

# Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 负载 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 对 Pb(II) 的吸附性能研究

王世怡<sup>1,2</sup>, 冯爱虎<sup>2</sup>, 李晓燕<sup>1</sup>, 于云<sup>2</sup>

(1. 上海理工大学 材料与化学学院, 上海 200093; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 中国科学院特种无机涂层重点实验室, 上海 201899)

**摘要:** Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene 材料具有二维层状结构及丰富的表面官能团, 是一种非常有潜力的重金属离子吸附材料, 但其层间距较小, 且在水溶液中的稳定性较差。本工作探索了 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 的改性策略, 提高其化学稳定性与离子吸附容量, 利用一步水热方法制备出不同 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 掺杂量的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>(FeMX) 复合吸附剂材料。研究结果表明: FeMX 吸附剂对 Pb(II) 的理论饱和吸附量可达到 210.54 mg/g。研究进一步揭示了 FeMX 材料对 Pb(II) 离子的吸附机理, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒均匀分散、插层在 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 纳米片层间, 有效增加了 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 纳米片的比表面积与层间距, 提高了对 Pb(II) 的去除能力。本研究可为发展优异重金属离子吸附特性的 MXene 基复合材料提供基础数据。

**关键词:** MXene; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒; 重金属离子吸附; 稳定性

中图分类号: TB32 文献标志码: A

## Pb (II) Adsorption Process of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Supported Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>

WANG Shiyi<sup>1,2</sup>, FENG Aihu<sup>2</sup>, LI Xiaoyan<sup>1</sup>, YU Yun<sup>2</sup>

(1. School of Material and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. Key Laboratory of Inorganic Coating Materials CAS, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China)

**Abstract:** Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene is a potential adsorbent of heavy metal ions due to its two-dimensional layered structure and abundant surface functional groups. However, it has disadvantages of limited layer spacing and poor stability in aqueous solution. Here, the modification strategy of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> was explored to improve its chemical stability and ion adsorption capacity among which Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>(FeMX) adsorbent with different doping amounts of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> were prepared by one-step hydrothermal method. The results showed that the maximum theoretical Pb(II) adsorption capacity of FeMX adsorbent could reach 210.54 mg/g. Its adsorption mechanism was further revealed that Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles were evenly dispersed and intercalated between Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> nanosheets, which effectively increased specific surface area and layer spacing of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> nanosheets, leading to improving Pb(II) removal ability. Therefore, this study provides a promising route for developing MXene matrix composites with excellent heavy metal ion adsorption properties.

**Key words:** MXene; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle; heavy metal ion adsorption; stability

工业废水中含有大量重金属离子, 若不加处理直接排放到水体和土壤中, 会对河流湖泊以及农作物产生危害, 导致人体免疫系统紊乱、心血管疾病甚至癌症<sup>[1]</sup>。多孔材料, 如碳纳米管、石墨烯、金属有

收稿日期: 2022-10-25; 收到修改稿日期: 2022-12-02; 网络出版日期: 2023-01-11

作者简介: 王世怡(1996-), 女, 硕士研究生. E-mail: wsyses051115114@163.com

WANG Shiyi (1996-), female, Master candidate. E-mail: wsyses051115114@163.com

通信作者: 李晓燕, 副教授. E-mail: lixiaoyan@usst.edu.cn; 于云, 研究员. E-mail: yunyush@mail.sic.ac.cn

LI Xiaoyan, associate professor. E-mail: lixiaoyan@usst.edu.cn; YU Yun, professor. E-mail: yunyush@mail.sic.ac.cn

机框架、沸石等,具有一定重金属离子吸附特性<sup>[2-7]</sup>,但是存在去除率低、捕集动力学慢、分离困难、二次环境污染或回收能力不理想等不足<sup>[8]</sup>。因此,开发高效的重金属离子吸附材料与技术尤为迫切<sup>[9]</sup>。

2011年,美国德雷赛尔大学的 Gotosi 教授和 Barsoum 教授团队<sup>[10]</sup>利用氢氟酸(HF)刻蚀 MAX 相陶瓷获得的 MXene,具有清晰的二维层状手风琴结构,优异的柔韧性、抗弯能力、亲水性和离子导电性<sup>[11]</sup>。研究表明, MXene 作为一种新兴功能材料,具有极高的重金属离子吸附容量、快速的平衡时间和优异的循环性能。MXene 层状结构可以将重金属离子封存在层间,同时其纳米片表面官能团可增强对重金属离子的吸附,并且还可以通过表面枝接活性基团对高价重金属离子进行原位还原<sup>[12]</sup>,在去除重金属和放射性核素等方面显示出巨大潜力。

然而, MXene 材料存在层间距小和比表面积有限等不足,通过层间插层,可以有效地改善上述不足,显著提高 MXene 材料的层间距和离子吸附性能。2014年, Ghidui 等<sup>[13]</sup>通过 LiF/HCl 原位生成 HF 方式对 MAX 相刻蚀,有效地增大 MXene 纳米片层间距和比表面积。Shi 等<sup>[14]</sup>利用 Na<sup>+</sup>插层 MXene 制备 Na-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 吸附剂,对 Eu(III)实现最大吸附量达 54.05 mg/g。Wang 等<sup>[15]</sup>采用二甲基亚砜(DMSO)插层 MXene 纳米片,实现 160 mg/g 的 U(VI)吸附量。

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 等磁性纳米颗粒负载的 MXene 材料,不仅具有良好的吸附降解性能,还可以利用磁选分离技术高效回收二次利用吸附剂材料<sup>[16-17]</sup>。Yang 等<sup>[18]</sup>将 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒插层在 MXene 纳米片间去除水中的 Cu(II),插层改性的 MXene 表现出良好的循环稳定性能。Shahzad 等<sup>[19]</sup>通过一步水热法将 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 均匀负载在 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 纳米片上,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 的协同作用可高效去除 Hg(II)。Cui 等<sup>[20-21]</sup>利用芬顿法将 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子均匀负载在 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 上,加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作为催化剂,有效促进了废水中有机染料的降解。Zhang 等<sup>[22]</sup>则制备了独特的夹芯 MXene-氧化铁纳米复合材料(MXI),该新型纳米复合材料由层状 MXene、磁铁矿 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和磁赤铁矿 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成,纳米超细磁性 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相嵌入 MXene 内层,扩大了层距,增加了激活 Ti-OH 层数。此外,分布在 MXene 表面及其层间空隙处的纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相具有很强的磁选力,增强了对磷酸盐的降解效果。

Pb(II)是一种典型的重金属离子,主要以 Pb<sup>2+</sup>、Pb(OH)<sup>+</sup>和 Pb<sub>2</sub>(OH)<sup>+</sup>等形式存在于炼油、铅酸电池、建筑材料等行业废水中。美国环境保护署(EPA)和世界卫生组织(WHO)建议饮用水中 Pb(II)的最高可接受浓度分别为 0.015 和 0.01 mg/L<sup>[23]</sup>。高浓度的 Pb(II)

