

高效可见光响应 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MXene}$ 的制备及光催化性能

田振华^{1,2}, 巩 固¹, 韩秀斐¹, 郝钊宇¹, 高盼盼¹, 孙晓丹¹

(1. 陕西科技大学轻工科学与工程学院,
2. 轻化工程国家级实验教学示范中心, 西安 710021)

摘要 ZnFe_2O_4 作为光催化剂易被可见光激发、环境毒性低且磁性易回收, 在有机废水处理中具有良好的应用前景. 然而, ZnFe_2O_4 的光生电子-空穴对易复合限制了其光催化活性. 本文结合水热法和室温静电吸附法制备了 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MXene}$ 光催化剂, 并通过自身形貌调控(微米棒、中空微球、阿基米德多面体、“爆米花”球、纳米颗粒)和 MXene 的协同作用解决了 ZnFe_2O_4 在可见光下光催化效率不佳的问题. 借助 MXene 的高导电性, 光催化剂的电荷转移效率得到改善, 光生载流子易分离. 当 ZnFe_2O_4 呈阿基米德多面体, MXene 用量为 ZnFe_2O_4 的 10% 时, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MXene}$ 对亚甲基蓝(MB)的降解率在 20 min 内可达到 96.9%, 分别为 ZnFe_2O_4 和 MXene 的 2.1 和 3.0 倍; 循环使用 5 次后, MB 降解率仍保持在 90.0% 以上. 通过 X 射线光电子能谱价带谱和活性物种捕获实验提出了 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MXene}$ 对 MB 的降解机理, 起主要作用的活性物种为 $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 起次要作用.

关键词 可见光光催化剂; ZnFe_2O_4 ; MXene; 亚甲基蓝; 磁性

中图分类号 O643

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20260061

Preparation and Photocatalytic Performance of Highly Efficient Visible-light Responsive $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MXene}$

TIAN Zhenhua^{1,2*}, GONG Gu¹, HAN Xiufei¹, HAO Chuanyu¹, GAO Panpan¹, SUN Xiaodan¹

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering,
2. National Experimental Teaching Demonstration Center of Light Chemical Engineering,
Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract ZnFe_2O_4 , a visible-light-responsive photocatalyst, exhibits significant potential for organic wastewater treatment due to its low environmental toxicity and magnetic recyclability. However, the rapid recombination of photogenerated electron-hole pairs in pure ZnFe_2O_4 severely limits its photocatalytic activity. To address this issue, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MXene}$ photocatalysts were developed *via* a combined hydrothermal and room-temperature electrostatic adsorption approach. Additionally, the photocatalytic efficiency of ZnFe_2O_4 under visible light was enhanced through the morphology control of ZnFe_2O_4 (microrod, hollow microsphere, Archimedean polyhedron, “popcorn” sphere, nanoparticle) and the synergistic effect of MXene. The high conductivity of MXene improved charge transfer efficiency and facilitated the separation of photogenerated carriers. When ZnFe_2O_4 was synthesized as an Archimedean polyhedron and MXene dosage was 10% of ZnFe_2O_4 , the optimized $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MXene}$ photocatalyst achieved a methylene blue (MB) degradation efficiency of 96.9% within 20 min, which was 2.1 and 3.0 times higher than that of ZnFe_2O_4 and MXene, respectively. Moreover, the degradation efficiency of MB remained over 90.0%

收稿日期: 2026-02-01. 网络首发日期: 2026-04-03.

联系人简介: 田振华, 女, 博士, 副教授, 主要从事光催化剂的设计及生物质资源化利用方面的研究. E-mail: tian_amb@163.com

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22278256)和陕西省创新能力支撑计划项目(批准号: 2025ZC-KJXX-41)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22278256) and the Innovation Capacity Support Program Project of Shaanxi Province, China(No.2025ZC-KJXX-41).

after five cycles. The degradation mechanism of MB by $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MXene}$ was investigated using valence band spectrum of X-ray photoelectron spectroscopy and active species capture experiments. The results indicated that $\cdot\text{O}_2^-$ served as the primary active species, while $\cdot\text{OH}$ and h^+ played secondary roles in MB degradation.

Keywords Visible-light photocatalyst; ZnFe_2O_4 ; MXene; Methylene blue; Magnetic

有机污染物排放是当前环境治理中的一大挑战, 不仅直接威胁生态系统健康, 还会通过食物链等途径影响人类生存环境. 传统的废水处理方法(物理、化学及生物法)难以快速去除有机污染物^[1]. 光催化技术是一种利用光能激活光催化剂, 驱动化学反应实现污染物降解的方法, 具有高效、节能、降解速率快等显著优势^[2]. 根据光吸收范围, 光催化剂可分为3类: (1)紫外光催化剂主要吸收紫外光, 光催化活性较高但稳定性较差, 如 TiO_2 , ZnO 等金属氧化物^[3]; (2)红外光催化剂主要吸收红外光, 生物相容性好且可应用于特殊场景, 但成本较高、稳定性较差; (3)可见光催化剂主要吸收可见光, 兼具高催化活性和良好稳定性, 如硫化镉、铁酸锌等半导体材料^[4,5]. 其中, 可见光光催化剂因能更高效利用太阳能, 具有较大的应用潜力. ZnFe_2O_4 作为光催化剂易被可见光激发、环境毒性低且磁性易回收, 在有机废水处理中具有良好的应用前景^[6]. 然而, 纯 ZnFe_2O_4 的光生电子-空穴对易复合限制了其光催化效果, 如对罗丹明B的降解率仅为36.27%^[7]. 为此, 常需对其进行改性, 主要的改性方法包括形貌调控、晶体结构优化、掺杂、引入助催化剂、构建异质结等^[8-10]. 如, Dhiman等^[11]合成了不同形貌的 ZnFe_2O_4 并考察了其光芬顿降解染料的效率, 结果表明, 形貌通过影响 ZnFe_2O_4 的比表面积而改变其光催化活性. Lee等^[12]将Pt与 ZnFe_2O_4 简单共混制备了 $\text{Pt}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$, 光催化过程中光生电子被有效迁移至Pt, 从而抑制了电子-空穴对的复合, 光催化效率显著提高. 然而, 贵金属成本较高难以实现规模化生产, 所以, 研究者不断探寻新的助催化剂, 如石墨烯^[13]、生物炭^[14]及MXene^[15]等.

