



新型二维材料 MXene 吸附重金属的研究进展

胡俊毅, 李仕友, 贺俊钦, 汪 杨, 周耀辉

(南华大学污染控制与资源化技术湖南省重点实验室, 湖南衡阳 421000)

[摘要] 近年来, 新型纳米材料 MXene 因独特的形态及化学结构受到了广泛关注。MXene 是一个二维过渡金属碳化物和氮化物的家族, 通常由刻蚀先驱体 MAX 层状金属陶瓷相合成。通过刻蚀较弱的 A 原子将 MAX 上下两层抽出, 即可得到层状的 MXene 材料。该类材料具有类石墨烯二维层状结构、较大的比表面积、良好的亲水性、优异的稳定性和导电性, 被广泛应用于吸附多种污染物质。介绍了 MXene 材料的制备方法, 综述了 MXene 材料在重金属吸附领域的应用及机理, 分析了影响 MXene 材料吸附性能的主要因素, 最后指出了 MXene 材料面临的挑战并展望了未来的研究方向。

[关键词] 二维材料; MXene; 蚀刻法; 放射性核素; 重金属吸附

[中图分类号] TQ424; X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)06-0116-09

Research progress of new two-dimensional MXene materials for heavy metals adsorption

HU Junyi, LI Shiyu, HE Junqin, WANG Yang, ZHOU Yaohui

(Hunan Provincial Key Laboratory of Pollution Control and Resources Technology,
University of South China, Hengyang 421000, China)

Abstract: In recent years, the new nanomaterial MXene has received extensive attention due to its unique morphology and chemical structure. MXene is a family of two-dimensional transition metal carbides and nitrides, usually synthesized by etching precursor MAX layered cermet phase. By etching the weaker A atoms, the layered MXene material is extracted from the upper and lower layers. This type of material has the characteristics of graphene-like two-dimensional layered structure, large specific surface area, good hydrophilic properties, excellent stability and electrical conductivity, and is widely used to adsorb various pollutants. In this article, the preparation methods of MXene were introduced, the application and mechanism of MXene materials in the field of heavy metal adsorption were reviewed, and the main factors affecting the adsorption performance of MXene material were analyzed. Finally, the challenges faced by MXene materials were pointed out and the future research direction was prospected.

Key words: two-dimensional materials; MXene; etching method; radionuclide; heavy metal adsorption

自 2004 年石墨烯材料被发现以来, 二维纳米材料作为一种有效去除各种污染物的新兴吸附剂, 因独特的性质引起了研究人员的极大兴趣^[1]。在过去的 10 a 中, 科研人员已成功制备了多种二维材料, 如氮化硼^[2]、层状双氢氧化物^[3]、黑磷^[4]、石墨相氮化碳^[5]、二维过渡金属碳/氮化物^[6]等, 这些材料具有与石墨烯相似的结构特点, 具有优异的电学、力学、光学和化学性能, 几乎在所有领域得到了广泛应用。

这些材料在元素组成上各有不同, 因此展现出不同的物理化学性能^[7]。

MXene 作为一类新型二维纳米材料, 是由美国德雷赛尔大学的 M. NAGUIB 等^[8]在 2011 年寻找硅基锂电池电极材料时发现的。MXene 是一个二维过渡金属碳化物和氮化物的家族, 结构通式为 $M_{n+1}X_nT_x$, 其中 M 代表过渡金属(Ti、Ta、Nb、V、Mo), n 代表过渡金属的数量($n=1, 2, 3$), X 是 C 或 N, T 代表

[基金项目] 湖南省教育厅科研项目(21C0285); 湖南省自然科学基金项目(2022JJ30490); 南华大学博士科研启动资金项目(200XQD025)

材料表面的端接基团(如氟、氧、氯和羟基等), x 代表表面官能团的数量。与传统层状材料不同,MXene通常通过刻蚀MAX陶瓷相中的A层合成^[9-10],MAX相是三元碳/氮化物,化学式为 $M_{n+1}AX_n$,A是第ⅢA或ⅣA族元素,目前已发现的MAX相多达70余种。单个MXene层厚度小于1 nm,横向尺寸可达几十微米,这种独特的结构使MXene展现出优异的电学特性、光学特性和热稳定性,被广泛用于储能、化学传感器、超级电容器、催化、吸附等领域^[11-14]。

笔者综述了MXene材料的制备方法及其优缺点,阐述了MXene材料吸附重金属的应用及机理,并分析了影响吸附性能的主要因素,最后指出了MXene材料现在面临的挑战,并展望了未来的研究方向。

1 MXene材料的制备方法

在MAX晶体结构中,M—X键主要是共价键与离子键,结合强度很高;M—A键主要是金属键,结合强度相对较弱。虽然M—A键比M—X键更容易断裂,但还是无法通过机械剥离法制备MXene^[15]。现阶段比较成熟的MXene制备方法是化学液相蚀刻法,主要包括氢氟酸蚀刻法^[16]、水热蚀刻法^[17]、电化学蚀刻法^[18]、熔盐法^[19]和化学气相沉积法(CVD)^[20]等。

1.1 氢氟酸蚀刻法

2011年,M. NAGUIB等^[8]首次使用质量分数为50%的氢氟酸刻蚀 Ti_3AlC_2 中的Al层制备二维多层 $Ti_3C_2T_x$ 材料,蚀刻过程中Al层与HF反应形成 AlF_3 ,导致Al层剥落生成 Ti_3C_2 ,蚀刻过程见图1^[16]。

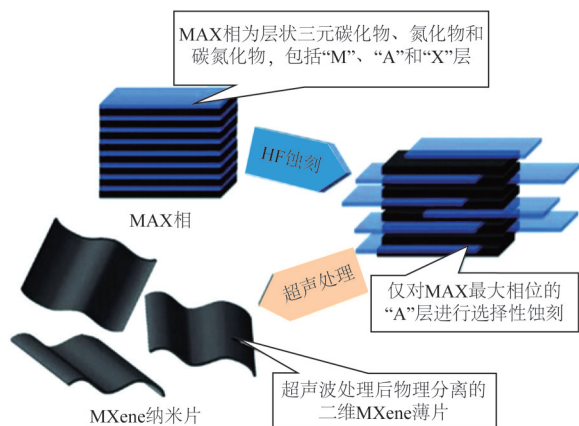
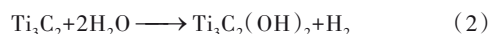
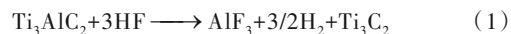