会造成肾脏、心血管、生殖、造血和胃肠系统以及中枢神经系统的功能紊乱<sup>[9]</sup>。大量研究已经证实,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 负载的 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene 复合材料可以有效降解有机污染物<sup>[21-22]</sup>、Cu(II)<sup>[18]</sup>、Hg(II)<sup>[19]</sup>等污染物。但 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 负载的 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 对 Pb(II)的吸附过程的研究并不系统,对 Pb(II)离子的吸附机理还不深入。因此,本工作采用水热方法制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MXene(FeMX)复合吸附剂,研究其对 Pb(II)的去除特性,揭示吸附机理,为制备高化学稳定性与离子吸附能力的 MXene 复合材料提供基础数据。

## 1 实验方法

### 1.1 原材料

MAX 相陶瓷粉 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 购自一一科技有限公司;无水乙酸钠(CH<sub>3</sub>COONa)、硝酸铅(Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)购自泰坦科技有限公司;氟化锂(LiF)粉末、乙二醇(EG)、聚乙二醇(PEG)、六水合三氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)均购自阿拉丁生物科技有限公司;盐酸(HCl)、硝酸 HNO<sub>3</sub> 和硝酸钠 NaNO<sub>3</sub> 溶液购自国药集团。

### 1.2 MXene 样品的制备

首先,配制 40 mL 9 mol/L HCl 溶液,将 2 g LiF 粉末加入 HCl 溶液中,室温下搅拌 30 min 左右直至充分溶解。再将 2 g MAX 相 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 缓慢加入 LiF/HCl 溶液中,50 °C 下加热搅拌 72 h。然后,用 2.4 mol/L HCl 溶液酸洗离心 8 次,以去除多余的 LiF。再水洗离心 8 次,去除残余 HCl 溶液,直至上清液 pH 呈中性。取出后放入真空干燥箱,80 °C 下烘 12 h,得到纯 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 样品。Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 样品制备流程如补充材料图 S1(a)所示。

### 1.3 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MXene(FeMX)样品的制备

本工作通过一步溶剂热法制备 FeMX,具体操作流程如图 S1(b)所示。将一定量的 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 CH<sub>3</sub>COONa(二者质量比为 1:3.6)溶于 40 mL 乙二醇(EG)溶液中,再加入 1 g 聚乙二醇(PEG),然后加入 1 g Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>,在 60 °C 下磁力搅拌 1 h 后,将混合物转移到 100 mL 聚四氟乙烯(PTFE)内衬的高压釜中,200 °C 下反应 16 h。取出后用酒精在 6000 r/min 转速下离心 3 次,放入 60 °C 真空干燥箱中干燥 6 h,得到 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MXene 复合吸附剂样品。FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 与 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 的质量比为 0.5:1、1:1 和 2:1 制备的复合吸附剂样品,分别命名为 FeMX0.5-1、FeMX1-1 和 FeMX2-1。

### 1.4 吸附性能测试方法

分别配制成 100 mL 理论浓度为 100、200、300、

400、500 mg/L 的  $\text{Pb}(\text{II})$  溶液, 并测试初始浓度  $C_0$ 。在 100 mL 不同浓度的反应溶液中各投入 0.1 g 吸附剂, 40 °C 下反应 3 h, 然后用聚醚砜过滤器取三个 1 mL 反应后溶液测试平衡浓度, 并取平均值  $C_e$ , 按公式(1), 计算在平衡浓度为  $C_e$  时的吸附容量  $Q_e$ :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot m / V \quad (1)$$

其中,  $V$  为吸附质溶液体积, L;  $m$  为吸附剂质量, g。

配制理论浓度为 500 mg/L  $\text{Pb}(\text{II})$  溶液, 并测试初始浓度  $C_0$ 。投入 0.1 g 吸附剂, 在一定温度下加热搅拌, 分别在 1、3、6、12 h 时间点用聚醚砜过滤器抽取 1 mL 反应不同时间后的溶液测试浓度  $C_t$ , 按公式(2), 计算反应不同时间的吸附容量  $Q_t$ :

$$Q_t = (C_0 - C_t) \cdot m / V \quad (2)$$

为了研究不同离子强度和 pH 对 FeMX 吸附  $\text{Pb}(\text{II})$  的影响, 本工作将一定量  $\text{NaNO}_3$  加入到理论浓度为 500 mg/L 的  $\text{Pb}(\text{II})$  溶液中, 分别配制含有 0.1、0.01 和 0.001 mol/L 的溶液, 并用 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  滴定调节 pH。测试溶液的初始浓度  $C_0$ , 100 mL 反应中各投入 0.1 g 吸附剂, 在 40 °C 下反应 3 h, 然后用聚醚砜过滤器取三个 1 mL 反应后溶液测试平衡浓度  $C_e$ , 并计算得到  $Q_e$ 。

### 1.5 表征方法

利用 Bruker D2 PHASER 衍射仪获得不同样品的 X 射线衍射图谱; 利用 MAGELLAN 400 扫描电镜、Sigma 300 扫描电镜观察样品表面形貌; 利用自动体积吸附仪测定样品孔隙率和孔径分布; 利用 X 射线光电能谱仪分析元素组成和价态信息; 利用电感耦合等离子体发射光谱技术分析  $\text{Pb}(\text{II})$  溶液浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FeMX 样品物相组成分析

不同样品的 XRD 特征衍射峰如图 1(a)所示。以

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  为前驱体制备的 FeMX 样品在  $2\theta = 18.1^\circ$ 、 $30.1^\circ$ 、 $35.4^\circ$ 、 $43.1^\circ$  处均出现特征衍射峰, 分别对应立方尖晶石结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的(111)、(220)、(311)和(400)晶面<sup>[24]</sup>。对于 FeMX 纳米复合吸附剂材料, MXene 的特征衍射峰清晰可辨, 说明复合吸附剂制备过程中 MXene 的晶体结构保存较好。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒负载在纳米片层间, 增大了  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 层间距, (002)特征衍射峰将进一步左移。图 1(b)为不同 FeMX 复合吸附剂的(002)特征衍射峰变化, 可以看出  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 在掺杂了纯  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒后, (002)特征衍射峰明显向低角度偏移。