MXene具有丰富的官能团、高导电性和光电效应等性能, 可作为电子陷阱将光催化剂产生的电子富集于表面, 抑制电子-空穴对的复合, 从而提高光催化剂的光催化效率^[16]. 通过溶剂热法将 ZnFe_2O_4 原位生长在MXene上, 所制备的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MXene}$ 对盐酸四环素(TCH)的去除率可达87.1%, 较 ZnFe_2O_4 提高了24.4%且降解速率提升了1倍^[17]; 将MXene以量子点的形式均匀生长在 ZnFe_2O_4 上, 协同高级氧化技术对TCH的去除亦可达到87%^[18]. 已报道的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MXene}$ 的制备方法多为溶剂热法, 反应温度较高($\geq 160^\circ\text{C}$); 然而, 在高温条件下MXene可能发生氧化反应转变成二氧化钛或无定形碳等物质^[19], 其导电性受到影响不利于其作为助催化剂发挥捕获电子的作用.

本文通过水热法制备 ZnFe_2O_4 , 随后采用室温静电吸附法将其负载于MXene片层间, 制备 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MXene}$ 光催化剂; 优化 ZnFe_2O_4 的形貌和MXene的用量, 提升 ZnFe_2O_4 光催化活性的同时充分发挥MXene的增强效应, 抑制 ZnFe_2O_4 光生电子-空穴对的复合. 此外, 对 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MXene}$ 的结构和性能进行表征、以亚甲基蓝为模拟污染物考察其光催化降解能力, 提出光催化降解机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、七水合硫酸锌 $(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 、二水合乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 、九水合硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 、七水合硫酸亚铁 $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 、浓盐酸、氟化铵、尿素和过氧化氢(H_2O_2), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 亚甲基蓝(MB)和葡萄糖, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 氟化锂(LiF)、六水合氯化铁 $(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 和碳钛铝 $(\text{Ti}_3\text{AlC}_2, \text{MAX})$, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司.

Sigma 500型扫描电子显微镜(SEM), 德国Zeiss公司; D8 Advance型X射线衍射仪(XRD), 德国布鲁克公司; K-Alpha型X射线光电子能谱仪(XPS), 美国赛默飞公司; Cary 5000型紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis-NIR), 美国安捷伦公司; CEL-HXF300型氙灯光源, 北京中教金源科技有限公司; CHI-660E型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司.

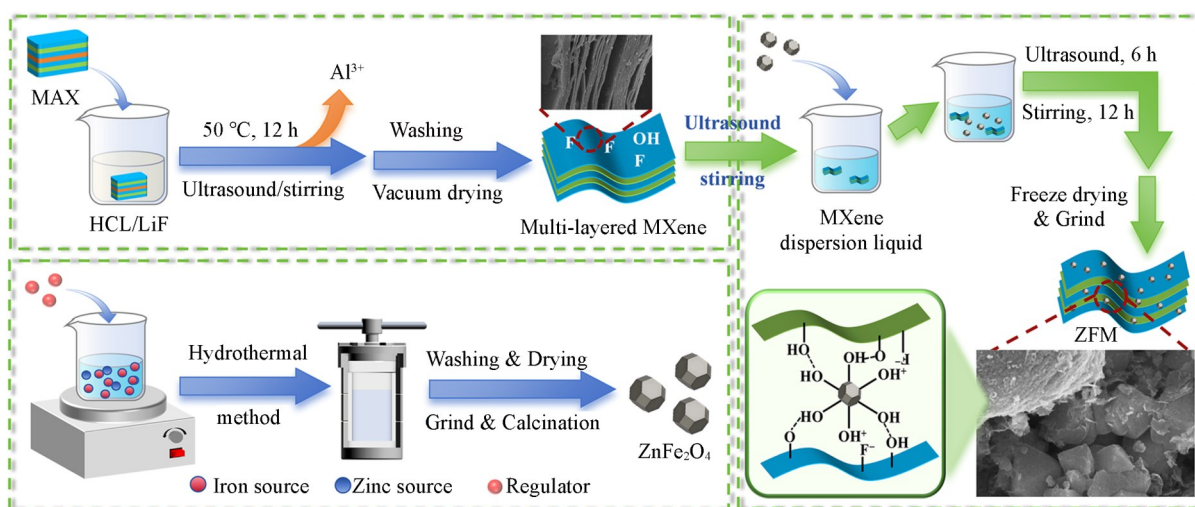
1.2 材料制备

1.2.1 ZnFe_2O_4 的制备 将锌源与铁源按摩尔比1:2依次溶于溶剂中并加入形貌调节剂, 充分搅拌后转

移至聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中进行水热反应. 将产物用水和乙醇交替洗涤3次后干燥、研磨、煅烧, 得到不同形貌的 ZnFe_2O_4 . 具体制备条件如表S1(见本文支持信息)所示, 根据形貌分别记为ZFO-1, ZFO-2, ZFO-3, ZFO-4和ZFO-5, 统称为ZFO.

1.2.2 MXene的制备 将1.3 g LiF溶解于30 mL浓盐酸中, 随后缓慢加入1.95 g MAX, 于50 °C下超声辅助机械搅拌12 h. 将产物用水和乙醇交替洗涤直到pH值为6, 离心取沉淀并于60 °C下真空干燥获得MXene.

1.2.3 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MXene}$ 的制备 将MXene均匀分散于超纯水中, 然后加入50 mg ZnFe_2O_4 进行超声6 h, 并搅拌12 h, 离心后冷冻干燥, 研磨得到 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MXene}$ (Scheme 1). 首先, 固定MXene用量为 ZnFe_2O_4 的10%, 对 ZnFe_2O_4 的形貌进行优化, 产物分别记为ZFM-1, ZFM-2, ZFM-3, ZFM-4和ZFM-5; 随后, 优化MXene的用量($m_{\text{MXene}}/m_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}=3\%, 5\%, 10\%, 15\%, 20\%$), 产物分别记为ZFM-3%, ZFM-5%, ZFM-10%, ZFM-15%, ZFM-20%. 最优产物命名为ZFM.