图1 MAX相剥离过程和MXene纳米片形成的示意

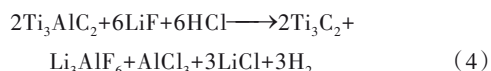
Fig. 1 Schematic diagram of the MAX phase exfoliation process and the formation of MXene

刻蚀过程中,A层原子被亲水性的基团(—O、—OH、—F)取代, $M_{n+1}X_n$ 层间的相互作用变弱,从而形成松散堆积的石墨状层状结构,即MXene,其反应机理见式(1)~式(3)。MXene表面端接这些官能团后带负电,比原始材料有更高的热力学稳定性^[12,21-22]。



自2011年合成首个MXene材料 Ti_3C_2 以来,MXene发展迅速,目前已合成了20多种MXene,包括 Ti_2C 、 V_2C 、 Nb_2C 、 Mo_2C 、 $(Ti,V)_2C$ 、 $(Ti,Nb)_2C$ 、 Ti_3C_2 、 $Ti_3(C,N)_2$ 、 Zr_3C_2 、 $(Ti,V)_3C_2$ 、 $(Cr,V)_3C_2$ 、 $(Mo,Ti)_2C$ 、 $(Cr,Ti)_2C$ 、 Ti_4N_3 、 Nb_4C_3 、 Ta_4C_3 、 $(Ti,Nb)_4C_3$ 、 $(Nb,Zr)_4C_3$ 、 $(Mo,Ti)_2C_3$ 等^[23-24]。

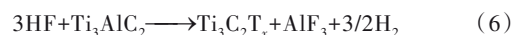
HF具有极强的腐蚀性,阻碍了MXene制备的进一步发展,因此必须寻找一种更安全的制备方法。M. GHIDIU等^[25]利用盐酸(HCl)和氟化锂(LiF)原位生成的HF来刻蚀 Ti_3AlC_2 制备MXene材料,制备方法是:首先将LiF溶解在6 mol/L的HCl中,然后缓慢添加 Ti_3AlC_2 粉末,并将混合物在40 °C加热搅拌45 h,蚀刻后离心、洗涤得到MXene材料,其反应机理见式(4)。在刻蚀过程中,由于阳离子和水分子的插层作用,MXene层间距较大,同时该方法简化了多步骤合成过程,实现了一步制备MXene材料^[26]。



但由于氟的存在,2种制备方法都会造成环境污染。目前,越来越多环境友好、高效的MXene的制备方法在不断探索中^[27]。

1.2 水热蚀刻法

水热蚀刻法比氢氟酸蚀刻法更环保、更安全。Libo WANG等^[17]通过水热法将MAX相与 NH_4F 反应制得 $Ti_3C_2T_x$, $Ti_3C_2T_x$ 的形貌和结构可通过调节反应时间、温度以及 NH_4F 的含量控制, $Ti_3C_2T_x$ 表面也有—O、—OH和—F基团,反应机理见式(5)~式(7)。



Tengfei LI等^[28]开发了一种碱辅助水热方法制备高纯度的无氟 Ti_3C_2 ,温度可控制 Ti_3C_2 的形成,碱浓度可控制MXene的纯度。270 °C下经27.5 mol/L的NaOH碱处理后, Ti_3C_2 纯度高达92%,电容值比HF刻蚀的 Ti_3C_2 高214%,比HCl/LiF刻蚀的 Ti_3C_2 高28%。

Chao PENG等^[29]将0.75 g NaBF₄溶解在15 mL HCl(质量分数37%)中,加入0.25 g Ti₃AlC₂后充分搅拌混合,将悬浮液转移至高压釜中,180 °C下水热反应8~32 h,成功制备了Ti₃C₂;作者还用此方法制备了Nb₂C MXene材料。

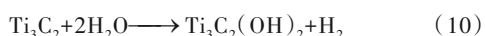
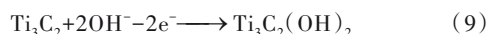
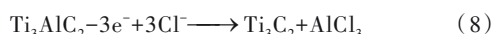
与传统HF刻蚀法相比,水热法避免了氟化氢和氟化物的直接使用,制备的MXene具有更高的Al层去除率和更大的二维MXene层间距,通过超声处理就可轻松剥离;并且还具有更大的比表面积,对阳离子染料具有更好的吸附性能^[30]。

1.3 电化学蚀刻法

MXene材料具有丰富的端基基团,但一些端基限制了其在吸附、电容器、电磁屏蔽等方面的应用。电化学蚀刻法作为一种更环保、有效、无氟的蚀刻方法,有望解决这一问题。

Sinyi PANG等^[31]通过使用碳纤维布(CFCs)和炭黑(CB)的三维复合电极制备了无氟MXene材料Ti₂CT_x、Cr₂CT_x和V₂CT_x,钴离子掺杂使制备的MXene材料表现出强烈的析氢反应和析氧反应活性。该MXene材料用作新型水性可充电电池的阴极,表现出良好的保持性和优异的电输出性能。

Sheng YANG等^[18]通过电化学阳极腐蚀将MAX相刻蚀并剥离,制备出高质量的Ti₃C₂T_x纳米片。该方法采用两电极法,首先将块状的Ti₃AlC₂分别作为阳极和阴极浸没于NH₄Cl和四甲基氢氧化铵(TMA·OH)的混合碱性溶液中,然后加入电场,在电化学蚀刻过程中,阳极的块状Ti₃AlC₂被刻蚀,而阴极的Ti₃AlC₂只用来形成通电回路而不会被刻蚀,其反应机理见式(8)~式(10)。该方法获得的剥离材料90%以上为单层和双层,优于HF蚀刻法制备的尺寸。