### 2.2 FeMX 样品表观形貌与成份表征

利用一步水热法在高温高压下反应得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒掺杂的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 纳米片, 其结构形貌变化如图 2(a)所示,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  主要负载插层到 MXene 材料层间。图 2(b)是 MAX 相  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  的 SEM 形貌, 未经刻蚀的 MAX 相呈典型块状结构, 而  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 纳米片形貌呈二维层状结构(见图 2(c))。经过  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  负载的 FeMX 形貌如图 2(d)所示, 层状 MXene 纳米片的层间距增大, 且纳米片表面与层间有小颗粒负载在上面, 表明 MXene 可以很好地作为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的基底<sup>[25]</sup>。铁磁性纳米颗粒通常易团聚, 但在 MXene 层间具有良好分散性, 这主要是因为 MXene 表面存在亲水性基团<sup>[18]</sup>, 同时 MXene 的层状结构也可以避免磁性纳米颗粒在溶液中的聚集<sup>[21]</sup>。图 2(e)是 FeMX1-1 样品的元素分布图, 均匀且密集的绿色区域和蓝色区域代表  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 纳米片依然完整; 密度中等且不均匀的黄色区域、天蓝色区域和紫色区域代表纳米片表面存在  $-\text{OH}$ 、 $=\text{O}$ 、 $-\text{Cl}$  和  $-\text{F}$  等官能团, Na 的存在是由反应前驱体无水醋酸钠在水热反应的过程中自发均匀插层到 MXene 纳米片层间<sup>[26]</sup>; 均匀且密度中等的深蓝色区

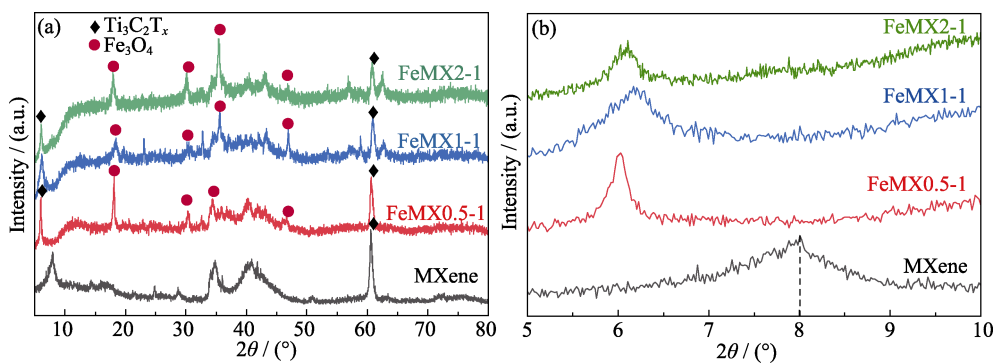


图 1  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene、FeMX0.5-1、FeMX1-1、FeMX2-1 样品的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene, FeMX0.5-1, FeMX1-1 and FeMX2-1 samples  
(b) Enlarged XRD patterns of (002) crystalline

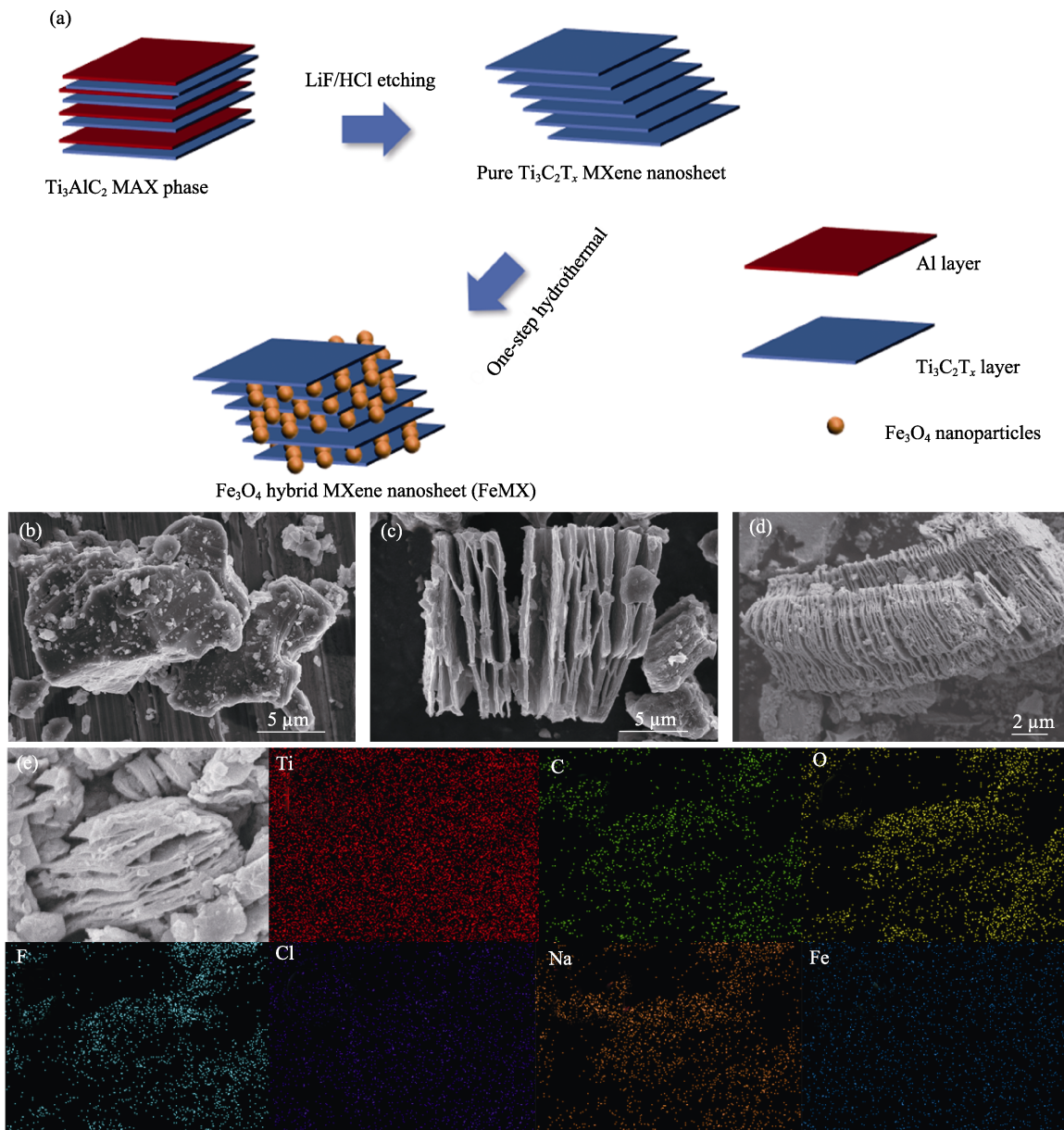


图 2 (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  掺杂  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 示意图;  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ (b)、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (c)和 FeMX1-1(d)样品 SEM 照片;  
(e)FeMX1-1 样品不同元素分布情况

Fig. 2 (a) Diagram of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene doped with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; SEM images of (b) $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ , (c) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  and  
(d) FeMX1-1 sample; (e)Elements distributions of FeMX1-1 sample  
Colorful figures are available on website