Scheme 1 Preparation schematic diagram of ZFM

1.3 光催化性能测试

将20 mg样品置于60 mL MB溶液中, 避光搅拌30 min达到吸附-解吸平衡后加入 H_2O_2 . 于25 °C下由装有UVCUT 420滤光片的300 W氙灯作为光源光照20 min, 每隔5 min取样并通过UV-Vis于MB溶液在664 nm处测定吸光度. 根据MB标准曲线(图S1, 见本文支持信息)将吸光度转化为浓度值, 并计算MB的残留率 c/c_0 [c_0 和 c_t (mg/L)分别为MB溶液的初始浓度和 t 时刻浓度].

2 结果与讨论

2.1 材料的结构表征

图1为不同形貌ZFO的XRD谱图和SEM照片. 由图1(A)可见, 所有产物均在 $2\theta=18.3^\circ, 29.9^\circ, 35.2^\circ, 36.8^\circ, 43.0^\circ, 53.6^\circ, 56.9^\circ$ 和 62.2° 处存在衍射峰, 分别对应ZFO的(111), (220), (311), (222), (400), (422), (511)和(440)晶面(PDF#98-0221), 无 ZnO , Fe_2O_3 等副产物的衍射峰, 表明所制备的ZFO呈现尖晶石结构且具有良好的纯度^[20]. 其中, ZFO-3的XRD衍射峰窄且尖锐, 说明其结晶度高于其它形貌ZFO. 如图1(B)所示, ZFO-1是由多根纳米棒组成的微米棒, 平均粗度为 $(2.0\pm0.6) \mu\text{m}$ [图S2(A), 见本文支持信息]; ZFO-2制备时以葡萄糖作为软模板, 煅烧后被去除, 呈表面皱缩的中空微球状[图1(C)], 平均粒径为 $(3.0\pm1.2) \mu\text{m}$; 如图1(D)所示, ZFO-3呈现表面光滑的截角八面体, 即具有高度对称性的“阿基米德体”, 平均粒径为 $(492.1\pm64.2) \text{nm}$ [图S2(C)]; ZFO-4是由许多纳米颗粒组装而成的“爆米花”球状结构[图1(E)], 平均粒径为 $(167.5\pm21.1) \text{nm}$; ZFO-5平均粒径为 $(19.8\pm3.2) \text{nm}$ 的纳米颗粒[图1(F)].

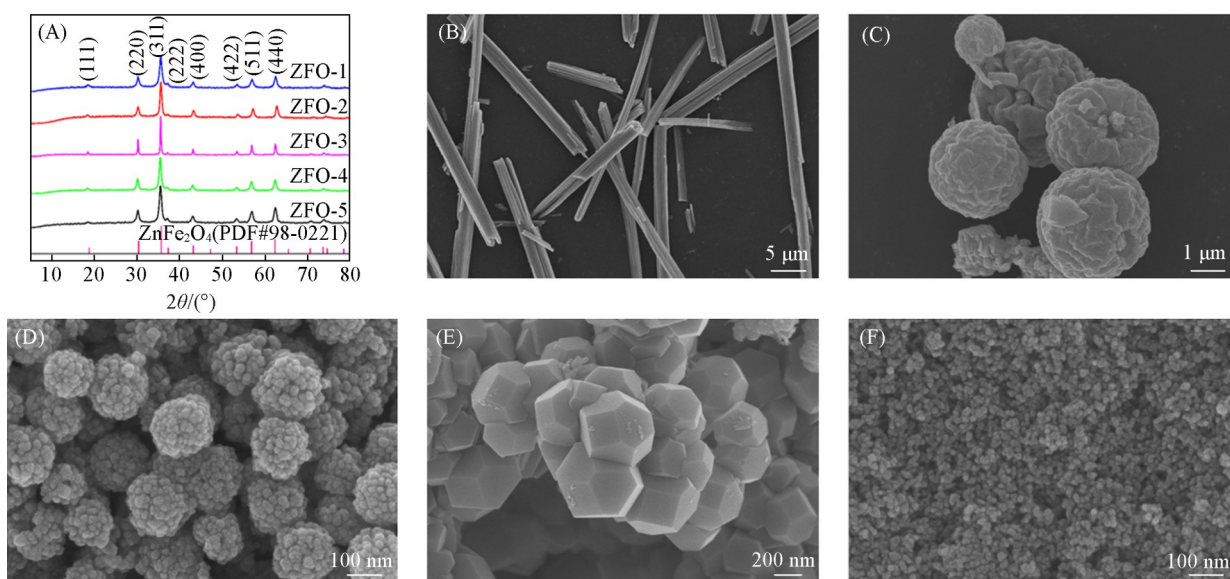


Fig. 1 XRD patterns(A) and SEM images(B—F) of ZFO

(B) ZFO-1; (C) ZFO-2; (D) ZFO-3; (E) ZFO-4; (F) ZFO-5.

图2为MAX, MXene的SEM照片和XRD谱图. MAX呈现不规则块状形态, 而在LiF与HCl刻蚀后MXene呈现“类手风琴”层状结构. 此外, 与MAX相比, MXene中代表Al元素的特征峰($2\theta=38.8^\circ$)消失且(002)晶面所对应的衍射峰强度被减弱, 从 9.7° 移动至低角度 7.5° , 证实了Al层已被去除^[21].

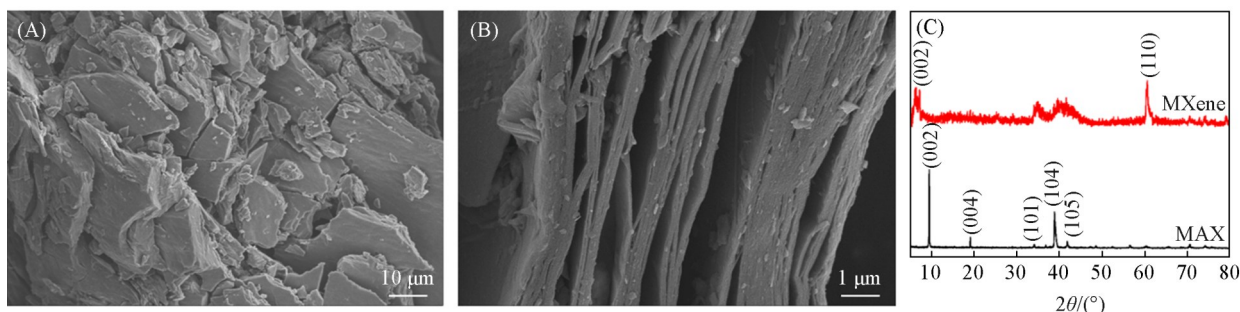


Fig. 2 SEM images(A, B) and XRD patterns(C) of MAX and MXene

(A) MAX; (B) MXene.