相比传统蚀刻,无氟蚀刻制备的薄膜具有更好的性能,可用于超级电容器,但是该方法的刻蚀率低,仅为40%。

1.4 熔盐法

熔盐法作为一种相对低温的纳米碳化物合成技术,近年来受到越来越多的关注。该方法以盐为液体介质,可在低温下快速反应。目前,研究人员已采用熔盐法成功地制备了Ti₃SiC₂和Cr₂AlC₂。

Mian LI等^[32]利用ZnCl₂熔盐中Zn²⁺与MAX相Al

之间的置换反应制备了MXene材料。熔盐提供的酸性环境有助于在适中温度下从MAX相A原子层提取Al原子,AlCl₃的产生又为Al原子的向外扩散提供了驱动力;同时,液体环境也促进了置换原子的向内扩散,最终完成了彻底的置换反应;最后通过在ZnCl₂熔盐中进一步剥落Ti₃ZnC₂和Ti₂ZnC,得到Ti₃C₂Cl₂和Ti₂CCl₂。

熔盐法制备的MXene材料在非水电解液中表现出良好的电化学性能和储存性能,可应用于锂离子电池和超级电容器。

1.5 化学气相沉积法(CVD)

化学气相沉积法(CVD)的原理是利用含有薄膜元素的一种或几种气相化合物或单质在衬底表面进行化学反应生成薄膜。CVD是目前应用最广泛的大规模工业制备薄膜材料的技术。

N. N. N. AB ALIM等^[20]以甲烷为碳源,采用CVD法生长三维石墨烯,并通过选择性刻蚀Ti₃AlC₂制备了Ti₃C₂T_x;然后用有机溶剂对三维石墨烯和Ti₃C₂T_x进行超声和离心处理,形成三维石墨烯/Ti₃C₂T_x;再用聚二甲基硅氧烷(PDMS)溶液将黏土状产物包覆,经烘焙后形成了一种具有柔性可拉伸的三维石墨烯/Ti₃C₂T_x复合薄膜。

化学气相沉积法可用来大规模生产高质量、大面积的MXene材料,然而其成本相对较高且工艺复杂,应用和发展受到一定限制。

表1对MXene材料的制备方法进行了总结。

2 MXene吸附重金属的应用

重金属废水来源广泛,如不能得到适当处理,重金属往往会累积在生物体内造成慢性中毒。放射性核素主要来源于乏燃料处理及核工业的发展,其毒性和放射性对人类的生存环境构成了极大的威胁。吸附法去除污染物具有操作简单、成本低、效率高、吸附剂种类多等优点,受到了广泛关注^[22,33]。MXene材料吸附重金属主要有以下4点优势:(1)较大的层间距能够容纳重金属离子;(2)MXene材料具有导电性和导热性,能保持材料的热稳定性和工艺稳定性;(3)MXene表面有丰富的端接基团,有利于进行功能化修饰,提高其吸附选择性和在水溶液中的稳定性,有利于其与污染物发生静电吸引和配位等相互作用;(4)MXene材料具有良好的耐辐射和耐高温稳定性,吸附后通过高温固相烧结处理,可将污染

表1 MXene制备方法的比较

Table 1 The comparison of different preparation methods of MXene

制备方法	优点	缺点	合成途径	参考文献
HF蚀刻法	选择性蚀刻好,有丰富的端接基团,层间距较大	HF有较强腐蚀性,危险性较大	HF/Ti ₃ AlC ₂ LiF+HCl/Ti ₃ AlC ₂	[8] [25]
水热蚀刻法	比HF蚀刻更安全,层间距较大,稳定性能更好	温度和碱度难以控制 MXene的形貌尺寸	NH ₄ F/Ti ₃ AlC ₂ NaOH/Ti ₃ AlC ₂ NaBF ₄ +HCl/Ti ₃ AlC ₂	[17] [28] [29]
电化学蚀刻法	是一种更安全环保、无氟的蚀刻方法,成本较低	蚀刻效率低,且可能破坏MXene结构	CFCs和CB三维复合电极制备MXene NH ₄ Cl和TMA·OH二元水解 电解质刻蚀Ti ₃ AlC ₂	[31] [18]
熔盐法	制备简单,形貌可控,纯度高	蚀刻温度随时间增加而增高	ZnCl ₂ 与MAX中Al元素发生 置换反应合成MXene	[32]
化学气相沉积法	横向尺寸大,生产质量高,缺陷少	制备成本高,工艺较复杂,难以控制	三维石墨烯/Ti ₃ C ₂ T _x /PDMS薄膜	[20]

物固定在MXene材料中。但由于MXene材料表面活性中心少,限制了其进一步的发展和应用,因此,需要对其进行改性来增强吸附性能。

2.1 吸附放射性核素

2.1.1 铀

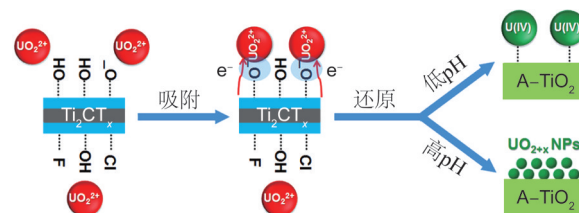
Yujuan ZHANG等^[13]用密度泛函理论(DFT)模拟方法研究了MXene材料羟基化碳化钒(V₂C)纳米片对铀酰物种的吸附行为。研究发现,铀酰物种均能稳定地与羟基化MXene键合,结合能在-3.3~-4.6 eV之间,证明了MXene对铀酰离子吸附有效。吸附机理是铀酰离子与羟基化的MXene形成2个U—O键,且铀酰离子的轴向氧原子与羟基化V₂C形成的氢键进一步加强了吸附。研究还发现U—F键一般比U—O键弱,表明MXene的F端基不利于吸附铀酰离子。

Yujuan ZHANG等^[34]还用密度泛函理论预测了羟基化碳化钛[Ti₃C₂(OH)₂]是一种有效吸附铀酰离子的吸附剂。计算结果表明,无论是哪种阴离子配体(如OH⁻、Cl⁻和NO₃⁻),铀酰离子都能与Ti₃C₂(OH)₂纳米片形成稳定的化学键,其对铀的吸附机理是化学吸附及氢键的形成,理论吸附量达595.3 mg/g。

