

碱化 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 对 Eu(III) 高效去除与机理研究

宋环¹, 王琳², 王宏青¹, 石伟群²

(1. 南华大学 化学化工学院, 衡阳 421001; 2. 中国科学院 高能物理研究所, 北京 100049)

摘要: 对无机二维过渡金属碳化物(MXene)进行碱化处理, 成功制备了碱化碳化钛($\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$), 用于对 Eu(III) 的快速去除。采用固液比、溶液 pH 和离子强度、动力学、等温线、热力学等批次实验方法对 $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 去除 Eu(III) 的行为进行了系统研究。实验结果表明: 整个吸附过程受溶液 pH 和离子强度影响较大, 吸附过程在很短的时间(5 min)就达到了吸附平衡, 该过程更符合 Langmuir 吸附模型, 在 298 K 时最大吸附容量可达 54.05 mg/g。热力学结果表明 $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 对 Eu(III) 的吸附为自发吸热反应过程。使用能量色散 X 射线光谱(EDS)、粉末 XRD 和扩展 X 射线吸收精细结构光谱学(EXAFS)对其吸附机理进行了分析, 结果表明酸性条件下主要的吸附机理是 Eu^{3+} 离子与 MXene 层间的 Na^+ 离子发生了离子交换, 吸附后的 Eu(III) 主要以外层配位络合物的形式存在, 而近中性条件下则出现了内配位络合作用。鉴于 $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 具有较低的合成成本与优异的吸附性能, 该材料有望应用于放射性废水中三价次锕系核素与镧系核素的快速高效清除。

关键词: $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$; Eu(III) ; 去除; 作用机制

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Adsorption of Eu(III) on Alkalized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene Studied by Batch Experiment and Its Mechanism Investigation

SONG Huan¹, WANG Lin², WANG Hong-Qing¹, SHI Wei-Qun²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China; 2. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In order to rapidly remove Eu(III) from aqueous solution, an alkalinized two-dimensional titanium carbide, $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, was successfully prepared by treating inorganic two-dimensional transition metal carbide (MXene) with NaOH . Adsorption behavior of Eu(III) on $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ was systematically investigated by batch experiments. The results show that the adsorption process is greatly affected by pH and ionic strength of the solution, and reached equilibrium within 5 min. Based on Langmuir model fitting results, the maximum adsorption capacity of Eu(III) on $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ was calculated to be 54.05 mg/g at pH 4.0 under 298 K. The thermodynamic results suggested that the adsorption process was a spontaneous and endothermic reaction. The adsorption mechanism was further analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), powder X-ray diffraction (XRD) and extended X-ray absorption fine structure spectroscopy (EXAFS). These data revealed that Na^+ ions inside MXene galleries were exchanged by Eu^{3+} ions and Eu(III) existed dominately in under outer-sphere surface complexation after adsorption under acidic pH conditions, but in inner-sphere surface complexation under near-neutral pH conditions. Due to its cost-effective

收稿日期: 2019-02-15; 收到修改稿日期: 2019-03-20

基金项目: 国家自然科学基金(21577144, 11675192, 21790373)

National Natural Science Foundation of China (21577144, 11675192, 21790373)

作者简介: 宋环(1994-), 男, 硕士研究生. E-mail: songhuan@ihep.ac.cn

SONG Huan(1994-), male, Master candidate. E-mail: songhuan@ihep.ac.cn

通讯作者: 王宏青, 教授. E-mail: hqwang2001cn@126.com; 石伟群, 研究员. E-mail: shiwq@ihep.ac.cn

WANG Hong-Qing, professor. E-mail: hqwang2001cn@126.com; SHI Wei-Qun, professor. E-mail: shiwq@ihep.ac.cn

preparation and excellent sorption performance, Na-Ti₃C₂T_x may be a promising candidate for the efficient removal of trivalent minor actinides and lanthanides from radioactive wastewater.

Key words: Na-Ti₃C₂T_x; Eu(III); removal; interaction mechanism

近年来随着核能利用的快速发展,由反应堆核燃料燃烧生成的乏燃料总量不断增加,其后处理过程也伴随着大量放射性废物的产生。以 ²⁴¹Am、²⁴³Am 和 ²⁴⁴Cm 为代表的三价次锕系核素以及部分镧系裂变产物(如 ¹⁵⁵Eu)均具有强放射毒性和长半衰期寿命^[1-2],如处置不当将对生态环境和人类健康造成严重威胁。例如,²⁴¹Am 的过量暴露可引发骨髓受损等急性放射病,还会显著增加患各类慢性炎症(肝炎、肾炎)以及癌症等疾病的风险^[3]。因此如何能够高效快速地去掉这些关键放射性核素已成为备受关注的重要环境议题^[4-7]。由于具有非常相近的物理化学性质以及环境迁移行为,Eu(III)通常作为三价次锕系元素以及其他镧系元素的化学模拟物,被用来开展相应的宏观吸附行为和光谱学性质研究。在过去几十年中 Eu(III)与氧化铝^[8-10]、TiO₂^[11-12]、粘土矿物^[13-15]和碳基材料^[16-19]之间的相互作用得到了广泛的研究。人们重点考察了 pH、离子强度、腐殖质等环境因素对固体颗粒吸附 Eu(III)的影响。然而,较慢的吸附动力学以及较低的吸附容量等诸多缺点限制了这些材料在环境水体中清除次锕系与镧系放射性核素的实际效果。

二维过渡金属碳/氮化物(MXene)是 2011 年后发现的一族新型层状纳米材料,因其具有优越的物理化学性质而受到人们的关注,已在能量储存^[20-24]、高效催化^[25-27]、电磁吸收和屏蔽^[28-30]和化学传感^[31-33]等方面被广泛应用。由于 MXene 具有良好的亲水性、负的表面电荷、优异的离子插层能力以及大量的活性吸附位点^[34-36]。其在水处理和环境修复领域也崭露头角(已有文献报导 MXene 可对染料分子、重金属离子和放射性核素进行有效去除)^[37-43]。在放射性核素去除方面,目前的研究工作主要集中在 ²³⁸U(VI)的高效清除,而 MXene 材料对三价次锕系和镧系元素的吸附行为研究还未见报道。