如图3(A)所示, 经MXene改性制备的ZFM呈现ZFO嵌入MXene层间的形态结构; 而且ZFM中出现了ZFO和MXene(002)晶面的特征衍射峰[图3(B)], 表明ZFO和MXene成功复合. 进一步利用XPS对ZFM的元素组成和化学价态进行分析[图3(C)], 可见, ZFM中存在C, O, Fe, Zn和Ti元素. 其中, Zn_{2p} XPS谱由1044.5和1021.4 eV处的两个峰组成[图3(D)], 分别对应于四面体位点 Zn^{2+} 的 $\text{Zn}_{2p_{1/2}}$ 和 $\text{Zn}_{2p_{3/2}}$ 轨道^[22,23]. Fe_{2p} 的自旋轨道分裂为 $\text{Fe}_{2p_{1/2}}$ 和 $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ 组分[图3(E)], 包含709.7和722.2 eV所对应的 Fe^{2+} , 710.9和725.0 eV所对应的八面体位点的 Fe^{3+} , 714.5和728.4 eV所对应的四面体位点的 Fe^{3+} 以及718.8和732.8 eV处卫星特征峰. 上述现象表明样品中铁元素以 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 存在且 Fe^{3+} 主要占据八面体位点^[23,24]. O_{1s} XPS谱[图3(F)]中529.8和531.6 eV处的峰分别对应于晶格氧(Zn—O , Fe—O)和氧空穴^[25]. ZFM中的 C_{1s} XPS谱[图3(G)]和 Ti_{2p} XPS谱[图3(H)]主要来源于MXene, 其中, C—Ti, C=C, C—C, C—O和C—F键依次位于281.3, 284.1, 284.8, 286.1和288.5 eV处^[26]; 453.7/460.3, 455.1/461.9, 457.5/463.2和459.5/464.6 eV分别对应于C—Ti—C, C—Ti—O, C—Ti—F和Ti—O键^[27]. 由图3(H)可见, Ti—O键所对应的峰面积较小, 这说明样品中的MXene未发生明显氧化, TiO_2 含量较少.

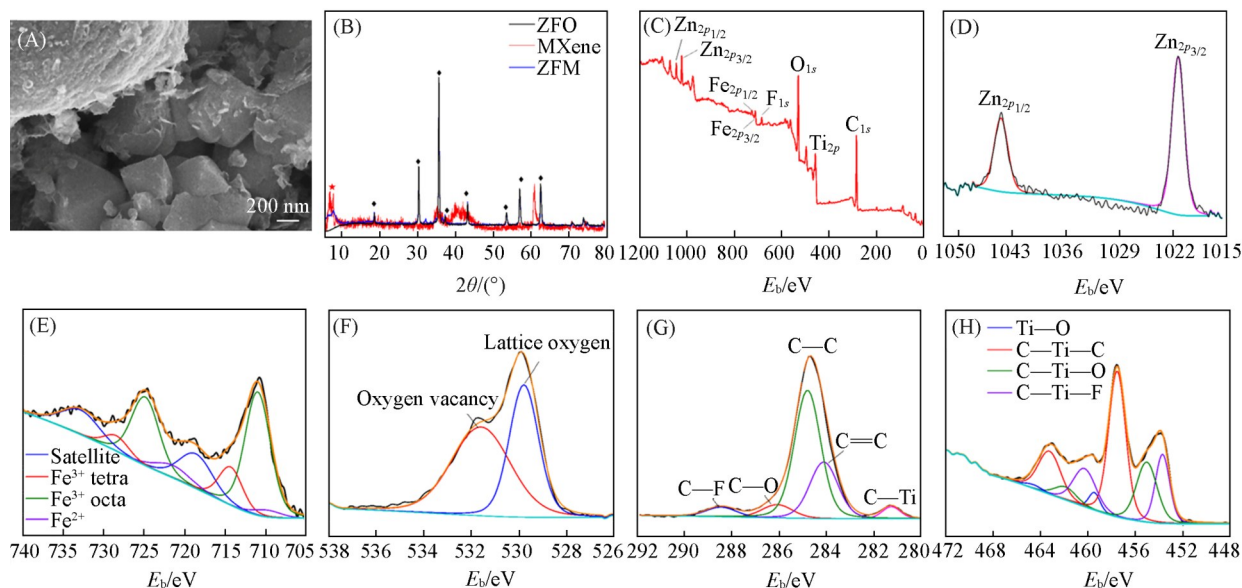


Fig. 3 SEM images of ZFM(A), XRD patterns(B) of ZFM, MXene and ZFO-3, XPS wide scan spectra(C) and high-resolution XPS spectra of Zn_{2p}(D), Fe_{2p}(E), O_{1s}(F), C_{1s}(G) and Ti_{2p}(H) of ZFM

2.2 ZFM的光电化学性质

采用紫外-可见漫反射光谱分析ZFM的可见光吸收特征. 如图4(A)所示, ZFO和ZFM在可见光区域内均有较好的吸收. 根据Kubelka-Munk公式获得Tauc图[图4(B)]并计算材料的禁带宽度 E_g :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

式中: α , $h(\text{eV} \cdot \text{s})$, $\nu(\text{s}^{-1})$ 和 A 分别为光吸收系数、普朗克常数、光辐射频率和吸光度常数, 直接带隙半导体ZFO的 n 值为 $1/2$ ^[28]. ZFM的 E_g 值较ZFO有所降低, 其主要原因是MXene与ZFO之间存在界面电荷相互作用, 其高导电性可有效转移ZFO所产生的光生电子, 使得ZFM中ZFO组分的吸收边发生了变化, 而非形成全新的本征带隙. 通过光电流响应谱图[图4(C)]和电化学阻抗谱[图4(D)]分析ZFM光生电子的迁移速率和电子-空穴对的分离情况. ZFM的光电流较ZFO有所增加且Nyquist圆弧半径变