Lin WANG等^[35]使用HF蚀刻V₂AlC制备出二维多层V₂CT_x纳米片并用于去除水溶液中的铀。研究发现,V₂CT_x材料是一种高效的铀吸附剂,吸附容量达174 mg/g,并展示出快速的吸附动力学和良好的选择性。DFT计算结果和扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)分析表明其吸附机理是离子交换作用。

Lin WANG等^[36]通过二维过渡金属碳化物Ti₂CT_x吸附还原策略有效去除铀。批量实验表明,Ti₂CT_x在较广的pH范围内对U(VI)有很好的去除效果,在pH为3时,吸附容量达470 mg/g,吸附机理如图2所示。

在低pH下被还原的U(IV)为单核物种,易与MXene底物结合;在接近中性的pH下,UO_{2+x}相纳米粒子吸附在基体上,部分Ti₂CT_x转化为非晶态TiO₂。

图2 Ti₂CT_x吸附还原去除铀的机理Fig. 2 Mechanism of uranium removal by adsorption reduction of Ti₂CT_x

Pengcheng ZHANG等^[37]用重氮盐接枝法将酰胺脒整合基团接枝在Ti₃C₂T_x-MXene表面。酰胺脒官能团的引入显著提高了Ti₃C₂T_x纳米片对铀酰离子的选择性和在水溶液中的稳定性;在竞争性金属离子存在下,酰胺脒官能化Ti₃C₂T_x纳米片(F-TC)能够高效、快速和可回收地萃取铀;当F-TC负载在碳布上时,F-TC表现出优异的电化学性能,电场的应用将铀的吸附容量从294 mg/g增加到626 mg/g。

2.1.2 其他放射性核素

Pengcheng ZHANG等^[38]合成了羧基官能化纳米片Ti₃C₂T_x-MXene(TCCH)。在7 d的稳定性测试中,XRD显示羧基化Ti₃C₂T_x纳米片未被氧化成TiO₂;与原始Ti₃C₂T_x相比,TCCH在水中的稳定性显著提高。TCCH对U(VI)和Eu(III)具有良好的去除能力,表现为超快的吸附动力学(*t*=3 min)、高的吸附容量(U为344.8 mg/g, Eu为97.1 mg/g)。TCCH对U(VI)和Eu(III)的吸附符合Langmuir吸附等温模型和拟二级动力学模型。表征分析表明,U(VI)在TCCH上的吸附是依靠内球配位作用,而Eu(III)的吸附是由内

络络合和静电相互作用共同决定的。

Shuangxiao LI 等^[39]合成了 Ti_2CT_x -MXene 材料并用于去除 $\text{Th}(\text{IV})$ 。在不同的储存条件下(干燥形式和水合形式),水化态的 Ti_2CT_x 比干燥态的 Ti_2CT_x 具有更大的吸附容量,这主要是由于水化态的 Ti_2CT_x 具有更大的层间空间。水化态 Ti_2CT_x 对 $\text{Th}(\text{IV})$ 的吸附遵循拟二级动力学模型和 Freundlich

等温吸附模型,最大吸附量达 213.2 mg/g。在竞争金属离子存在下,水合 Ti_2CT_x 对 $\text{Th}(\text{IV})$ 具有优异的吸附选择性,远高于大多数无机吸附剂。通过表征分析吸附前后 Ti_2CT_x 的形貌和结构,得到 Ti_2CT_x 去除 $\text{Th}(\text{IV})$ 的机理为 $\text{Ti}-\text{OH}$ 对 $\text{Th}(\text{IV})$ 的强结合引起的内球络合。

表2对 MXene 材料去除放射性核素进行了总结。

表2 MXene 对放射性元素的吸附性能
Table 2 Adsorption properties of MXene for radioactive elements

MXene 材料	目标离子	实验条件	最大吸附容量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	吸附机理	参考文献
V_2CT_x	$\text{U}(\text{VI})$	DFT 模拟,分子动力学模拟	—	双齿内球配位,形成氢键	[13]
		$\rho=5\sim 120\text{ mg/L}; \text{pH}=2\sim 5; t=0\sim 350\text{ min}$	174($\text{pH}=5.0$)	双齿内球配位,离子交换	[35]
$\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$	$\text{U}(\text{VI})$	DFT 模拟,分子动力学模拟	595.3 (理论吸附量)	双齿内球配位,形成氢键	[34]
Ti_2CT_x	$\text{U}(\text{VI})$	$\rho=0\sim 400\text{ mg/L}; \text{pH}=2\sim 10; t=0\sim 100\text{ h}$	470($\text{pH}=3.0$)	吸附还原	[36]
	$\text{Th}(\text{IV})$	$\rho=0\sim 100\text{ mg/L}; \text{pH}=1\sim 3.5; t=0\sim 700\text{ h}$	213.2 (水合态 Ti_2CT_x)	内球络合作用	[39]
酰胺脒官能化 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	$\text{U}(\text{VI})$	负载电极; $\text{pH}=5.0; t=0\sim 800\text{ min}$	294~626 (负载电极)	酰胺脒基螯合作用;负载电极提高萃取能力	[37]
羧基官能化 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	$\text{U}(\text{VI})$ $\text{Eu}(\text{III})$	$\rho=200\text{ mg/L}; \text{pH}=2\sim 10; t=0\sim 180\text{ min}$	334.8($\text{pH}=5.0$) 97.1($\text{pH}=5.0$)	内球构型 内球络合,静电作用	[38]