本研究选取了 MXene 中具有代表性的 Ti₃C₂T_x 作为研究对象,采用碱化处理增加 MXene 的层间距以及表面活性位点,并通过 XRD, SEM 分析对碱化处理 Ti₃C₂T_x(Na-Ti₃C₂T_x)的微观和宏观表面性质进行了表征。以 Eu(III)为三价镧系和锕系的代表,通过不同条件下(固液比,动力学,等温线,热力学, pH 和离子强度等)的批次实验对 Eu(III)在 Na-Ti₃C₂T_x 上的吸附性能进行系统研究。最后,结合 EDS 和 X 射线吸收光谱表征技术对 Na-Ti₃C₂T_x 去除铈的机理进

行了探讨。本研究为环境水体中三价锕系/镧系放射性污染物的有效治理开发了新型纳米吸附剂材料。

1 实验方法

1.1 材料和试剂

实验使用的 Ti₃AlC₂ 粉末(800 目 ϕ 15 μ m, 纯度大于 99wt%)购买于北京金河志材料有限公司,氢氟酸(40wt%), 氢氧化钠, 硝酸, 硝酸铈(Eu(NO₃)₃·6H₂O), 高氯酸钠, 盐酸, 氯化钠等均来自于国药化学试剂有限公司并且为分析纯。

1.2 Ti₃C₂T_x 的制备

将 0.6 g Ti₃AlC₂ 粉末缓慢加入 10 mL 20wt% 的氢氟酸中(由 40wt% 氢氟酸稀释得到)。混合物在 40 °C 下搅拌反应 48 h, 以 3500 r/min 离心, 去离子水洗涤 6 次得到的多层的 Ti₃C₂T_x。

1.3 碱化 Na-Ti₃C₂T_x 的制备

将多层 Ti₃C₂T_x 溶液转移到 25 mL 1 mol/L 氢氧化钠溶液中, 室温搅拌 2 h, 进行碱化处理。随后通过 3500 r/min 离心, 去离子水洗涤 6 次得到碱化的多层 Na-Ti₃C₂T_x, 制备好的 Na-Ti₃C₂T_x 在室温、无氧的水溶液中保存备用。

1.4 批量实验

将适量的 Eu(NO₃)₃·6H₂O 溶于去离子水配制的 2×10^{-4} mol/L Eu(III)原液, 加入一定量的 HNO₃ 使溶液的 pH 值稳定在 4.0 左右。以 Na-Ti₃C₂T_x 样品为吸附剂对 Eu(III)开展了系列吸附实验研究, 主要包括动力学、pH、离子强度影响、不同吸附剂用量的影响、等温线以及热力学。使用 0.1 mol/L 的 HNO₃ 和 NaOH 来缓慢调节溶液的 pH, 在溶液中加入不同浓度(0.01~0.1 mol/L)的 NaClO₄ 以考察离子强度的影响。吸附后, 通过离心分离固体萃取剂并进行进一步的表征。使用聚醚砜注射器过滤器收集上清液样品, 5wt% HNO₃ 稀释后通过 ICP-OES 测定最终铈的残留浓度, 稀释倍数以 Eu 标准溶液的初始浓度稀释至 5 mg/L 为准。对于所有的批量吸附实验, 使用以下等式计算去除容量 q_e (mg/g):

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V / M \quad (1)$$

$$K_d = (C_0 - C_e) \times V / (C_e \times m) \quad (2)$$

其中, C_0 (mg/L)和 C_e (mg/L)分别是阳离子的初始和最终平衡浓度; V (L)和 M (g)分别是批量吸附试验中

溶液的体积和固体吸附剂的质量。

1.5 X 射线吸收光谱

吸附样品和标准样品的 Eu L_3 边(能量 ~ 6977 eV)扩展 X 射线吸收精细结构光谱(EXAFS)是在北京同步辐射装置(BSRF)的 1W1B 线站测量得到的。所有样品在荧光测量模式下收集数据, 并通过硅(111)双晶单色器扫描入射 X 射线束的能量。后期使用 IFEFFIT 程序包中的 Athena 和 Artemis 程序提取和分析 EXAFS 振荡数据, 并进行 R 空间的傅里叶变换与拟合。 k^3 加权的 EXAFS 数据是在如下参数设定下得到: k 空间选取范围为 $0.26\sim 0.98$ nm, R_{bkg} 取值为 1.0 , R 空间拟合范围为 $0.10\sim 0.4$ nm。为获得配位数(N), 原子间距离(R)和沃勒因子(σ^2)等参数, 本研究参考 Eu_2O_3 的晶体结构构建了 Eu-O 散射路径, 用于理论相移与振幅函数的拟合。

1.6 其他的表征方法

通过配备有 Horiba 7593-H 能量色散 X 射线光谱(EDS)的 Hitachi S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM)测量 MXene 样品的形态和化学组成。使用 Bruker D8 Advance X 射线衍射(XRD)仪收集样品的物相数据, 扫描的步长为 0.02 , 激发源为 $\text{CuK}\alpha(\lambda=0.15406$ nm)。采用 Zetasizer Nano ZS90(Malvern Instruments 马尔文仪器公司, UK 英国)动态光散射(DLS)Zeta 电位分析仪测量不同 pH 下 $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 Zeta 电位。通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Horiba JY2000-2, Japan 日本)测定铕的残留浓度(检测限为 0.01 mg/L)。Eu(III)在不同 pH 下的种态分布图由 MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms)程序计算得到。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

采用粉末 XRD 对样品进行物相结构分析。由图 1 所示, $2\theta=9.6^\circ$ 、 19.2° 、 34.2° 和 39.0° 处衍射峰分别对应于母体材料 Ti_3AlC_2 的(002)、(004)、(101)和(104)特征晶面衍射。经过 HF 处理后, (104)峰消失, 说明 Al 层成功被刻蚀。结合(002)峰向低角方向移动到 8.8° , 晶面间距增大(d -spacing 由 0.92 nm 增加 1.00 nm)可知, 成功合成了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 。Na 离子的插层效应使得 $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的晶面间距进一步增加到 1.23 nm($2\theta=7.2^\circ$)。而吸附 Eu(III)后 MXene 的(002)峰继续向低角方向移动, 对应的 2θ 角度以及晶面间距分别为 6.8° 和 1.30 nm, 这表明吸附后 Eu(III)进入到了 $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的层间。采用 SEM 表征对 $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 吸附前后的形貌进行了观察, 如图 2 所示, $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