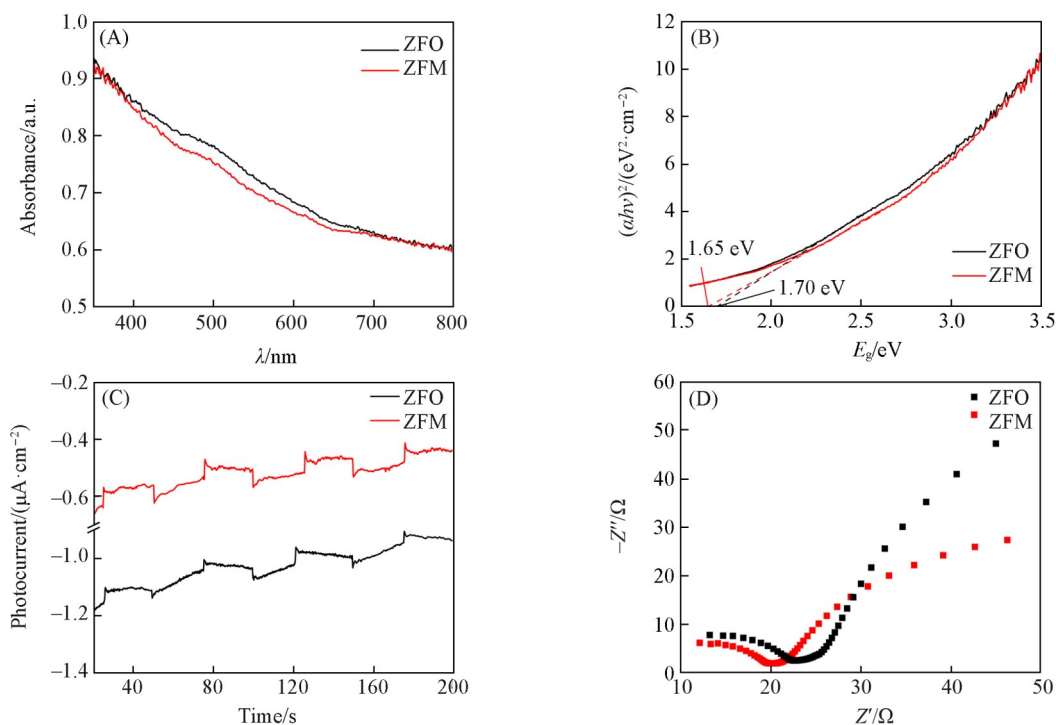


Fig. 4 UV-Vis DRS(A), Tauc curves(B), photocurrent response curves(C) and EIS plot(D) of ZFO and ZFM

小,表明MXene的引入降低了电子的传输阻力,使得ZFM的电荷转移效率提升,进而促进光生载流子的分离即抑制电子-空穴对的复合^[29].

2.3 ZFM的光催化性能评价

2.3.1 ZFM制备条件的优化 在可见光照下,考察不同形貌ZFO及对应 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MXene}$ 对MB的光催化降解性能.如图5(A)所示, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MXene}$ 对MB的降解率相比ZFO均得到显著提升,尤其是阿基米德多面体ZFO-3所制备的ZFM-3对MB的降解率在1.5 min内快速达到89.7%、20 min内达到95.0%,因此,选择ZFO-3作为制备ZFM的原料并对MXene用量进行优化.此外,虽然测试前5 min设置了3个取样点,但并未能有效反映MB随时间的降解情况且会造成光催化剂的损失,因此,后续的光催化实验中取消1.5和3 min的取样点.虽然ZFO-3的粒径较ZFO-4和ZFO-5的大,即比表面积小[图1(B)~(F)],但其与MXene复合后制备的ZFM-3的光催化效率更高,说明ZFO的比表面积并非决定性因素,结合图1(A)和图3(F)分析其原因可能包括两个方面:ZFO-3的结晶度更高、更规则的表面原子排布有利于活性位点的暴露以及载流子的高效分离^[30];ZFO-3的 Fe^{3+} 主要占据八面体位点,而八面体 Fe^{3+} 通常是催化反应的活性位点.图5(B)为不同MXene用量的ZFM-3对MB的光催化降解曲线.当MXene用量由3%增加至10%时,MB的降解率由91.1%提高至95.0%,光催化效率得到提升;继续增加MXene用量反而会使得材料的光催化性能降低.产生上述结果的主要原因是MXene颜色为深黑色,过量时会在ZFO表面形成覆盖层,影响其对入射光吸收的同时还会阻止污染物与活性位点的接触,从而抑制光催化反应的进行^[31].综上所述,选择ZFO-3为原料、MXene用量为ZFO-3的10%作为最优产物ZFM的制备条件.