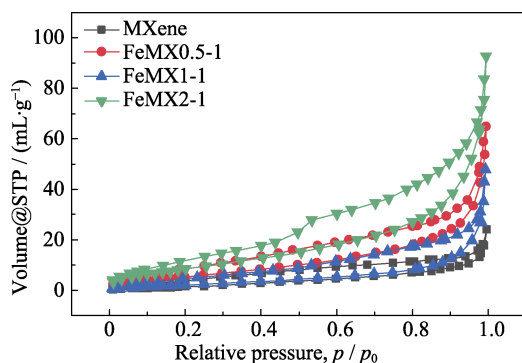


图 3 不同 FeMX 样品的氮气吸附-脱附等温曲线  
Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of different FeMX samples

域代表铁氧化物均匀地分布在 MXene 纳米片层间。

采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)测定不同 FeMX 复合材料的比表面积(结果如图 3 所示), 大小顺序为  $\text{FeMX}2-1 > \text{FeMX}0.5-1 > \text{FeMX}1-1 > \text{纯 MXene}$ 。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  掺杂后的 FeMX 比表面积均大于纯 MXene, 这是由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  掺杂后, 纳米片夹层扩展, 能够增大 MXene 纳米片之间的层间距, 与此同时 MXene 的层状结构可以避免磁性纳米颗粒在溶液中的聚集<sup>[20-21]</sup>。

采用 XPS 对初始  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 样品和 FeMX 样品的元素成份及键合方式进行分析。如图 4(a)所示, 掺杂前后, 样品中均检测到 MXene 材料典型的



Ti、C、O、F 特征峰。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒掺杂后, FeMX 样品的 XPS 全谱能检测到 Fe 元素特征峰, 同时出现明显 Na 特征峰。这是由于前驱体无水醋酸钠在水热反应的过程中, Na 离子可以自发插层到 MXene 纳米片层间。

图 4(b, c) 分别为纯 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene 的 O1s 和 Ti2p 图谱。图 4(d~f) 分别为 FeMX 的 Fe2p、O1s、和 Ti2p 图谱。如图 4(b) 所示 532.45、531.39 和 529.72 eV 三个峰分别对应 C-Ti-(OH)<sub>x</sub>、C-Ti-O<sub>x</sub> 和 Ti-O。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒掺入 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene 纳米片后, Fe 源在高温高压水热反应过程中与氧形成了 FeO 和 Fe(OH)<sub>2</sub> 化合物, 530 和 531.9 eV 处的峰分别归属于 TiO/FeO 和 TiOH/Fe(OH)<sub>2</sub> (见图 4(e))。如图 4(c) 所示, 在 455.28、456.78、459.31、461.78、465.08 eV 位置出现的主要峰分别对应 Ti-C、Ti-C-O、Ti-O、Ti-Ti、Ti-O<sup>[27]</sup>。经过掺杂后, 455.4、458、458.6、464.5 eV 位置出现的峰分别归属于 Ti-C2p<sub>3/2</sub>、Ti-O、Ti-C2p<sub>1/2</sub>、和 Ti-O2p<sub>1/2</sub>, 与纯 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene 相比 (图 4(c)), Ti-C 峰有所降低, Ti-O2p<sub>1/2</sub> 峰增强, 这是由于在反应过程中 FeMX 表面生成了更多含氧活性官能团 (图 4(f))<sup>[21]</sup>。如图 4(d) 所示, 710.1 (Fe2p<sub>3/2</sub>) 和 723.8 eV (Fe2p<sub>1/2</sub>) 对应 Fe<sup>2+</sup>, 而 715.02 (Fe2p<sub>3/2</sub>) 和 733.46 eV (Fe2p<sub>1/2</sub>) 对应 Fe<sup>3+</sup><sup>[20]</sup>。以上结果很好地证明实验成功合成了 FeMX。

### 2.3 FeMX 样品对 Pb(II) 吸附性能分析

在 30、40、50 °C 下分别进行 Pb(II) 吸附实验。

如图 5 所示, 吸附温度为 40 °C 时, FeMX1-1 对 Pb(II) 的吸附能力最强, 50 °C 其次、30 °C 最弱, 这是由于高温有利于化学吸附, 但是温度过高易造成纳米片氧化, 从而降低吸附能力<sup>[28]</sup>。

不同温度情况下, 吸附量均随 Pb(II) 的平衡浓度增加而升高直至平衡, 这是因为随着 Pb(II) 平衡浓度增加, 吸附剂表面的吸附位点逐渐达到吸附饱和。同时, 已被吸附的目标污染物会阻止 Pb(II) 进一步分散和吸附, 从而使吸附量逐渐趋近于最大值 Q<sub>m</sub>。

如补充材料表 S1 所示, FeMX1-1 对 Pb(II) 的吸附更符合 Freundlich 等温线模型, 属于多分子层吸附。FeMX1-1 对 Pb(II) 的最大理论吸附量可达 126.04 mg/g。

采用不同掺杂比例的 FeMX 进行 Pb(II) 吸附实验。如图 6(a) 所示, 不同 FeMX 样品均表现出优异的 Pb(II) 去除能力。如表 S2 显示, MXene、FeMX1-1 对于 Pb(II) 的吸附更符合 Freundlich 等温线模型, 说明吸附过程以多层吸附为主, 而 FeMX0.5-1 和 FeMX2-1 对 Pb(II) 的吸附更符合 Langmuir 等温线模型, 说明吸附过程以单层吸附为主。不同类型吸附剂材料对 Pb(II) 吸附性能如表 S2 所示, FeMX2-1 表现出更优异的吸附效果, 最大理论吸附量可达 210.54 mg/g。图 6(b) 为吸附时间对不同掺杂比例的 FeMX 样品对 Pb(II) 吸附量的影响。掺杂前后吸附剂均表现出快速吸附趋势, 随后保持最大吸附量, 快速吸附现象是由于吸附刚发生时吸附剂表面具有足