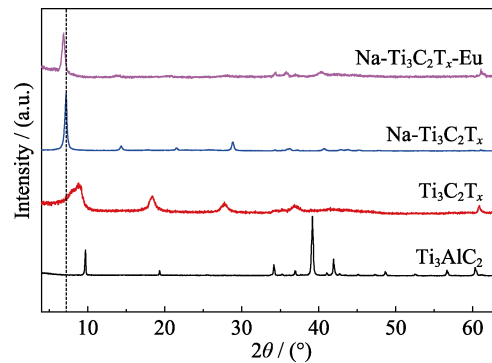


图 1 Ti_3AlC_2 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-Eu}$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the synthesized Ti_3AlC_2 , $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-Eu}$

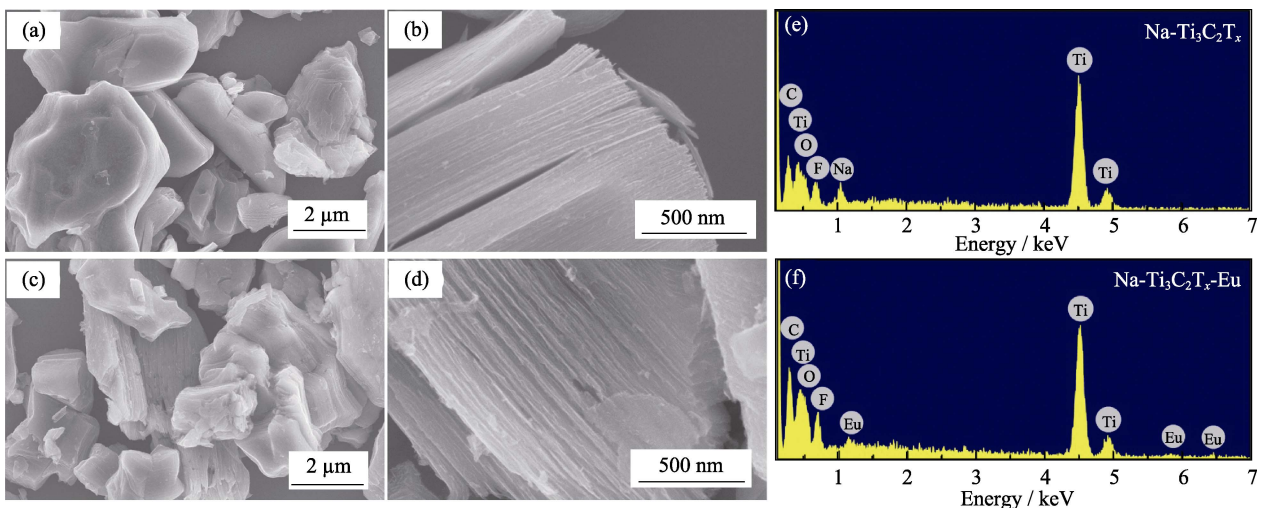


图 2 $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 吸附 Eu(III) 前的 SEM 照片(a~b); $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 吸附 Eu(III) 后的 SEM 照片(c~d); $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 吸附 Eu(III) 前的 EDS 图谱(e); $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 吸附 Eu(III) 后的 EDS 图谱(f)

Fig. 2 SEM images of $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ before (a-b), and after (c-d) adsorption of Eu(III) , with EDS analysis resulted of $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ before (e) and after (f) adsorption of Eu(III)

具有典型的层状堆叠结构,这与之前的文献报道一致^[40]。吸附 Eu(III)后样品的形貌没有发生显著改变。

2.2 固液比

图3为 Na-Ti₃C₂T_x 用量对 Eu(III)吸附的影响,随着固液比从 0.1 g/L 增加到 0.8 g/L, Na-Ti₃C₂T_x 对 Eu(III)的去除百分比由 20%增加到 100%,这是因为吸附剂含量的不断增加,提供了更多的位点可以用来交换 Eu(III)。同时单位质量吸附剂的吸附量随着固液比的增加而逐渐减少,主要原因是高固液比下溶液中的 Eu(III)的平衡浓度越来越低,各吸附位点存在着相互竞争。最终吸附位点过剩,从而导致单位质量 Na-Ti₃C₂T_x的吸附容量降低。鉴于固液比为 0.4 g/L 时, Na-Ti₃C₂T_x 对 Eu(III)的去除率已达到 80%,同时该条件下也具有较高的吸附量,因此本研究选定固液比 0.4 g/L 来开展后续实验。

2.3 溶液 pH 和离子强度

溶液 pH 对吸附行为至关重要,因为它会影响溶液中金属离子的形态以及表面活性位点对金属的化学亲和力。本工作在 Eu(III)的初始浓度为 20 mg/L, pH=2.0~7.0 的范围内,详细研究了 pH 对 Eu(III)吸附的影响。结果如图 4(a)所示,随着 pH 值的增加, Na-Ti₃C₂T_x 对 Eu(III)的去除率不断升高,在 pH=7 时去除率接近 100%,该现象可通过不同 pH 下吸附剂的表面电荷状态以及溶液中 Eu(III)的种态分布变化来解释。Zeta 电位测试(图 4(b))表明 Na-Ti₃C₂T_x 的等电点约为 pH=2.4。在较低 pH 条件下(如 pH=2.0)吸附剂带有的正表面电荷会对溶液中的 Eu(III)阳离子产生静电排斥,不利于吸附的进行。在 pH>2.4 时,随 pH 的上升 Na-Ti₃C₂T_x 的表面电荷电位越来越负,吸附剂与 Eu(III)阳离子间的静电引力不断增强,对应着较高的吸附容量和去除率。从实验条件下的种态分布来看(图 4(c)),酸性条件下溶液中 Eu(III)主要