2.2 去除重金属离子

2.2.1 铬

Lelin HE 等^[40]将纳米零价铁引入碱性插层 Ti_3C_2 ($\text{Alk}-\text{Ti}_3\text{C}_2$)层间结构制备了 $\text{nZVI}-\text{Alk}-\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料。 $\text{Alk}-\text{Ti}_3\text{C}_2$ 表面的羟基基团有助于将 nZVI 引入 $\text{Alk}-\text{Ti}_3\text{C}_2$ 的层间,阻止 nZVI 的聚集; nZVI 活性中心的增加和 $\text{Alk}-\text{Ti}_3\text{C}_2$ 层间距的扩大提高了材料对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附能力,在 pH 为 2 时的吸附容量达 194.87 mg/g。吸附机理如图 3 所示,带负电荷的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 与羟基配位的带正电荷的 H^+ 或纳米零价铁氧化产生的 Fe^{3+} 吸附在 Ti_3C_2 表面,另外纳米零价铁将 $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原为 $\text{Cr}(\text{III})$,形成铁-氧-铬(III)物种吸附在 nZVI 表面。 nZVI 和 $\text{Alk}-\text{Ti}_3\text{C}_2$ 纳米片两者的协同作用是去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的关键。

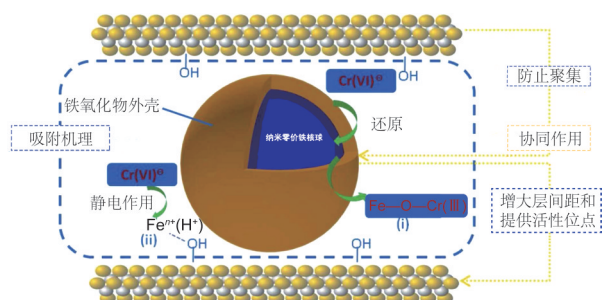


图3 $\text{nZVI}-\text{Alk}-\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的机理

Fig. 3 Mechanism of $\text{Cr}(\text{VI})$ removal by $\text{nZVI}-\text{Alk}-\text{Ti}_3\text{C}_2$ composites

Yulong YING 等^[41]通过 HF 蚀刻并使用超声分层制备 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片。由于具有高比表面积、良好的分散性和还原性, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片对水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 表现出良好的去除能力。经 10%(质量分数)的 HF 溶液刻蚀分层的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的吸附容量达 250 mg/g, 处理后水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的质量浓度小于 0.005 mg/L, 远低于世界卫生组织规定的饮用水标准中的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 质量浓度(0.05 mg/L)。

2.2.2 铅和铜

Qiuming PENG 等^[42]通过化学剥离和碱化插层制备了二维烯材料 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH}/\text{ONa})_x\text{F}_{2-x}$, 探究了其对于 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附性能。烯材料 MXene 吸附容量大、反应速度快, 呈现出对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的高效吸附, 且在高浓度阳离子共存条件下, 表现出对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的优先吸附行为; 吸附在 120 s 内达到平衡, 出水 $\text{Pb}(\text{II})$ 质量浓度低于世界卫生组织规定的饮用水标准(10 $\mu\text{g/L}$)。烯材料 MXene 的吸附行为与活化 Ti 位中的羟基有关, 羟基形成了六方势阱促进了 $\text{Pb}(\text{II})$ 的离子交换。

Yan jie DONG 等^[43]采用 MXene/海藻酸钠复合材料去除废水中的 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 。MXene/海藻酸钠复合材料的二维层状结构和丰富的活性吸附位点使其对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的最大吸附容量分别达到 382.7 mg/g 和 87.6 mg/g。此外, 该复合材料通过简单的酸处理即

可再生使用。MXene/海藻酸钠复合材料具有吸附容量大、效率高、温度敏感性低、容易再生等优点,是一种很有前途的重金属离子吸附剂。

2.2.3 汞

A. SHAHZAD 等^[44]以不同浓度的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -MXene 和海藻酸钠(SA)复合制备了一种气凝胶微球(MX-SA)并用于去除 Hg^{2+} ,MX-SA_{4:20}(MXene 与 SA 的浓度比为 4:20)微球对 Hg^{2+} 的吸附量达 932.84 mg/g。考虑到废水中含有多种金属污染物,A. SHAHZAD 等还研究了不同金属离子(Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+})的同时去除,MX-SA 具有很高的多组分去除率,对 Hg^{2+} 的去除率为 100%,对其他 5 种重金属离子的去除率均大于 90%(pH=6.0, $T=298\text{ K}$, $t=24\text{ h}$)。MX-SA_{4:20} 在极低的 pH 条件(0.5~1.0 mol/L HNO_3)下对 Hg^{2+} 的亲力和结合能力均达到最佳,超过大多数汞吸附剂。表征分析揭示了金属离子在 MX-SA_{4:20} 上的吸附机理主要是内

球络合和离子交换作用。MXene 纳米片增强了海藻酸盐球的吸附能力,也展现出独特的结构,利用 MXene 制造球体的工艺可以扩展和规模化,便于在工业水平上实现大规模的复合污染物修复。

2.2.4 铼(Re)

Lin WANG 等^[45]报道了一种新型的 MXene 聚电解质纳米复合材料 $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{PDDA}$,并探究了其对于 $\text{Re}(\text{VII})$ 的去除能力。作者将聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)引入到 MXene 中使其具有三维网状结构,同时对 Ti_2CT_x 纳米片的表面电荷进行调节,提高其稳定性。在与相当于 $\text{Re}(\text{VII})$ 1 800 倍浓度的竞争离子(如 Cl^- 和 SO_4^{2-})共存时, $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{PDDA}$ 纳米复合材料对 ReO_4^- 表现出良好的选择性,且吸附反应迅速进行,对 $\text{Re}(\text{VII})$ 的吸附容量高达 363 mg/g。表征分析证明其吸附过程是一个还原过程。