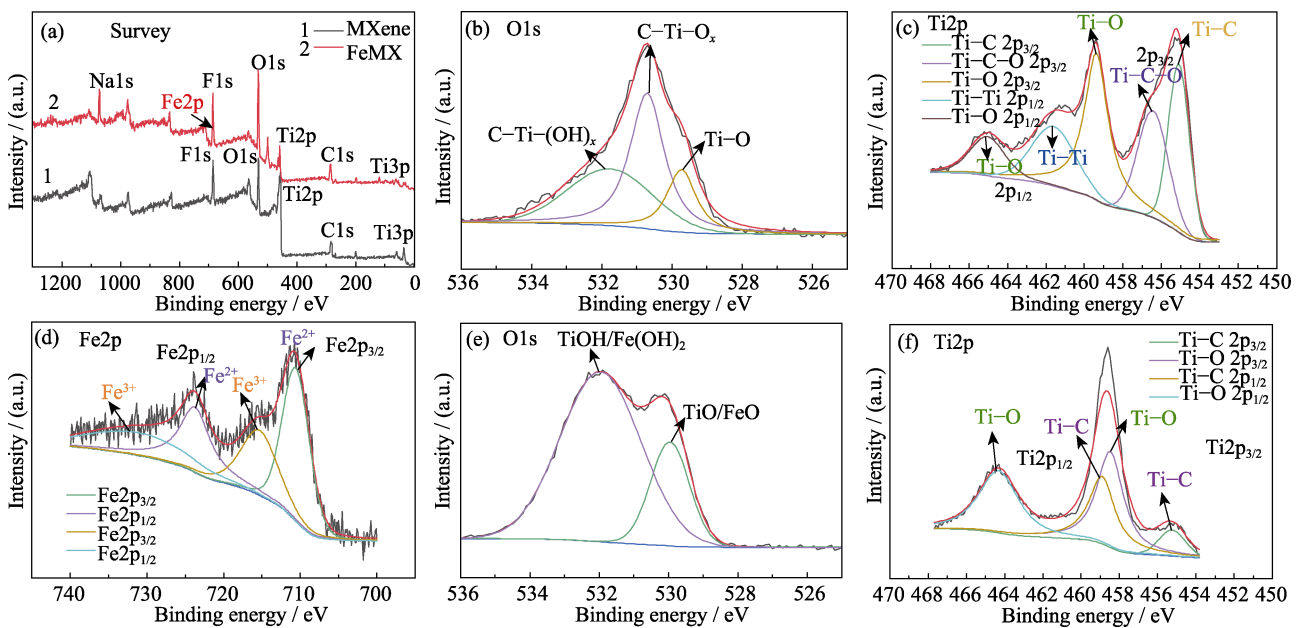


图 4 (a)MXene 和 FeMX 样品的 XPS 全谱; MXene 材料的(b)O1s 和(c)Ti2p 图谱; FeMX 复合材料的(d)Fe2p、(e)O1s 和(f)Ti2p 图谱

Fig. 4 (a) XPS spectra of FeMX before and after doping; (b) O1s and (c) Ti2p spectra of MXene materials; (d) Fe2p, (e) O1s and (f) Ti2p spectra of FeMX composite

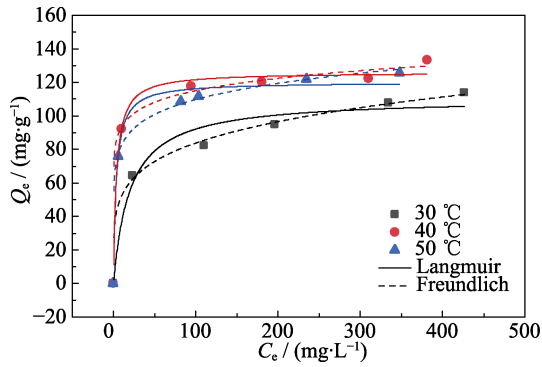


图 5 不同温度下 FeMX1-1 对 Pb(II) 的吸附性能  
Fig. 5 Pb(II) adsorption properties of FeMX1-1 at different temperatures

够的吸附位点, 随着吸附时间推移, 吸附剂表面的结合位点逐渐变少, 同时已被吸附的目标污染物会阻止 Pb(II) 进一步分散和吸附, 从而逐步降低吸附速率<sup>[14]</sup>。值得注意, FeMX 表现出更加优异的 Pb(II) 去除能力。四种不同掺杂比例 FeMX 复合材料对 Pb(II) 吸附能力的顺序依次为 FeMX2-1>FeMX0.5-1>FeMX1-1>MXene。从表 S3 中可以看出, 二级动力学模型拟合参数( $R^2$ )均大于一级动力学模型, 说明整个吸附过程是以速率控制为主的化学反应。

采用 FeMX2-1 为吸附剂, 分别引入 0.1、0.01 和 0.001 mol/L 的  $\text{NaNO}_3$  作为背景离子到 Pb(II) 溶液

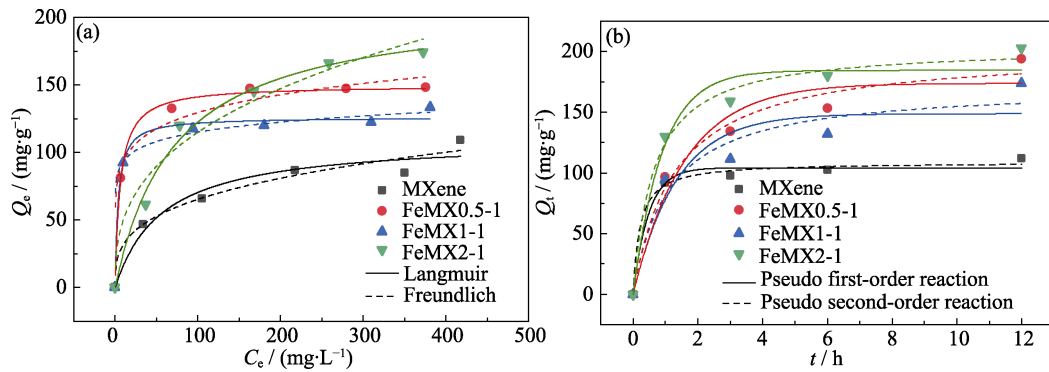


图 6 不同掺杂比例 FeMX 的吸附等温线(a)和吸附动力学曲线(b)  
Fig. 6 (a) Adsorption isotherms and (b) adsorption kinetics curves of FeMX with different doping ratios

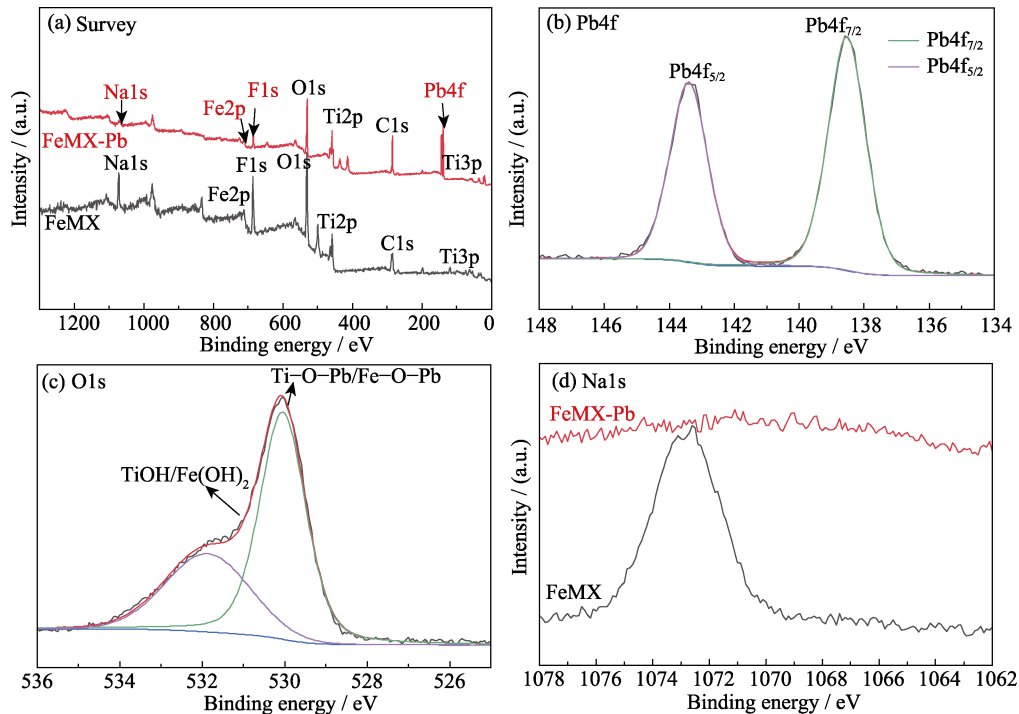


图 7 (a) FeMX1-1 样品吸附 Pb(II) 前后 XPS 全谱; FeMX1-1 样品吸附 Pb(II) 后的 (b) Pb4f 和 (c) O1s 图谱;  
(d) FeMX1-1 样品吸附 Pb(II) 前后的 Na1s 图谱