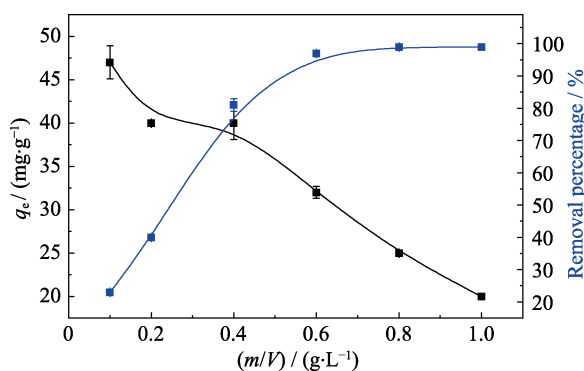


图 3 吸附剂用量对去除 Eu(III) 的影响(pH=(4.0±0.1), C₀=20 mg/L)

Fig. 3 Effect of sorbent dose on Eu(III) removal by Na-Ti₃C₂T_x (pH=(4.0±0.1), C₀=20 mg/L)

以 Eu³⁺的形式存在;当 pH> 6.0 时溶液中会出现少量的 Eu(OH)²⁺以及 Eu(OH)₂⁺等低电荷种态,此时单位负表面电荷可以与更多的 Eu(III)进行静电作用,也对应着较高去除率。

此外还通过加入不同浓度惰性电解质 NaClO₄ 研究了离子强度对 Na-Ti₃C₂T_x 吸附 Eu(III)的影响。如图 4(a)所示,低浓度(0.01 mol/L)的 NaClO₄ 对 Eu(III)的去除率影响不大,这可能与 Na-Ti₃C₂T_x 自身层间含有大量的插层 Na 离子有关。当 NaClO₄ 的浓度提高到 0.1 mol/L, Na-Ti₃C₂T_x 对 Eu(III)的去除率在 pH=2~7 范围内出现了明显下降。由于离子强度对吸附性能影响较大,可以推知 Na-Ti₃C₂T_x 对 Eu(III)的去除主要由外层配位以及离子交换主导。

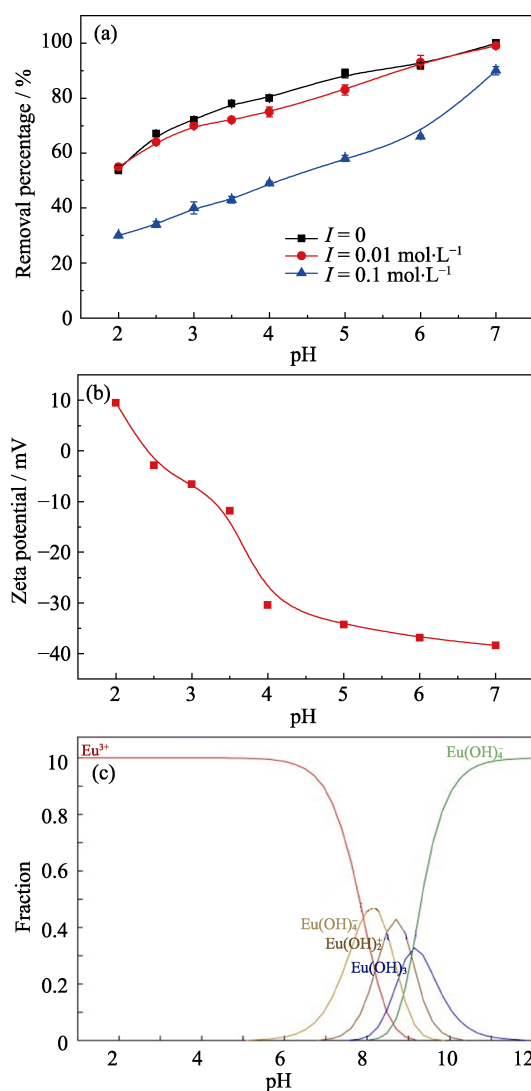


图 4 溶液 pH 和离子强度对 Na-Ti₃C₂T_x 去除 Eu(III)的影响(a); Na-Ti₃C₂T_x 的 Zeta 电位图(b); 使用 MEDUSA 程序计算得到的 Eu(III)在不同 pH 下的形态分布图(c)

Fig. 4 Effect of solution pH and ionic strength on removal of Eu(III) by Na-Ti₃C₂T_x (a), Zeta potential of Na-Ti₃C₂T_x (b), and distribution of Eu(III) species in aqueous solution as a function of pH calculated using the MEDUSA program (c)

2.4 动力学

图 5(a)为 Na-Ti₃C₂T_x 对 Eu(III)的吸附量随时间变化图。可以看到, Na-Ti₃C₂T_x 对 Eu(III)的去除表现出非常快速的吸附动力学, 5 min 内即达到了吸附平衡。快速吸附现象的发生是由于吸附剂表面拥有足够的吸附位点, 并且 MXene 层间的 Na 离子能够与 Eu³⁺ 发生快速的离子交换。随着吸附时间的延长, 吸附剂表面的结合位点耗尽, 同时已被吸附的目标离子会阻止溶液中剩余 Eu(III)的进一步扩散和吸附, 达到吸附平衡。用准一级动力学模型和准二级动力学模型来拟合 Na-Ti₃C₂T_x 对 Eu(III)的吸附动力学过程, 两种模型分别如下表示:

准一级动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

准二级动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

其中, $k_1(\text{min}^{-1})$ 和 $k_2(\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min}))$ 分别为两种动力学吸附模型的速率常数。 $q_t(\text{mg}/\text{g})$ 代表 t 时刻吸附量。Na-Ti₃C₂T_x 动力学模型拟合参数列于表 1 中。从表 1 和图 5(b)中可以看出, 准二级动力学模型线性关系良好, 拟合得到的相关系数(R^2)接近 1, 明显高于准