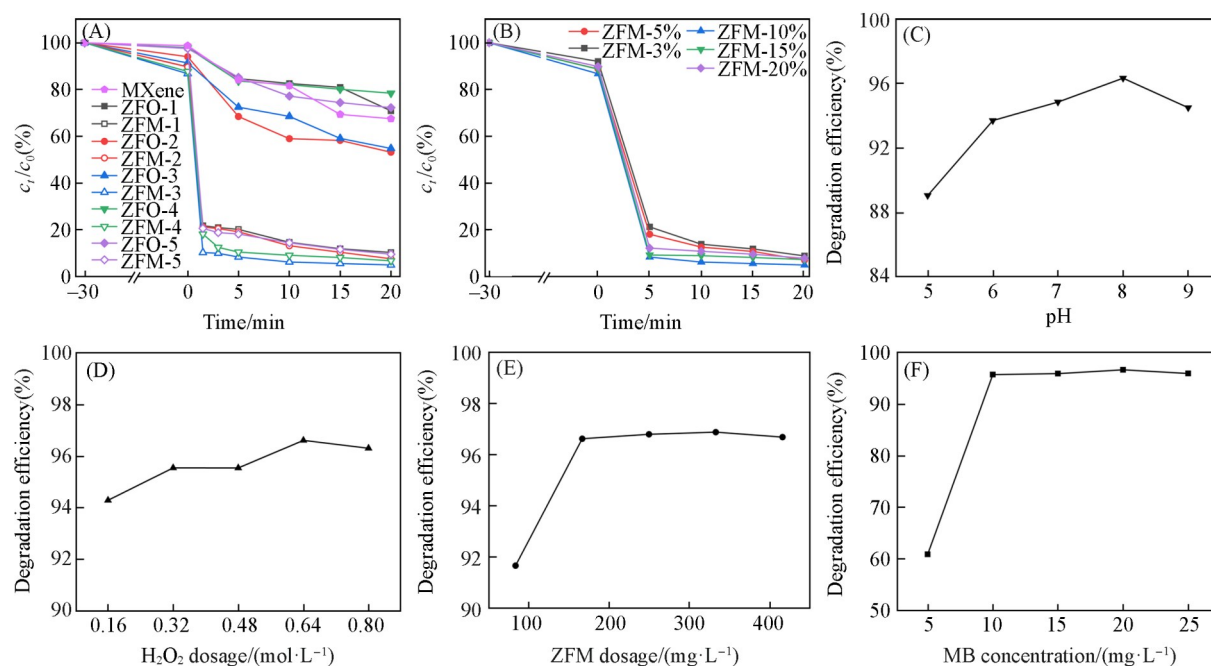


Fig. 5 Degradation curves of MB by MXene, ZFO and $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MXene}$ with different morphologies(A) and ZFM-3 with different MXene contents(B), degradation efficiency of MB by ZFM under different pH values(C), H_2O_2 dosages(D), ZFM dosages(E) and MB concentrations(F)

2.3.2 ZFM光催化条件的优化 为使ZFM充分发挥其光催化性能,对降解条件进行优化.如图5(C)所示,随着pH值的升高MB的降解率先增加后降低,当pH值为8时降解率达到最大值(96.3%),主要原因是MXene在碱性条件下带负电,分散性显著提升且表面的-F向羟基转化,利于阳离子染料MB的吸附、促进其与ZFO接触并被降解;此外,碱性条件有利于超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)的生成,加速了光催化过程.然而,pH过高会造成 H_2O_2 的分解,抑制芬顿反应,且会使得铁离子倾向于形成氢氧化铁复合物,导致ZFO光催化活性降低^[32,33]. H_2O_2 用量的增加,光芬顿反应加剧,产生大量的 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$,因此,当 H_2O_2 用量由1 mL增加至4 mL时,MB降解率升高[图5(D)];但 H_2O_2 过量后反而会与 $\cdot\text{OH}$ 形成过氧化氢

自由基 $\cdot\text{HO}_2$, $\cdot\text{OH}$ 被消耗会直接影响其与MB的反应, 最终导致MB降解率的降低以及 H_2O_2 的浪费^[34].

如图5(E)和(F)所示, 随着ZFM用量和MB浓度增加, MB的降解率均呈现先增大后降低的变化趋势. ZFM用量和MB浓度的增加会增加光催化活性位点以及MB和活性位点的接触, 因此, 光催化效率提高; 但当ZFM用量和MB浓度过大时, ZFM易发生团聚或溶液透光性变差, 均会影响光催化效率. 当ZFM用量和MB浓度分别为20 mg和20 mg/L时, 20 min内ZFM对MB的降解率最高为96.9%, 具有优异的光催化性能且降解速率优于许多已报道的 ZnFe_2O_4 基光催化剂(表1).

Table 1 Comparison of photocatalytic efficiency of ZnFe_2O_4 -based photocatalysts reported in previously studies

Catalyst	Light source	Degradation efficiency (%)	Time/min	Ref.
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$	Visible	96.3	180	[10]
Ni^{2+} doped ZnFe_2O_4	Visible	96.2	120	[35]
$\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$	Visible	96.3	150	[36]
$\text{CeO}_2/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	Visible	90.5	90	[37]
$\text{Ag-ZnFe}_2\text{O}_4/\text{graphene}$	Visible	83.0	180	[38]
GO quantum dots decorated $\text{ZnO-ZnFe}_2\text{O}_4$	Visible	94.0	240	[39]
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BiVO}_4+\text{H}_2\text{O}_2$	Visible	98.8	60	[40]
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2+\text{H}_2\text{O}_2$	Solar	95.2	60	[41]
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}+\text{H}_2\text{O}_2$	Solar	87.0	70	[13]
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}+\text{H}_2\text{O}_2$	Visible	90.0	60	[42]
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MXene}+\text{H}_2\text{O}_2$	Visible	96.9	20	Present work

2.3.3 ZFM的循环使用性 图6(A)和(B)分别为ZFM降解MB的循环使用性和磁性回收示意图. 可见, ZFM连续使用2次后, 其光催化活性并未降低, MB降解率保持在97.0%左右; 循环5次后, 虽然光催化活性有所降低, 但对MB的降解率仍在90.0%以上, 表明ZFM具有优异的光化学稳定性. 此外, ZFM所具有的磁性使其在降解污染物后可快速回收再利用.

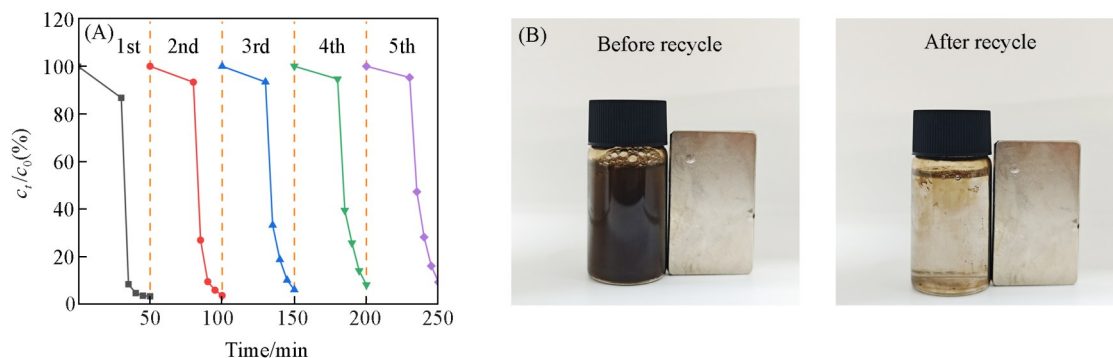


Fig. 6 Cycling performance of ZFM for MB degradation(A) and magnetic separation test for ZFM(B)

2.4 ZFM降解MB的机理研究

通过XPS和活性物种捕获实验分别研究ZFO的价带结构以及ZFM的光催化过程中所产生的活性物种类型以获知其光催化降解机理. 如图7(A)所示, ZFO的价带最大值VBM为1.01 eV, 根据下式计算ZFO的价带电位 E_{VB} 为1.11 eV^[36]. 由于ZFO的 E_g 为1.70 eV, 可知导带电位 E_{CB} 为-0.59 eV.