Fig. 7 (a) XPS spectra of FeMX before and after Pb(II) adsorption; (b) Pb4f and (c) O1s spectra of FeMX1-1 sample after Pb(II) adsorption; (d) Na1s spectra of FeMX1-1 sample before and after Pb(II) adsorption

Colorful figures are available on website

中, 研究离子强度与 pH 对 Pb(II) 离子吸附过程的影响规律。如图 S2 所示, 在 pH 2~5 范围内, FeMX2-1 对 Pb(II) 离子的吸附量随着 pH 增大而增大, 且随 Na<sup>+</sup> 离子浓度增加而降低, 表明 pH 和背景 Na<sup>+</sup> 离子浓度显著影响 FeMX 复合吸附剂对 Pb(II) 离子的吸附性能。

#### 2.4 FeMX 对 Pb(II) 的吸附机理

为了更好地分析 FeMX 对 Pb(II) 的吸附作用机理, 测试了 Pb(II) 吸附前后 FeMX1-1 样品的 XPS 光谱。从图 7(a) 中可以看出, 吸附 Pb(II) 后的 FeMX 样品中可以检测到 Pb4f 特征峰, 证明 Pb(II) 被成功吸附。如图 7(b) 所示, 144.5 和 139.6 eV 分别对应 Pb4f<sub>5/2</sub> 和 Pb4f<sub>7/2</sub>, 说明被吸附的 Pb 为正二价<sup>[29]</sup>。图 7(c) 为 FeMX 吸附 Pb(II) 前后的 O1s 变化, 可以看出吸附 Pb(II) 后, 位于 530 eV 附近出现明显的 Ti-O-Pb/Fe-O-Pb 峰, 证实 Pb(II) 可以与 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene 及 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 形成化学键, 吸附于 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene 纳米片表面和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒表面<sup>[30]</sup>。图 7(d) 是 FeMX 吸附 Pb(II) 前后的 Na1s 谱, 吸附 Pb(II) 后 1072.6 eV 处的 Na 峰消失, 说明 Na 离子几乎完全被 Pb(II) 交换<sup>[31]</sup>。

综上所述, FeMX 样品对 Pb(II) 的吸附主要可以分为以下三种形式: (1) Pb(II) 与 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene 纳米片夹层中的 Na 离子交换; (2) Pb(II) 吸附在 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene 纳米片表面; (3) Pb(II) 被吸附在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒表面<sup>[32]</sup>。

目前有许多材料可用于 Pb(II) 的吸附, 如表 S4 所示, 与其他吸附材料相比, FeMX 表现出优异的性能。

### 3 结论

本研究利用一步水热法制备了不同掺杂比例的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 复合纳米片(FeMX), 证实 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒均匀分布在 MXene 纳米片层间, 并且不产生团聚。FeMX 复合材料具有均匀的插层结构、大比表面积、丰富的活性官能团, 表现出优异的 Pb(II) 吸附性能。吸附实验表明, FeMX2-1 样品具有高吸附容量和快速的吸附动力学, 对 Pb(II) 的最大吸附量达到 210.54 mg/g, 且对 Pb(II) 的吸附符合 Langmuir 模型。此外, 不同掺杂比例的 FeMX 复合材料吸附动力学模型更符合拟二阶动力学模型, 说明对 Pb(II) 的吸附是以速率为主导的化学吸附, 平衡时间为 3 h。本研究开发的 FeMX 复合材料在环境修复领域具有良好的应用前景。

### 补充材料:

本文相关补充材料可以登录 <https://doi.org/jim10.15541/20220627> 查阅。

### 参考文献:

- [1] FU L, YAN Z, ZHAO Q, *et al.* Novel 2D Nanosheets with potential applications in heavy metal purification: a review. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, **5(23)**: 1801094.
- [2] WANG X, YANG S, SHI W, *et al.* Different interaction mechanisms of Eu (III) and (243) Am (III) with carbon nanotubes studied by batch, spectroscopy technique and theoretical calculation. *Environ. Sci. Technol.*, 2015, **49(19)**: 11721.
- [3] CAI Y, WU C, LIU Z, *et al.* Fabrication of a phosphorylated graphene oxide-chitosan composite for highly effective and selective capture of U(VI). *Environmental Science: Nano*, 2017, **4(9)**: 1876.
- [4] LIU Y, LÜ H, LIU Y, *et al.* Progresses on electrospun metal-organic frameworks nanofibers and their wastewater treatment applications. *Materials Today Chemistry*, 2022, **25**: 100974.
- [5] LIU J, WEN X, ZHAO S Q, *et al.* Synthesis of the Zeolite a based on blast furnace slag and adsorption of Pb<sup>2+</sup> ions. *Journal of Synthetic Crystals*, 2019, **48(6)**: 1129.
- [6] LIU X, VERMA G, CHEN Z, *et al.* Metal-organic framework nanocrystal-derived hollow porous materials: synthetic strategies and emerging applications. *The Innovation*, 2022, **3(5)**: 100281.
- [7] ZHANG Y, LIU H, GAO F, *et al.* Application of MOFs and COFs for photocatalysis in CO<sub>2</sub> reduction, H<sub>2</sub> generation, and environmental treatment. *EnergyChem*, 2022, **4(4)**: 100078.
- [8] CHEN X, ZHAO Y, LI L, *et al.* MXene/Polymer nanocomposites: preparation, properties, and applications. *Polymer Reviews*, 2020, **61(1)**: 80.
- [9] IBRAHIM Y, KASSAB A, EID K, *et al.* Unveiling fabrication and environmental remediation of MXene-based nanoarchitectures in toxic metals removal from wastewater: strategy and mechanism. *Nanomaterials*, 2020, **10**: 885.
- [10] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, *et al.* Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>. *Advanced Materials*, 2011, **23(37)**: 4248.
- [11] IHSANULLAH I. MXenes (two-dimensional metal carbides) as emerging nanomaterials for water purification: progress, challenges and prospects. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **388**: 124300.
- [12] CHEN J, HUANG Q, HUANG H, *et al.* Recent progress and advances in the environmental applications of MXene related materials. *Nanoscale*, 2020, **12(6)**: 3574.
- [13] GHIDIU M, LUKATSKAYA M R, ZHAO M Q, *et al.* Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance. *Nature*, 2014, **516(4)**: 78.
- [14] SHI W, WANG H, WANG L, *et al.* Adsorption of Eu(III) on alkalized Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene studied by batch experiment and mechanism investigation. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **35(1)**: 65.
- [15] 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. *Chemical Communications*, 2017, **53(89)**: 12084.
- [16] GÓMEZ-PASTORA J, DOMINGUEZ S, BRINGAS E, *et al.* Review and perspectives on the use of magnetic nanophotocatalysts (MNPCs) in water treatment. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **310**: 407.

