterostructures to Enhance Photocatalytic Degradation of Acetaminophen and Nitrogen Oxide[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, **601**: 346–354. DOI: 10.1016/j.jcis.2021.05.120.
- [26] 白惊雷, 杨斌盛, 刘斌. Bi/C₃N₅光催化材料制备及降解活性[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2022, **45**(5): 1319–1325. DOI: 10.13451/j.sxu.ns.2020133.

- BAI J L, YANG B S, LIU B. Preparation and Degradation Activity of Bismuth Doped C_3N_5 Photocatalytic Materials [J]. *J Shanxi Univ Nat Sci Ed*, 2022, **45**(5): 1319–1325. DOI: 10.13451/j.sxu.ns.2020133.
- [27] WANG Y W, HU X S, SONG H R, *et al.* Oxygen Vacancies in Actinia-like Nb_2O_5/Nb_2C MXene Heterojunction Boosting Visible Light Photocatalytic NO Removal[J]. *Appl Catal B Environ*, 2021, **299**: 120677. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120677.
- [28] LIN B, CHEN H, ZHOU Y, *et al.* 2D/2D Atomic Double-layer WS_2/Nb_2O_5 Shell/Core Nanosheets with Ultrafast Interfacial Charge Transfer for Boosting Photocatalytic H_2 Evolution[J]. *Chin Chemical Lett*, 2021, **32**(10): 3128–3132. DOI: 10.1016/j.ccllet.2021.03.057.
- [29] HE Y H, CHEN X, WU Z S, *et al.* In Situ Fabrication of N-doped Ti_3C_2Tx -MXene-modified BiOBr Schottky Heterojunction with High Photoelectron Separation Efficiency for Enhanced Photocatalytic Ammonia Synthesis [J]. *J Alloys Compd*, 2023, **969**: 172470. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.172470.
- [30] LIU Y Q, YI W J, LI C Q, *et al.* Enwrapping $ZnIn_2S_4$ on Vacancy-rich Nb_2O_5 Nanoplates for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution[J]. *Inorg Chem Front*, 2024, **11**(2): 571–578. DOI: 10.1039/D3Q102049E.
- [31] YU R, WANG Y Y, HAO Y X, *et al.* B-NI-Y Ions Tri-doped Modified Fe_2O_3/SnO_2 Composite Films for Photocatalytic Degradation of Pollutants[J]. *Appl Surf Sci*, 2024, **655**: 159622. DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.159622.
- [32] WANG M, XIN D H, ZHANG W, *et al.* Defects and Plasma Ag Co-modified S-scheme $Ag/NVs-CN/Bi_2O_3/CO_3$ Heterojunction with Multilevel Charge Transfer Channels for Boosting Full-spectrum-driven Degradation of Antibiotics[J]. *J Alloys Compd*, 2024, **970**: 172672. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.172672.
- [33] WANG M, TAN G Q, DANG M Y, *et al.* Dual Defects and Build-in Electric Field Mediated Direct Z-scheme $W_{18}O_{49}/g-C_3N_{4-x}$ Heterojunction for Photocatalytic NO Removal and Organic Pollutant Degradation[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, **582**(Pt A): 212–226. DOI: 10.1016/j.jcis.2020.08.040.
- [34] YANG W, WANG M, XU C, *et al.* Enhanced Photocatalytic Activity of Z-scheme $CeO_2/Ce_xBi_{2-x}WO_6$ Heterojunction Induced by Ce Doping and Build-in Electric Field[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2022, **33**(8): 5049–5060. DOI: 10.1007/s10854-022-07693-0.
- [35] XU K, ZHU Z J, HU C Y, *et al.* Fabrication of Unconventional S-scheme $NiAl LDH/Ag_6Si_2O_7$ Heterojunction Photocatalysts: Outstanding Photocatalytic Performance and Photocatalytic Mechanism for Tetracycline Degradation [J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2023, **674**: 131806. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.131806.
- [36] GUAN Z L, LI X M, WU Y, *et al.* AgBr Nanoparticles Decorated 2D/2D GO/Bi_2WO_6 Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Performance for the Removal of Tetracycline Hydrochloride[J]. *Chem Eng J*, 2021, **410**: 128283. DOI: 10.1016/j.cej.2020.128283.
- [37] GU Q Y, XU W H, RONG J, *et al.* Efficient Photocatalytic Degradation of Tetracycline Using Z-scheme $GCN/Bi_{12}O_{17}Br_2$ Composites Under Visible Light: Process and Mechanism[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2024, **682**: 132903. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.132903.
- [38] GUO H, NIU C G, ZHANG L, *et al.* Construction of Direct Z-scheme $AgI/Bi_2Sn_2O_7$ Nanojunction System with Enhanced Photocatalytic Activity: Accelerated Interfacial Charge Transfer Induced Efficient Cr(VI) Reduction, Tetracycline Degradation and *Escherichia coli* Inactivation[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, **6**(6): 8003–8018. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b01448.
- [39] LAI C, XU F H, ZHANG M M, *et al.* Facile Synthesis of $CeO_2/Carbonate$ Doped $Bi_2O_3CO_3$ Z-scheme Heterojunction for Improved Visible-light Photocatalytic Performance: Photodegradation of Tetracycline and Photocatalytic Mechanism[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, **588**: 283–294. DOI: 10.1016/j.jcis.2020.12.073.
- [40] BUI T S, BANSAL P, LEE B K, *et al.* Facile Fabrication of Novel Ba-doped $G-C_3N_4$ Photocatalyst with Remarkably Enhanced Photocatalytic Activity towards Tetracycline Elimination Under Visible-light Irradiation[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, **506**: 144184. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144184.
- [41] ZHANG R, ZENG K L. A Novel Flower-like Dual Z-scheme $BiSI/Bi_2WO_6/g-C_3N_4$ Photocatalyst Has Excellent Photocatalytic Activity for the Degradation of Organic Pollutants under Visible Light[J]. *Diam Relat Mater*, 2021, **115**: 108343. DOI: 10.1016/j.diamond.2021.108343.
- [42] NING B Y, CHEN Z X, CAI Y Q, *et al.* Simultaneous Photocatalytic Tetracycline Oxidation and Cr(VI) Reduction by Z-scheme Multiple Layer $TiO_2/SnIn_4S_8$ [J]. *Langmuir*, 2024, **40**(17): 9144–9154. DOI: 10.1021/acs.langmuir.4c00549.
- [43] SUN H R, GUO F, PAN J J, *et al.* One-pot Thermal Polymerization Route to Prepare N-deficient Modified $G-C_3N_4$ for the Degradation of Tetracycline by the Synergistic Effect of Photocatalysis and Persulfate-based Advanced Oxidation Process[J]. *Chem Eng J*, 2021, **406**: 126844. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126844.
- [44] ZHANG Y Y, HUANG X H, ZHENG Q, *et al.* Spherical $Bi_4O_5I_2/MoS_2$ QDs Nanocomposites Activate Persulfate to Degrade Tetracycline Under Visible Light[J]. *Adv Sustain Syst*, 2024, **8**(4): 2300439. DOI: 10.1002/adsu.202300439.