$$E_{\text{VB}} = \Phi + \text{VBM} - 4.44 \quad (2)$$

采用组氨酸(His)、异丙醇(IPA)、甲醇(MeOH)和对苯醌(PBQ)分别作为 $\cdot\text{O}_2$, $\cdot\text{OH}$, h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的捕获剂. 如图7(B)所示, 4种捕获剂对光催化降解MB表现出不同的抑制能力. 抑制作用最显著的是PBQ, MeOH与IPA次之, 表明光催化活性物种包括 $\cdot\text{OH}$, h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$, 其中, $\cdot\text{O}_2^-$ 起主要作用而 $\cdot\text{O}_2$ 不起作用. ZFM降解MB的机理如Scheme S1(见本文支持信息)所示, 在可见光激发下, ZFO产生电子和空穴[式(3)], 价带电子跃迁至导带后, 由于ZFO导带电位负于MXene费米能级 $[-0.36 \sim -0.54 \text{ eV (vs. NHE)}]$, 光生电子在热力学驱动力作用下会自发跨越界面迁移至MXene表面[式(4)]^[43,44]. 这一过程符合金属-半导体

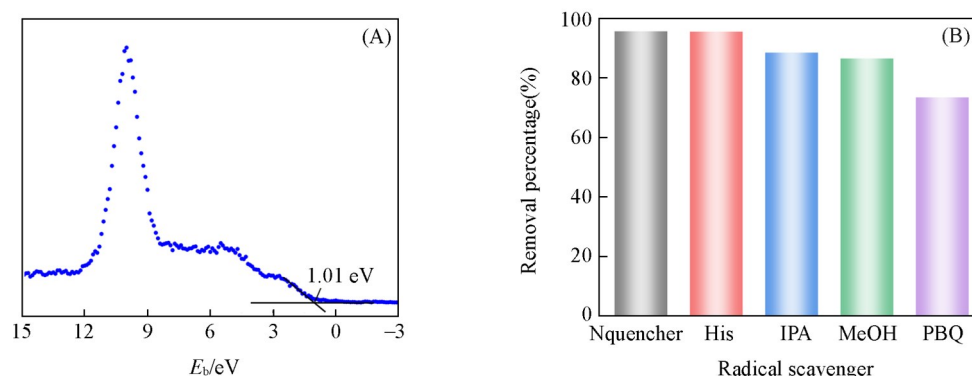


Fig. 7 XPS valence band spectrum of ZFO(A), activity species capture experiments(B)

肖特基结的能带对齐原理,在界面处形成的内建电场进一步促进了电荷的空间分离^[45];同时,MXene的高导电性为光生电子提供了快速迁移通道,从动力学角度有效抑制了ZFO内部电子-空穴对的复合,从而显著提升光催化性能^[46].一方面,电子与O₂反应生成强氧化性的·O₂⁻[式(5)];另一方面,光催化剂上的Fe³⁺与H₂O₂反应转变成Fe²⁺的同时生成·O₂⁻[式(6)],同时H₂O₂亦可使Fe²⁺转化为Fe³⁺并生成·OH[式(7)].最终,MB在·O₂⁻,·OH和h⁺的作用下降解.由于本体系为弱碱性环境,因此促进了式(6)的进行,起主要作用的活性物种为·O₂⁻,而·OH由于式(7)被抑制只起次要作用.



3 结 论

通过改变锌源、铁源以及形貌调节剂的种类制备了不同形貌的ZnFe₂O₄,并通过室温静电吸附法将其与高导电性的Mxene进行复合制备了一系列ZnFe₂O₄/Mxene;重点考察其微观形貌、结构及光电学性质,并以其光催化降解亚甲基蓝(MB)的效率为指标对制备方案和降解方案进行优化.当ZnFe₂O₄呈现具高度对称性的阿基米德多面体、Mxene用量为10%时,制备的ZnFe₂O₄/Mxene(ZFM)具有优异的光催化性能.主要原因是截角八面体ZnFe₂O₄的结晶度更高且其中的Fe³⁺主要占据八面体位点,具有较多的光催化反应位点,与Mxene形成了更好的协同效应,提高了其电荷迁移效率,抑制了电子-空穴对的复合.当催化剂用量、MB浓度、H₂O₂用量和pH值分别为20 mg, 20 mg/L, 4 mL和8时,MB的降解率在5 min内可达90.0%以上,20 min内可降解至96.9%.此外,ZFM具有优异的光化学稳定性和磁性可回收性,循环5次后MB的降解率仍在90.0%以上.光催化过程中,活性物种为h⁺,·OH和·O₂⁻,其中,·O₂⁻起主要作用.本研究为有机废水的高效、绿色处理提供了新的材料设计思路

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20260061>.

参 考 文 献

- [1] Khan S., Noor T., Iqbal N., Yaqoob L., *ACS Omega*, **2024**, 9(20), 21751—21767
- [2] Solayman H. M., Hossen M. A., Abd Aziz A., Yahya N. Y., Leong K. H., Sim L. C., Monir M. U., Zoh K. D., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2023**, 11(3), 109610
- [3] Tian Z. H., Gao P. P., Yu R. H., Zhao W. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, 45(3), 20230416(田振华, 高盼盼, 于若泓, 赵文杰. 高等学校化学学报, **2024**, 45(3), 20230416)