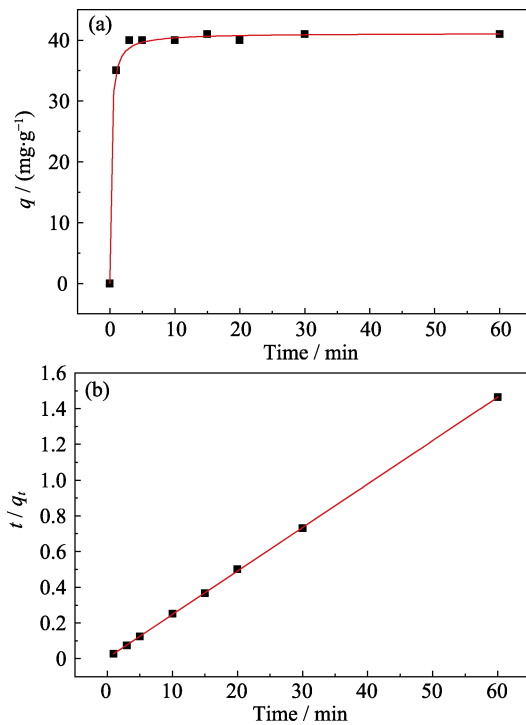


图 5 Na-Ti₃C₂T_x 吸附 Eu(III)的动力学曲线(pH=(4.0±0.1), T= 293 K, m/V= 0.4 g/L) (a); Eu(III)在 Na-Ti₃C₂T_x上的准二级动力学拟合曲线(b)

Fig. 5 Time-dependent adsorption of Eu(III) on Na-Ti₃C₂T_x (pH=(4.0±0.1), T= 293 K, m/V= 0.4 g/L) (a), and pseudo-second-order kinetic plots of Eu(III) on Na-Ti₃C₂T_x (b)

表 1 准一级和准二级动力学模型拟合参数

Table 1 Optimized parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models

Sample	Pseudo-first-order model		Pseudo-second-order model	
	k_1/min^{-1}	R^2	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2
Na-Ti ₃ C ₂ T _x	0.0212	0.4111	0.1312	0.9999

一级动力学模型的拟合结果, 这说明整个吸附过程是以速率控制为主的化学反应。

2.5 等温线

图 6(a)是 Na-Ti₃C₂T_x 在不同温度下(298~322 K)的等温线, 从图中可以看出随着温度的增加, Na-Ti₃C₂T_x 对 Eu(III)的吸附量也在增大, 吸附容量与温度呈正相关。此外, 吸附量均随 Eu(III)的平衡浓度增加而升高直至平衡。这是因为随着 Eu(III)浓度的增加, Na 离子和 Eu 离子的交换达到了一个平衡值。用 Langmuir 和 Freundlich 模型对吸附等温线进行拟合分析。模型如下所示:

Langmuir 模型:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

Freundlich 模型:

$$\lg q_e = \lg K_F + n \lg C_e \quad (6)$$

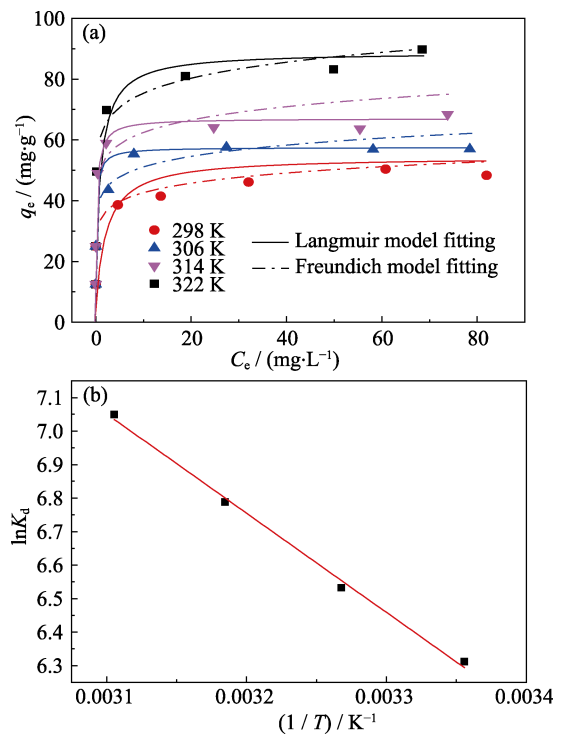


图 6 pH=4.0 时 Na-Ti₃C₂T_x 对 Eu(III)的吸附等温线(a)和 lnK_d 对 1/T 的线性图(b)

Fig. 6 (a) Isotherms of Na-Ti₃C₂T_x towards Eu(III) under the conditions of pH (4.0±0.1) and m/V=0.40 g/L, and (b) plot of lnK_d vs 1/T

其中, $C_e(\text{mg/L})$ 代表平衡时溶液中 Eu(III) 的浓度, $q_e(\text{mg/g})$ 和 $q_m(\text{mg/g})$ 分别为平衡吸附量和饱和吸附量, $K_L(\text{L/mg})$ 和 $K_F(\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n/\text{g})$, $1/n$ 分别为 Langmuir, Freundlich 模型的吸附系数。从表 2 的拟合数据可以看出所有温度下 Langmuir 模型拟合相关系数(R^2)大于 Freundlich 模型相关系数, 这表明 Langmuir 模型能更好地符合 $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 对 Eu(III) 的吸附情况, 也说明该吸附行为属于单分子层吸附。在 298 K 时 $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 对 Eu(III) 最大吸附容量可达 54.05 mg/g。

2.6 热力学

根据图 6(a)选取了 Eu(III) 初始浓度为 100 mg/L, 在不同温度条件下的实验数据计算了吸附过程的热力学参数。 Eu(III) 吸附的自由能变化(ΔG), 焓变(ΔH)和熵变(ΔS)可以分别通过方程(7~8)进行计算。

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (7)$$

$$\ln K_d = \Delta S / R - \Delta H / RT \quad (8)$$

R 是气体常数, 为 $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, T 是开氏温度, K_d 是分配常数。