- [17] JANG J, SHAHZAD A, WOO S H, *et al.* Magnetic  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  (MXene) for diclofenac degradation via the ultraviolet/chlorine advanced oxidation process. *Environmental Research*, 2020, **182**: 108990.
- [18] YANG X, LIU Y, HU S, *et al.* Construction of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @MXene composite nanofiltration membrane for heavy metal ions removal from wastewater. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, **32(3)**: 1000.
- [19] SHAHZAD A, RASOOL K, MIRAN W, *et al.* Mercuric ion capturing by recoverable titanium carbide magnetic nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **344**: 811.
- [20] CUI Y, LIU M, HUANG H, *et al.* A novel one-step strategy for preparation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -loaded  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes with high efficiency for removal organic dyes. *Ceramics International*, 2020, **46(8)**: 11593.
- [21] CUI Y, ZHANG D, SHEN K, *et al.* Biomimetic anchoring of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  onto  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene for highly efficient removal of organic dyes by fenton reaction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, **8(5)**: 104369.
- [22] ZHANG Q, TENG J, ZOU G, *et al.* Efficient phosphate sequestration for water purification by unique sandwich-like MXene/magnetic iron oxide nanocomposites. *Nanoscale*, 2016, **8(13)**: 7085.
- [23] YU S, TANG H, ZHANG D, *et al.* MXenes as emerging nanomaterials in water purification and environmental remediation. *Science of the Total Environment*, 2022, **811**: 152280.
- [24] ZHANG P, XIANG M, LIU H, *et al.* Novel two-dimensional magnetic titanium carbide for Methylene Blue removal over a wide pH range: insight into removal performance and mechanism. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11(27)**: 24027.
- [25] DU Y, MA W, LIU P, *et al.* Magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles supported on titanate nanotubes ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /TNTs) as a novel heterogeneous catalyst for peroxymonosulfate activation and degradation of organic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **308**: 58.
- [26] JIN L, WANG J, WU F, *et al.* Tailoring MXene-based materials for sodium-ion storage: synthesis, mechanisms, and applications. *Electrochemical Energy Reviews*, 2020, **3(4)**: 766.
- [27] YANG G, HU X, LIANG J, *et al.* Surface functionalization of MXene with chitosan through *in-situ* formation of polyimidazoles and its adsorption properties. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **419**: 126220.
- [28] ZHANG C, PINILLA S, MCEVOY N, *et al.* Oxidation stability of colloidal two-dimensional titanium carbides (MXenes). *Chemistry of Materials*, 2017, **29**: 4848.
- [29] YANG H, LU M, CHEN D, *et al.* Efficient and rapid removal of  $\text{Pb}^{2+}$  from water by magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ $\text{MnO}_2$  core-shell nanoflower attached to carbon microtube: adsorption behavior and process study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, **563**: 218.
- [30] LI S S, JIANG M, JIANG T J, *et al.* Competitive adsorption behavior toward metal ions on nano-Fe/Mg/Ni ternary layered double hydroxide proved by XPS: evidence of selective and sensitive detection of  $\text{Pb(II)}$ . *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **338**: 1.
- [31] JUN B M, PARK C M, HEO J, *et al.* Adsorption of  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  on  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene in model fracking wastewater. *Journal of Environmental Management*, 2020, **256**: 109940.
- [32] LIU F, JIN Y, LIAO H, *et al.* Facile self-assembly synthesis of titanate/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposites for the efficient removal of  $\text{Pb}^{2+}$  from aqueous systems. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1(3)**: 805.



补充材料:

## $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 负载 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附性能研究

王世怡<sup>1,2</sup>, 冯爱虎<sup>2</sup>, 李晓燕<sup>1</sup>, 于云<sup>2</sup>

(1. 上海理工大学 材料与化学学院, 上海 200093; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 中国科学院特种无机涂层重点实验室, 上海 201899)