表3对MXene材料去除重金属离子进行了总结。

表3 MXene对重金属离子的吸附性能
Table 3 Adsorption performance of MXene for heavy metal ions

MXene 材料	目标离子	实验条件	最大吸附容量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	吸附机理	参考文献
nZVI-Alk- Ti_3C_2	$\text{Cr}(\text{VI})$	$\rho=0\sim 100\text{ mg/L}$; pH=2~9; $t=0\sim 1\ 500\text{ min}$	194.87(pH=2.0)	碱化 Ti_3C_2 与 nZVI 协同作用	[40]
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	$\text{Cr}(\text{VI})$	$c=4\text{ mmol/L}$; pH=2~13; $t=0\sim 4\ 000\text{ min}$	250(pH=5.0)	$\text{Cr}(\text{VI})$ 还原成 $\text{Cr}(\text{III})$, 形成 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Cr}$ 共价键	[41]
$\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH}/\text{ONa})_x\text{F}_{2-x}$	$\text{Pb}(\text{II})$	$c=0.25\text{ mmol/L}$; pH=5.8~6.2; $t=0\sim 120\text{ min}$	50(120 s 平衡)	离子交换形成 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Pb}$ 键, 内球络合作用	[42]
MXene/SA	$\text{Pb}(\text{II})$ $\text{Cu}(\text{II})$	$c=1.5\text{ mmol/L}$; pH=1~7; $t=0\sim 120\text{ min}$	382.7(pH=5.0) 87.6(pH=5.0)	离子交换和化学配位	[43]
MX-SA 球体	$\text{Hg}(\text{II})$	$\rho=25\text{ mg/L}$; pH=2~11; $t=0\sim 8\text{ h}$	932.84	表面络合作用和离子交换	[44]
$\text{Ti}_3\text{CT}_x/\text{PDDA}$	$\text{Re}(\text{VII})$	$\rho=0\sim 350\text{ mg/L}$; pH=1~10; $t=0\sim 360\text{ min}$	363	吸附还原过程	[45]

3 影响因素

3.1 pH

pH 是影响吸附性能的主要因素之一,它可能影响 MXene 的表面电荷及表面官能团的吸附效率。在低 pH 下,丰富的 H^+ 可与水中带负电荷的表面官能团反应,并使 MXene 的表面质子化,质子化的 MXene 不带负电, MXene 需要脱质子化才能发生静电吸引^[45-47]; 尽管较高的 pH 会导致 MXene 带更多负电,但并不一定有利于重金属吸附,因为金属离子可以与水中的氢氧根发生反应,不利于吸附。另外,酸性条件下, H^+ 与目标金属离子之间形成竞争, MXene 的吸附容量普遍偏低^[48-49]。

Shuangxiao LI 等^[39]试验发现水合 Ti_2CT_x 吸附剂在低 pH 下对 $\text{Th}(\text{IV})$ 的吸附能力较低,随 pH 的增加其吸附能力也增加; 多层 Ti_2CT_x 的零电荷点(PZC)在

pH=2.75, 当 pH 大于 2.75 时,溶液中的吸附剂表面负电荷增多,对带正电的 $\text{Th}(\text{IV})$ 的静电吸引增强。在 pH 低于 3.0 时, $\text{Th}(\text{IV})$ 的优势物种是 Th^{4+} ; 而在较高 pH 时,其水解产物 $\text{Th}(\text{OH})_3^+$ 、 $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$ 和 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 沉淀物含量逐渐增加,导致 $\text{Th}(\text{IV})$ 的去除率提升。为避免 $\text{Th}(\text{IV})$ 的不可逆水解和表面沉淀,选择了最佳 pH 为 (3.0 ± 0.1) 进行后续间歇吸附实验。

3.2 不同背景离子和离子强度

城市工业污废水成分复杂,对重金属离子的去除有一定的干扰。在存在众多其他离子和天然有机物干扰的情况下,探究 MXene 吸附剂是否能够去除某一特定目标污染物是很重要的,要求 MXene 吸附剂必须具有更高的选择性和对目标离子的亲和力^[49]。

Pengcheng ZHANG 等^[38]研究了离子强度和不同阳离子对 TCCH 吸附 $\text{U}(\text{VI})$ 和 $\text{Eu}(\text{III})$ 的影响。研究

发现,当 NaNO_3 的离子强度为 0.3 mol/L 时, U(VI) 的去除率没有明显变化;在不同类型的阳离子(Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 NH_4^+)存在下, U(VI) 的去除率也几乎保持不变,这表明羧基的引入促进了MXene对铀的选择性捕获,促使 U(VI) 在TCCH表面形成稳定的内球配合物。而在 0.2 mol/L NaNO_3 条件下, Eu(III) 去除率降低了27%,但在更高的电解质浓度下,吸附率几乎没有变化;在不同阳离子共存下,二价阳离子竞争吸附会略微抑制 Eu(III) 的去除。

3.3 温度

温度会影响物理和化学反应,温度升高通常会导致吸附容量增加。为了评价温度对吸附的影响,可以用吉布斯自由能、熵和焓3个状态参量来阐明化学平衡及表面吸附等现象的本质^[37,47,50]。

Shuangxiao LI等^[39]探究了水合 Ti_2CT_x 在282、292、302、312 K下对 Th(IV) 的吸附。研究发现, Ti_2CT_x 对 Th(IV) 的吸附容量随温度的升高而增加,经计算其 ΔH 为正值,表明吸附 Th(IV) 是一个吸热过程; ΔS 为正值,表明吸附过程系统混乱度增加,这可能是由于 Th(IV) 在 Ti_2CT_x 中间层无序排列造成的; ΔG 为负值,表明吸附是一个自发的过程。因此,推测 Ti_2CT_x 吸附 Th(IV) 是一个自发的化学吸附过程。

4 结语及展望

MXene材料因其独特的结构在环境领域具有广泛的应用前景。通过概述MXene材料的基本结构、制备方法及其对放射性核素与重金属元素的吸附行为,得出MXene材料具有较快的吸附速率和良好的吸附性能。但将其应用于实际场景还有很大的挑战,主要有以下3方面:

(1)MXene材料已广泛应用于数码产品、传感器、光学元件、生物材料、电磁、印刷、催化、环境、储能等领域,但传统的含氟蚀刻方法有较大的安全隐患,并且难以满足现状要求。如何扩大新型纳米材料MXene的制备并实现工业化生产,仍然是一个艰巨的问题。

(2)MXene二维纳米薄片的稳定性限制了其实际应用,如何控制薄片的尺寸及如何制备薄膜纤维并将其应用于不同领域也是今后的一个研究方向。

(3)MXene二维纳米材料被广泛应用于水环境领域,不可避免会被释放到自然或工程水环境中。

预测及评估纳米材料在环境中的归宿,以及其对人类健康和环境安全的影响极其重要,然而对MXene的环境归宿和风险研究有限,关于它们对环境和人类潜在影响的知识很少。因此未来应着重探究MXene在水环境中的行为和毒性效应,为后期合理使用、排放和处理该材料提供新思路。