图 6(b)是 $\ln K_d$ 对 $1/T$ 的线性图, 通过线性拟合可以得到 ΔH 和 ΔS 分别为 24.54 kJ/mol 和 $134.81 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ (表 3), 相关系数 R^2 为 0.9963。 ΔH 为正值表示吸附是吸热的, 这表明升高温度能够促进 Eu(III) 在 $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 上的吸附。 ΔS 为正值说明吸附剂表面 Eu(III) 离子混乱度增加, 以及该吸附反应的不可逆性。此外所有四个温度下得到的 ΔG 均为

负值, 这揭示了 $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 对 Eu(III) 吸附的可行性和自发性。

2.7 吸附机理

随后通过 EDS、XRD 和 EXAFS 等技术对 $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 去除 Eu(III) 的吸附机理进行了进一步探究。EDS 能够分析待测样品表面的各元素组成, 由图 2(e, f)可知, 吸附前的 $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料含有较多的 Na; 吸附后的材料中 Na 的含量显著降低, 同时出现了 Eu 的特征峰。结合 2.1 中已经提及的(002)衍射峰位的变化, 即吸附 Eu(III) 后 MXene 的晶面间距进一步增大, 可以推知吸附过程中 Eu(III) 与 $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 中的 Na 离子发生了交换, 并且 Eu(III) 成功进入到了 MXene 的层间。

鉴于以 EXAFS 为代表的同步辐射技术可以有效分析目标原子周围的微观配位环境, 本研究对 pH=4.0, 5.0, 6.0 条件下 $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 吸附 Eu 后的样品和 Eu(III) 水溶液(标准样品)进行了 Eu L_3 边的 EXAFS 测量。图 7 给出了处理得到的 k^3 权重光谱、对应的 R 空间傅里叶转换, 以及相应的拟合结果, 表 4 列出了标准样品和吸附样品的 EXAFS 拟合参数。 Eu(III) 标准样品的在 $k > 0.3 \text{ nm}$ 范围内仅有一个单调衰减的振荡周期, 表明 Eu(III) 在水溶液中存在单一的最近邻配位层。对应的径向结构函数中 0.19 nm (未进行相位校正)附近有一明显的信号峰, 拟合表明距离中心原子 Eu 最近邻层为 O 原子, 这些 O 原子源自于 Eu(III) 周围的配位水分子, 它们主要以外层络合配位的形式存在。Schlegel 等^[44]研究发现在 pH=3.6 的酸性条件下 Eu(III)(aq) 中第一壳层 Eu-O 原子间距为 0.2427 nm, 配位数为 9。Tan 等^[11]的研究结果表明 Eu(III)(aq) 中第一配位壳层 Eu-O 原子间距为 0.2427 nm, 配位数为 8.8。同时, Fan 等^[14]也发现酸性条件下 Eu(III)(aq) 中 Eu-O 原子间距为 0.2418 nm, 配位数为 9.24。此外, Eu(III)(aq) 的配位模式与 Am(III)以及 Gd(III)、Sm(III)等镧系元素的水溶液配位结构非常相似^[45]。由表 4 可以看出, 针对 Eu(III)(aq) 拟合得到的 Eu-O 原子间距为 0.243 nm, 配位数为 9.0, 这与以往 EXAFS 研究中得出的结果是一致的。对于吸附后的样品, pH=4.0 和 pH=5.0 条件下拟合得到的配位数分别为 9.1 和 8.7, Eu-O 键长均为 0.243 nm, 这与 Eu(III)(aq) 的拟合参数非常接近。因此, 酸性条件下被 $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 吸附的 Eu(III) 的微观配位环境与 Eu(III)(aq) 相同, 相互的配位模式为外层络合吸附。而 pH=6.0 时, 图 7(A)中的振荡周期振幅以及图 7(B)中的径向函数峰高均有所减小, 同时拟合得到的 Eu-O 配位数也下降至 7.8, 键长略微缩短到 0.242 nm, 以上结果

表 2 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型的拟合参数
Table 2 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich models

Models	Parameters	Temperature/K			
		298	306	314	322
Langmuir	$q_m(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	54.05	57.14	66.67	88.50
	$K_L(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	0.49	5.00	3.49	1.04
	R^2	0.9931	0.9999	0.9981	0.9973
Freundlich	$K_F(\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1})$	33.52	40.87	50.37	60.87
	$1/n$	9.78	10.50	10.88	10.92
	R^2	0.9436	0.9487	0.9212	0.9645

表 3 $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 去除 Eu(III) 的热力学参数
Table 3 Thermodynamic parameters for removal of Eu(III) by $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

Temperature/K	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
298			-15.57
306	24.539	134.81	-16.65
314			-17.73
322			-18.80

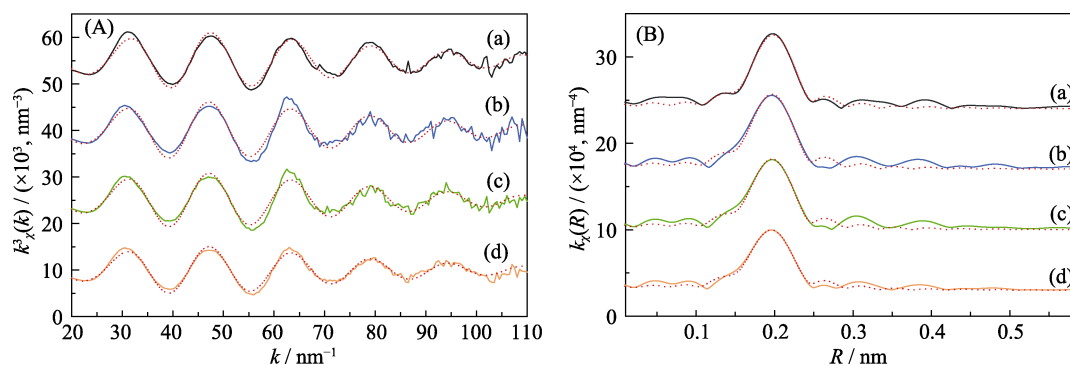


图 7 (A)不同溶液 pH 条件样品的 Eu L₃ 边 k^3 加权 EXAFS 谱(实线)与最佳理论拟合结果(点线), (B)对应的非相移校正傅里叶变换

Fig. 7 (A) Eu L₃ edge k^3 -weighted EXAFS spectra (solid lines) and the best theoretical fits (dots lines) of Eu-loaded $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ samples under different solution pH, and (B) corresponding non-phase shift corrected Fourier transforms (a) Reference of Eu^{3+} aqueous solution; (b) pH=4.0; (c) pH=5.0; (d) pH=6.0