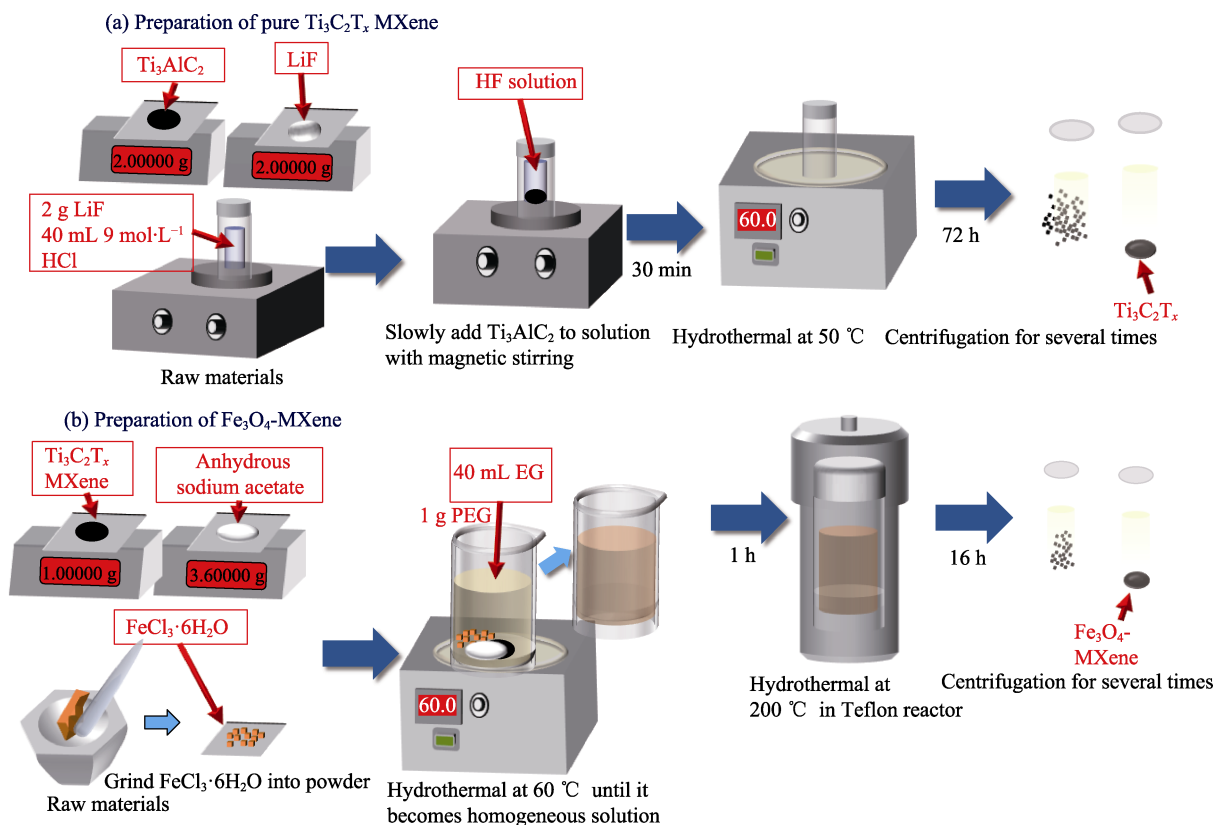


图 S1 (a) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 和(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -MXene 的制备流程

Fig. S1 Preparation process of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene (a) and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -MXene (b)

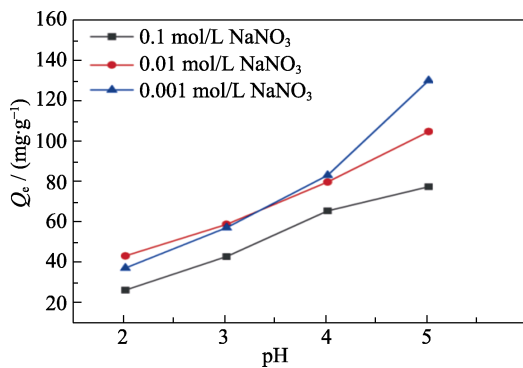


图 S2 pH 与离子强度对  $\text{FeMX}_2$ -1 吸附  $\text{Pb}(\text{II})$  能力的影响

Fig. S2 Effects of pH and ionic strength on  $\text{Pb}(\text{II})$  adsorption capacity of  $\text{FeMX}_2$ -1

表 S1 不同温度下 FeMX1-1 对 Pb(II) 的吸附的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型的拟合参数

Table 1 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich isothermal adsorption models for Pb (II) adsorption by FeMX1-1 at different temperatures

Temperature	Langmuir			Freundlich		
	$K_L$	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
30 °C	0.05	110.54	0.8327	32.80	0.20	0.9881
40 °C	0.21	126.04	0.8854	76.09	0.12	0.9435
50 °C	0.29	120.24	0.9190	62.61	0.09	0.9934

表 S2 不同掺杂比例 FeMX 对 Pb(II) 的吸附的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型的拟合参数

Table S2 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich isothermal adsorption models for Pb (II) adsorption by FeMX with different doping ratios

Absorbance	Langmuir			Freundlich		
	$K_L$	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
MXene	0.0177	110.23	0.86006	15.8026	0.30	0.9106
FeMX0.5-1	0.1652	149.63	0.99028	67.9776	0.14	0.90833
FeMX1-1	0.2781	126.04	0.88536	76.0907	0.09	0.94345
FeMX2-1	0.0139	210.54	0.97478	22.1793	0.36	0.91117

表 S3 不同掺杂比例 FeMX 复合材料对 Pb(II) 的吸附的拟一阶和拟二阶动力学吸附模型的拟合参数

Table S3 Fitting parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic adsorption models for Pb (II) adsorption by FeMX composites with different doping ratios

Absorbance	Pseudo first-order reaction			Pseudo second-order reaction		
	$k_1/\text{min}^{-1}$	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$	$k_2/(\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1})$	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$
MXene	2.0966	104.22	0.98786	0.4378	108.85	0.99402
FeMX0.5-1	0.6308	173.65	0.95009	0.0039	201.10	0.98103
FeMX1-1	0.7447	148.66	0.90406	0.0053	171.57	0.95077
FeMX2-1	1.1093	184.59	0.97027	0.0076	204.46	0.99135

表 S4 现有吸附材料对 Pb(II) 的吸附性能与 FeMX 的对比

Table S4 Comparison of Pb(II) adsorption properties of existing adsorption materials and FeMX

Absorbance	Condition	Adsorption property/ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Ref.
Zeolite A based on blast furnace slag	Shake for 60 min at room temperature, $C_0=50 \text{ mg/L}$	39.37	[S1]
MXene ( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ )	$T=293 \text{ K}$ , pH 6, $C_0=2 \text{ mg/L}$ , 2 min contact time	~90	[S2]
Bead-supported $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ nanoparticles	$T=298 \text{ K}$ , pH 5, $C_0=20 \text{ mg/L}$ , 2 h equilibrium time	11.98	[S3]
Polyhydroxyl-aluminum	$T=298 \text{ K}$ , shake for 270 min, $C_0=1500 \text{ mg/L}$ , 150 min equilibrium time	3.99	[S4]
Peanut shell-based biochar	$T=293 \text{ K}$ , pH 5.5, $C_0=100 \text{ mg/L}$ , 180 min contact time	56.5	[S5]
$\text{MnO}_2$ modified magnetic graphitic carbon nitride composite	$T=298 \text{ K}$ , pH 6, $C_0=250 \text{ mg/L}$ , shake for 270 min	187.6	[S6]
FeMX2-1	$T=313 \text{ K}$ , pH 6, $C_0=500 \text{ mg/L}$ , 3 h equilibrium time	210.54	This work

## 参考文献:

- [S1] LIU J, WEN X, ZHAO S Q, *et al.* Synthesis of the Zeolite A based on blast furnace slag and adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  ions. *Journal of Synthetic Crystals*, 2019, **48(6)**: 1129.
- [S2] JUN B M, HER N, CHANG M P, *et al.* Effective removal of Pb(II) from synthetic wastewater using  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2019, **6**: 173.
- [S3] LI H, JI H, CUI X, *et al.* Kinetics, thermodynamics, and equilibrium of As(III), Cd(II), Cu(II) and Pb (II) adsorption using porous chitosan bead-supported  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2021, **31(6)**: 1107.
- [S4] ZHU J, WANG P, LEI M, *et al.* Polyhydroxyl-aluminum pillaring improved adsorption capacities of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  onto diatomite. *Journal of Central South University*, 2014, **21(6)**: 2359.

- [S5] TASAR, SEYDA, OZER, AHMET. A thermodynamic and kinetic evaluation of the adsorption of  $\text{Pb}(\text{II})$  ions using peanut (arachis hypogaea) shell-based biochar from aqueous media. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2020, **29(1)**: 293.
- [S6] XIA W, LIU Y. Preparation of  $\text{MnO}_2$  modified magnetic graphitic carbon nitride composite and its adsorption toward  $\text{Pb}(\text{II})$  in waste water. *Water Practice & Technology*, 2021, **16(4)**: 1498.