参考文献

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] WANG Yi, CHEN Geng, WENG Hanqin, et al. Carbon-doped boron nitride nanosheets with adjustable band structure for efficient photocatalytic U(VI) reduction under visible light[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 410: 128280.
- [3] OU Bin, WANG Jixiao, WU Ying, et al. Efficient removal of Cr(VI) by magnetic and recyclable calcined $\text{CoFe-LDH/g-C}_3\text{N}_4$ via the synergy of adsorption and photocatalysis under visible light[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122600.
- [4] SAKTHIVEL T, HUANG Xiaoyong, WU Yucheng, et al. Recent progress in black phosphorus nanostructures as environmental photocatalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 379: 122297.
- [5] GE Yujie, HE Zhiqiang, WU Jiao, et al. Manganese ferrite/porous graphite carbon nitride composites for U(VI) adsorption from aqueous solutions[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2020, 326(1): 157-171.
- [6] ZHOU Daixi, XIE Guangyu, HU Xinjiang, et al. Coupling of kenaf biochar and magnetic BiFeO_3 onto cross-linked chitosan for enhancing separation performance and Cr(VI) ions removal efficiency[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020, 17(3): 788.
- [7] SATTAR T. Current review on synthesis, composites and multifunctional properties of graphene[J]. Topics in Current Chemistry (Cham), 2019, 377(2): 10.
- [8] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 [J]. Advanced Materials, 2011, 23(37): 4248-4253.
- [9] ALHABEB M, MALESKI K, MATHIS T S, et al. Selective etching of silicon from Ti_3SiC_2 (MAX) to obtain 2D titanium carbide (MXene)[J]. Angewandte Chemie, 2018, 130(19): 5542-5546.
- [10] HAN Meikang, YIN Xiaowei, LI Xinliang, et al. Laminated and two-dimensional carbon-supported microwave absorbers derived from MXenes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(23): 20038-20045.
- [11] SHAHZAD A, RASOOL K, MIRAN W, et al. Two-dimensional $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanosheets for efficient copper removal from water[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(12): 11481-11488.
- [12] ANASORI B, LUKATSKAYA M R, GOGOTSI Y. 2D metal car-

- bides and nitrides (MXenes) for energy storage [J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2: 16098.
- [13] ZHANG Yujuan, ZHOU Zhangjian, LAN Jianhui, et al. Theoretical insights into the uranyl adsorption behavior on vanadium carbide MXene [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 426: 572–578.
- [14] HANTANASIRISAKUL K, GOGOTSI Y. Electronic and optical properties of 2D transition metal carbides and nitrides (MXenes) [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(52): 1804779.
- [15] ALHABEB M, MALESKI K, ANASORI B, et al. Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene) [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(18): 7633–7644.
- [16] CHEN Xiaoyong, ZHAO Yaoyu, LI Longzhi, et al. MXene/polymer nanocomposites: Preparation, properties, and applications [J]. *Polymer Reviews*, 2021, 61(1): 80–115.
- [17] WANG Libo, ZHANG Heng, WANG Bo, et al. Synthesis and electrochemical performance of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ with hydrothermal process [J]. *Electronic Materials Letters*, 2016, 12(5): 702–710.
- [18] YANG Sheng, ZHANG Panpan, WANG Faxing, et al. Fluoride-free synthesis of two-dimensional titanium carbide (MXene) using a binary aqueous system [J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 130(47): 15717–15721.
- [19] LIU Anmin, YANG Qiyue, REN Xuefeng, et al. Energy- and cost-efficient NaCl-assisted synthesis of MAX-phase Ti_3AlC_2 at lower temperature [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(5): 6934–6939.
- [20] AB ALIM N N N, MOHAMED SAHEED M S, MOHAMED N M, et al. Highly flexible and stretchable 3D graphene/MXene composite thin film [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 7: 738–743.
- [21] SALIM O, MAHMOUD K A, PANT K K, et al. Introduction to MXenes: Synthesis and characteristics [J]. *Materials Today Chemistry*, 2019, 14: 100191.
- [22] HWANG S K, KANG S M, RETHINASABAPATHY M, et al. MXene: An emerging two-dimensional layered material for removal of radioactive pollutants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125428.
- [23] MASHTALIR O, LUKATSKAYA M R, ZHAO Mengqiang, et al. Amine-assisted delamination of Nb_2C MXene for Li-ion energy storage devices [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(23): 3501–3506.
- [24] ZHANG Yiyi, ZHANG Xilin, CHENG Cheng, et al. Recent progress of MXenes as the support of catalysts for the CO oxidation and oxygen reduction reaction [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(4): 931–936.
- [25] GHIDIU M, LUKATSKAYA M R, ZHAO M Q, et al. Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance [J]. *Nature*, 2014, 516(7529): 78–81.
- [26] NAN Jianxiao, GUO Xin, XIAO Jun, et al. Nanoengineering of 2D MXene-based materials for energy storage applications [J]. *Small*, 2021, 17(9): 1902085.
- [27] Wan Keming, Li Yalin, Wang Yan, et al. Recent advance in the fabrication of 2D and 3D metal carbides-based nanomaterials for energy and environmental applications [J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2021, 11(1): 246. DOI: 10.3390/nano11010246.
- [28] LI Tengfei, YAO Lulu, LIU Qinglei, et al. Fluorine-free synthesis of high-purity $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}=\text{OH}, \text{O}$) via alkali treatment [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(21): 6115–6119.
- [29] PENG Chao, WEI Ping, CHEN Xin, et al. A hydrothermal etching route to synthesis of 2D MXene (Ti_3C_2 , Nb_2C): Enhanced exfoliation and improved adsorption performance [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(15): 18886–18893.
- [30] GAO Lingfeng, LI Chao, HUANG Weichun, et al. MXene/polymer membranes: Synthesis, properties, and emerging applications [J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(5): 1703–1747.
- [31] PANG Sinyi, WONG Yueting, YUAN Shuoguo, et al. Universal strategy for HF-free facile and rapid synthesis of two-dimensional MXenes as multifunctional energy materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(24): 9610–9616.
- [32] LI Mian, LU Jun, LUO Kan, et al. Element replacement approach by reaction with lewis acidic molten salts to synthesize nanolaminated MAX phases and MXenes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(11): 4730–4737.
- [33] IHSANULLAH I. MXenes (two-dimensional metal carbides) as emerging nanomaterials for water purification: Progress, challenges and prospects [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124340.
- [34] ZHANG Yujuan, LAN Jianhui, WANG Lin, et al. Adsorption of uranyl species on hydroxylated titanium carbide nanosheet: A first-principles study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 308: 402–410.
- [35] WANG Lin, YUAN Liyong, CHEN Ke, et al. Loading actinides in multilayered structures for nuclear waste treatment: The first case study of uranium capture with vanadium carbide MXene [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(25): 16396–16403.
- [36] WANG Lin, SONG Huan, YUAN Liyong, et al. Efficient U(VI) reduction and sequestration by Ti_2CT_x MXene [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(18): 10748–10756.
- [37] ZHANG Pengcheng, WANG Lin, HUANG Zhiwei, et al. Aryl diazonium-assisted amidoximation of MXene for boosting water stability and uranyl sequestration via electrochemical sorption [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(13): 15579–15587.
- [38] ZHANG Pengcheng, WANG Lin, DU Ke, et al. Effective removal of U(VI) and Eu(III) by carboxyl functionalized MXene nanosheets [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 396: 122731.
- [39] LI Shuangxiao, WANG Lin, PENG Jing, et al. Efficient Thorium (IV) removal by two-dimensional Ti_2CT_x MXene from aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 366: 192–199.
- [40] HE Lelin, HUANG Deshun, HE Zexiang, et al. Nanoscale zero-valent iron intercalated 2D titanium carbides for removal of Cr(VI) in aqueous solution and the mechanistic aspect [J]. *Journal of Hazardous*