表 4 从 EXAFS 谱的最小二乘拟合分析中提取拟合参数

Table 4 Fitting parameters extracted from least-squares fitting analysis of EXAFS spectra

Sample	Path	CN ^a	R^b/nm	$\sigma^2/(\times 10^{-4}, \text{nm}^2)$	$\Delta E^d/\text{eV}$	$R\text{-factor}^e$
$\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$	Eu-O	(9.0±0.6)	(0.243±0.001)	0.8	(3.9±0.6)	0.006
pH=4.0	Eu-O	(9.1±1.6)	(0.243±0.002)	0.9	(2.4±1.6)	0.019
pH=5.0	Eu-O	(8.7±1.4)	(0.243±0.001)	0.9	(2.6±1.5)	0.016
pH=6.0	Eu-O	(7.8±0.9)	(0.242±0.001)	1.0	(2.2±1.1)	0.008

^a Coordination number. ^b Radial distance. ^c Debye-Waller factor. ^d Energy shift relative to the calculated Fermi level. ^e Goodness-of-fit indicator

表明内层配位对于近中性 pH 条件下 $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 对 Eu(III) 的吸附有一定贡献。Sheng 等^[46]发现了钛酸盐纳米管在 pH>6.0 时对 Eu(III) 的吸附出现内层配位络合模式, 这一报道与本研究的结果相符。

3 结论

本工作成功制备了碱化二维碳化钛用于水溶液中 Eu(III) 的高效去除。批次实验表明 $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 对 Eu(III) 具有迅速的吸附动力学和较高的吸附容量, 吸附过程符合单层吸附模型并属于自发吸热反应。多种常规表征技术结合 EXAFS 光谱学分析揭示了酸性条件下 Eu(III) 在 $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 上的吸附模式为外层表面络合, 即主要吸附机理为离子交换, 在近中性 pH 条件下 $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 对 Eu(III) 的吸附会出现内层配位络合模式。本研究为环境水体中三价锕系/镧系放射性污染物的有效治理开发了新型低成本无机纳米吸附剂材料, 同时从分子水平上揭示了 Eu(III) 在 MXene 上的配位环境, 丰富了人们对于 MXene 材料与放射性核素微观作用机理的认识。

参考文献:

[1] JOHNSTONE E V, HOFMANN S, CHERKOUK A, *et al.* Study of the interaction of Eu^{3+} with microbologically induced calcium

carbonate precipitates using TRLFS. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50(22)**: 12411–12420.

- [2] ZHANG W, HE X, YE G, *et al.* Americium(III) capture using phosphonic acid-functionalized silicas with different mesoporous morphologies: adsorption behavior study and mechanism investigation by EXAFS/XPS. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48(12)**: 6874–6881.
- [3] XU L, ZHENG T, YANG S, *et al.* Uptake mechanisms of Eu(III) on hydroxyapatite: a potential permeable reactive barrier backfill material for trapping trivalent minor actinides. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50(7)**: 3852–3859.
- [4] WANG X, YU S, WANG X K. Removal of radionuclides by metal-organic framework-based materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(1)**: 17–26.
- [5] WANG X, PANG H, WU Y, *et al.* Removal of radionuclides by layered double hydroxides materials. *Sci. Sin. Chim.*, 2019, **49(1)**: 2–11.
- [6] WANG S, YU S, WU Y, *et al.* Highly efficient removal of radioactive uranium on polyaniline modified carbon nanofiber composites. *Sci. Sin. Chim.*, 2019, **49(1)**: 71–79.
- [7] YAO W, WU Y, PANG H, *et al.* In-situ reduction synthesis of manganese dioxide@polypyrrole core/shell nanomaterial for highly efficient enrichment of U(VI) and Eu(III). *Sci. China Chem.*, 2018, **61(7)**: 812–823.
- [8] KUMAR S, GODBOLE S V, TOMAR B S. Speciation of Am(III)/Eu(III) sorbed on gamma-alumina: effect of metal ion concentration. *Radiochimica Acta*, 2013, **101(2)**: 73–80.
- [9] TAN X L, WANG X K, GECKEIS H, *et al.* Sorption of Eu(III) on humic acid or fulvic acid bound to hydrous alumina studied by SEM-EDS, XPS, TRLFS, and batch techniques. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42(17)**: 6532–6537.
- [10] NOEMIE J, BENEDETTI M F, REILLER P E. Colloidal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