- [4] Kang S., Zhang K., Wei Y. J., Wang C. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, 46(4), 20240488(康莎, 章柯, 卫亚静, 王传义. 高等学校化学学报, **2025**, 46(4), 20240488)
- [5] Choudhary S., Hasina D., Saini M., Ranjan M., Mohapatra S., *J. Alloy. Compd.*, **2022**, 895, 162723
- [6] Manohar A., Krishnamoorthi C., Naidu K. C. B., Pavithra C., *Appl. Phys. A: Mater.*, **2019**, 125(7), 477
- [7] Sabzehmeidani M. M., Karimi H., Ghaedi M., Avargani V. M., *Mater. Res. Bull.*, **2021**, 143, 111449
- [8] Nguyen L. T. T., Nguyen T. T., Nguyen L. T. H., Mai T. X., Bui N. D., Chu N. M., Nguyen H. Q., Nguyen N. T. T., Tran T. V., *Environ. Sci. Pollut. R.*, **2023**, 31(60), 67368—67381
- [9] Song T., Meng X., Wang H., Zhang C., Ge M., *Sep. Purif. Technol.*, **2022**, 297, 121474
- [10] Li X., Xing H., Yang X., Wang D., Feng J., Zong Y., Zhu X., Li X., Zheng X., *J. Mater. Sci.-Mater. El.*, **2023**, 34(15), 1204
- [11] Dhiman M., Sharma R., Kumar V., Singhal S., *Ceram. Int.*, **2016**, 42(11), 12594—12605
- [12] Lee K. T., Chuah X. F., Cheng Y. C., Lu S. Y., *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3(36), 18578—18585
- [13] Patil M. S., Sheikh A. D., Sharma K. K. K., *J. Water Process Eng.*, **2025**, 75, 108008
- [14] Ye J., Tian D., Song W., Lin H., Fan Q., Li X., *J. Alloy. Compd.*, **2025**, 1010, 177808
- [15] Zhang H., Li M., Zhu C., Tang Q., Kang P., Cao J., *Ceram. Int.*, **2020**, 46(1), 81—88
- [16] Ba Z. C., Liang D. X., Xie Y. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, 42(4), 1225—1240(巴智晨, 梁大鑫, 谢延军. 高等学校化学学报, **2021**, 42(4), 1225—1240)
- [17] He H., Fang Y., Sun X., Li X., Li S., Cao Y., *React. Chem. Eng.*, **2024**, 9(1), 172—185
- [18] Wang Q., Zhu F., Cheng H., Komarneni S., Ma J., *Chemosphere*, **2023**, 328, 138546
- [19] Doo S., Chae A., Kim D., Oh T., Ko T. Y., Kim S. J., Koh D. Y., Koo C. M., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(19), 22855—22865
- [20] Zhang S., Guo R., Liang M., Li L., *Process Safet. Environ.*, **2022**, 165, 323—335
- [21] Zhang T., Pan L., Tang H., Du F., Guo Y., Qiu T., Yang J., *J. Alloy. Compd.*, **2017**, 695, 818—826
- [22] Liu S., Wang M., Ge C., Zhang X., Lei S., Hussain S., Wang M., Qiao G., Liu G., *Appl. Surf. Sci.*, **2023**, 610, 155440
- [23] Patil M. S., Sheikh A. D., Devan R. S., Sharma K. K. K., *Inorg. Chem. Commun.*, **2025**, 180, 115088
- [24] Suchomski C., Breitung B., Witte R., Knapp M., Bauer S., Baumbach T., Reitz C., Brezesinski T., *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2016**, 7, 1350—1360
- [25] Luo X., Duan Z., Zhu Y., Ni J., Li Y., Zhang J., Chen Y., Wang X., Zhao G., *Mater. Res. Bull.*, **2022**, 155, 11195
- [26] Ding Y., Xiang S., Zhi W., Gong S., He G., Wang T., Cai D., *Soft Matter*, **2021**, 17(18), 4703—4706
- [27] Wang X., Wang Z., Qiu J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(51), 26587—26591
- [28] Zhang J., Wang X., Zhang Y., Li R., Xing Z., Lu M., *J. Alloy. Compd.*, **2025**, 1014, 178740
- [29] Zhang F., Xiao X., Xiao Y., *J. Alloy. Compd.*, **2022**, 923, 166417
- [30] Shen W. T., Du J. X., Mei X. Y., Liu S., Liu F. J., Si Y. S., *J. Mater. Res.*, **2024**, 39, 2317—2331
- [31] Ranjith K. S., Mohammadi A., Raju G. S. R., Huh Y. S., Han Y. K., *Nano Converg.*, **2024**, 11(1), 51
- [32] Feng J., Nian P., Peng L., Zhang A., Sun Y., *Chemosphere*, **2021**, 271, 129575
- [33] Sun K., Wang X., Yuan H., Hou J., Shi W., Li C., Guo F., *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, 351, 128044
- [34] Bi F., Zhou B., Li R., Du R., Zheng Z., Fu X., Zhao L., Xiao S., Wang L., Dong X., *Mater. Today Commun.*, **2024**, 41, 111066
- [35] Manohar A., Chintagumpala K., Kim K. H., *Ceram. Int.*, **2021**, 47(5), 7052—7061
- [36] Zhang J., Kuang M., Cao Y., Ji Z., *Solid State Sci.*, **2022**, 129, 106913
- [37] Al-Shwaiman H. A., Akshayya C., Syed A., Bahkali A. H., Elgorban A. M., Das A., Varma R. S., Khan S. S., *Mater. Chem. Phys.*, **2022**, 279, 125759
- [38] Varsha Raj G., Priyadarshini H. N., Prashantha K., Nagaraju G., Udayabhanu, Ramakrishnappa T., *Opti. Mater.*, **2024**, 147, 114704
- [39] Li B., Yu X., Yu X., Du R., Liu L., Zhang Y., *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 478, 991—997
- [40] Cao Y., Ren Y., Zhang J., Xie T., Lin Y., *Opti. Mater.*, **2021**, 121, 111637
- [41] Guo L., Okinaka N., Zhang L., Watanabe S., *Mater. Chem. Phys.*, **2021**, 262, 124273
- [42] Leichtweis J., Ferreira Piazzzi Fuhr A. C., Welter N., Ramírez Mérida L. G., Carissimi E., *Waste Biomass Valori.*, **2026**, 17, 187—199
- [43] Schultz T., Frey N. C., Hantanasirisakul K., Park S., May S. J., Shenoy V. B., Gogotsi Y., Koch N., *Chem. Mater.*, **2019**, 17, 6590—6597
- [44] Li X. B., Wan Y. Y., Xie Y., Fu Y. M., Deng F., Zhou Y. T., Luo Y. D., Han L., Ma J., Dong F., Zhu Y. F., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, e23047
- [45] Wan Y. Y., Liu H. F., Li X. B., Wang H. Y., Deng F., Zhou Y. T., Luo Y. D., Xie Y., Jiang H. L., Zhang Y., Ding L., Dong F., Zhu Y. F., *Sci. China Technol. Sci.*, **2025**, 68, 2210501
- [46] Li X. B., Han T., Zhou Y. T., Wang M., Tian Z. L., Deng F., Luo Y. D., Xie Y., Huang J. T., Han L., Chen Z., Feng Z. J., Chen W., *Appl. Catal. B: Environ. Energy*, **2024**, 350, 123913

(Ed.: Y, K, V)