- europium (III) and humic substances interactions: a macroscopic and spectroscopic study. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(8): 3224–3230.
- [11] TAN X, FAN Q, WANG X, *et al.* Eu(III) sorption to TiO₂ (anatase and rutile): batch, XPS, and EXAFS studies. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(9): 3115–3121.
- [12] BOUBY M, LUTZENKIRCHEN J, DARDENNE K, *et al.* Sorption of Eu(III) onto titanium dioxide: measurements and modeling. *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **350**(2): 551–561.
- [13] RABUNG T, PIERRET MC, BAUER A, *et al.* Sorption of Eu(II)/Cm(III) on Ca-montmorillonite and Na-illite. Part 1: batch sorption and time-resolved laser fluorescence spectroscopy experiments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2005, **69**(23): 5393–5402.
- [14] FAN Q H, TAN X L, LI J X, *et al.* Sorption of Eu(III) on attapulgite studied by batch, XPS, and EXAFS techniques. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(15): 5776–5782.
- [15] GALUNIN E, ALBA M D, SANTOS M J, *et al.* Lanthanide sorption on smectitic clays in presence of cement leachates. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2010, **74**(3): 862–875.
- [16] GAD H M H, AWWAD N S. Factors affecting on the sorption/desorption of Eu (III) using activated carbon. *Separation Science & Technology*, 2007, **42**(16): 3657–3680.
- [17] ACCORSI G, ARMAROLI N, PARISINI A, *et al.* Wet adsorption of a luminescent Eu(III) complex on carbon nanotubes sidewalls. *Advanced Functional Materials*, 2010, **17**(15): 2975–2982.
- [18] CHEN C L, WANG X K, NAGATSU M. Europium adsorption on multiwall carbon nanotube/iron oxide magnetic composite in the presence of polyacrylic acid. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(7): 2362–2367.
- [19] SUN Y, WANG Q, CHEN C, *et al.* Interaction between Eu(III) and graphene oxide nanosheets investigated by batch and extended X-ray absorption fine structure spectroscopy and by modeling techniques. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(11): 6020–6027.
- [20] XIE Y, NAGUIB M, MOCHALIN V N, *et al.* Role of surface structure on Li-ion energy storage capacity of two-dimensional transition-metal carbides. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**(17): 6385–6394.
- [21] ZHAO S, WEI K, XUE J. Role of strain and concentration on the Li adsorption and diffusion properties on Ti₂C layer. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**(27): 14983–14990.
- [22] EAMES C, ISLAM M S. Ion intercalation into two-dimensional transition-metal carbides: global screening for new high-capacity battery materials. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **46**(14): 16270–16276.
- [23] HU M, LI Z, ZHANG H, *et al.* Self-assembled Ti₃C₂T_x MXene film with high gravimetric capacitance. *Chem. Commun.*, 2015, **51**(70): 13531–13533.
- [24] ZHU M, HUANG Y, DENG Q, *et al.* Highly flexible, freestanding supercapacitor electrode with enhanced performance obtained by hybridizing polypyrrole chains with MXene. *Advanced Energy Materials*, 2016, **6**(21): 1600969.
- [25] ZHI W S, FREDRICKSON K D, ANASORI B, *et al.* Two-dimensional molybdenum carbide (MXene) as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution. *ACS Energy Letters*, 2016, **1**(3): 589–594.
- [26] LING C, SHI L, OUYANG Y, *et al.* Transition metal-promoted V₂CO₂ (MXenes): a new and highly active catalyst for hydrogen evolution reaction. *Advanced Science*, 2016, **3**(11): 1600180.
- [27] MA T Y, CAO J L, JARONIEC M, *et al.* Interacting carbon nitride and titanium carbide nanosheets for high-performance oxygen evolution. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **128**(3): 1150–1154.
- [28] SHAHZAD F, ALHABEB M, HATTER C B, *et al.* Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes). *Science*, 2016, **353**(6304): 1137–1140.
- [29] HAN M, YIN X, WU H, *et al.* Ti₃C₂MXenes with modified surface for high-performance electromagnetic absorption and shielding in the X-band. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(32): 21011–21019.
- [30] QING Y, ZHOU W, LUO F, *et al.* Titanium carbide (MXene) nanosheets as promising microwave absorbers. *Ceramics International*, 2016, **42**(14): 16412–16416.
- [31] YU X F, LI Y, CHENG J B, *et al.* Monolayer Ti₂CO₂: a promising candidate for NH₃ sensor or capturer with high sensitivity and selectivity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(24): 13707–13713.
- [32] LIU H, DUAN C, YANG C, *et al.* A novel nitrite biosensor based on the direct electrochemistry of hemoglobin immobilized on MXene-Ti₃C₂. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2015, **218**: 60–66.
- [33] FAN M, WANG L, PEI C, *et al.* Alkalization intercalation of MXene for electrochemical detection of uranyl ion. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(1): 85–90.
- [34] MICHAEL N, MURAT K, VOLKER P, *et al.* Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂. *Advanced Materials*, 2011, **23**(37): 4248–4253.
- [35] MINOLI G. Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide. *Science*, 2013, **341**(6153): 1502–1505.
- [36] MASHTALIR O, NAGUIB M, MOCHALIN V N, *et al.* Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides. *Nature Communications*, 2013, **4**(2): 1716.
- [37] PENG Q, GUO J, ZHANG Q, *et al.* Unique lead adsorption behavior of activated hydroxyl group in two-dimensional titanium carbide. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**(11): 4113–4116.
- [38] SHAHZAD A, RASOOL K, MIRAN W, *et al.* Mercuric ion capturing by recoverable titanium carbide magnetic nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **344**: 811–818.
- [39] WANG L, SONG H, YUAN L, *et al.* Efficient U(VI) reduction and sequestration by Ti₂CT_x MXene. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(18): 10748–10756.
- [40] WANG L, TAO W, YUAN L, *et al.* Rational control of the interlayer space inside two-dimensional titanium carbides for highly efficient uranium removal and imprisonment. *Chem. Commun.*, 2017, **53**(89): 12084–12087.
- [41] MU W, DU S, YU Q, *et al.* Improving barium ions adsorption on two-dimensional titanium carbide by surface modification. *Dalton Transactions*, 2018, **47**(25): 8375–8381.
- [42] WANG L, YUAN L, CHEN K, *et al.* Loading actinides in multi-layered structures for nuclear waste treatment: the first case study of uranium capture with vanadium carbide MXene. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, **8**(25): 16396–16403.
- [43] FAN M, WANG L, ZHANG Y, *et al.* Research progress of MXene materials in radioactive element and heavy metal ion sequestration. *Sci. Sin. Chim.*, 2019, **49**(1): 27–38.
- [44] SCHLEGEL M L, INGMAR P, NATHALIE C, *et al.* Mechanism of europium retention by calcium silicate hydrates: an EXAFS study. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(16): 4423–4431.
- [45] MONTAVON G, MARKAI S, ANDRES Y, *et al.* Complexation studies of Eu(III) with alumina-bound polymaleic acid: effect of organic polymer loading and metal ion concentration. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(15): 3303–3309.
- [46] SHENG G D, YANG S T, ZHAO D L, *et al.* Adsorption of Eu (III) on titanate nanotubes studied by a combination of batch and EXAFS technique. *Science China Chemistry*, 2012, **55**(1): 182–194.