- Materials, 2020, 388: 121761.
- [41] YING Yulong, LIU Yu, WANG Xinyu, et al. Two-dimensional titanium carbide for efficiently reductive removal of highly toxic chromium(VI) from water[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(3): 1795–1803.
- [42] PENG Qiuming, GUO Jianxin, ZHANG Qingrui, et al. Unique lead adsorption behavior of activated hydroxyl group in two-dimensional titanium carbide[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(11): 4113–4116.
- [43] DONG Yanjie, SANG Dashen, HE Chengdong, et al. MXene/alginate composites for lead and copper ion removal from aqueous solutions[J]. RSC Advances, 2019, 9(50): 29015–29022.
- [44] SHAHZAD A, NAWAZ M, MOZTAHIDA M, et al. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene core-shell spheres for ultrahigh removal of mercuric ions [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 368: 400–408.
- [45] WANG Lin, SONG Huan, YUAN Liyong, et al. Effective removal of anionic $\text{Re}(\text{VII})$ by surface-modified $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanocomposites: Implications for $\text{Tc}(\text{VII})$ sequestration[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(7): 3739–3747.
- [46] SHAHZAD A, RASOOL K, MIRAN W, et al. Mercuric ion capturing by recoverable titanium carbide magnetic nanocomposite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 344: 811–818.
- [47] GU Pengcheng, XING Jinlu, WEN Tao, et al. Experimental and theoretical calculation investigation on efficient $\text{Pb}(\text{II})$ adsorption on etched $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanofibers and nanosheets[J]. Environmental Science: Nano, 2018, 5(4): 946–955.
- [48] FARD A K, MCKAY G, CHAMOUN R, et al. Barium removal from synthetic natural and produced water using MXene as two dimensional (2D) nanosheet adsorbent [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 317: 331–342.
- [49] JEON M, JUN B M, KIM S, et al. A review on MXene-based nanomaterials as adsorbents in aqueous solution [J]. Chemosphere, 2020, 261: 127781.
- [50] KHAN A R, HUSNAIN S M, SHAHZAD F, et al. Two-dimensional transition metal carbide ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) as an efficient adsorbent to remove Cesium(Cs^+) [J]. Dalton Transactions, 2019, 48(31): 11803–11812.
- *****
- [作者简介] 胡俊毅 (1998—), 硕士研究生。E-mail: 2573424165@qq.com。通讯作者: 李仕友, 博士, 副教授。E-mail: lsy730723@163.com。
- [收稿日期] 2022-03-31(修改稿)

(上接第 115 页)

- [41] AZARPIRA H, ABTAHI M, SADANI M, et al. Photo-catalytic degradation of trichlorophenol with UV/sulfite/ZnO process, simultaneous usage of homogeneous reductive and heterogeneous oxidative agents generator as a new approach of advanced oxidation/reduction processes (AO/RPs) [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019, 374: 43–51.
- [42] JUNG B, DENG WEI, LI YING, et al. Simulated solar light-driven photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using BiOBr promoted by sulfite addition [J]. Environmental Sciences Europe, 2020, 32: 81.
- [43] WEI Yi, ZOU Qiancheng, YE Peng, et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater with $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /sulfite system under visible light irradiation [J]. Chemosphere, 2018, 208: 358–365.
- [44] JIA Lixin, PEI Xingwang, YANG Fei. Electrolysis-assisted $\text{Mn}(\text{II})$ /sulfite process for organic contaminant degradation at near-neutral pH[J]. Water, 2019, 11(8): 1608.
- [45] CHU Longgang, SUN Zhaoyue, CANG Long, et al. A novel sulfite coupling electro-Fenton reactions with ferrous sulfide cathode for anthracene degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 400: 125945.
- [46] LUO Tao, PENG Ying, CHEN Long, et al. Metal-free electro-activated sulfite process for $\text{As}(\text{III})$ oxidation in water using graphite electrodes[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(16): 10261–10269.
- [47] GUO Yaoguang, WANG Shuai, LI Yaguang, et al. Degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol in photo-sulfite system: Mineralization and pathways[C]//Proceedings of 3rd international conference on smart materials and nanotechnology in engineering (SMNE 2016). Sanya: Destech Publications Incorporated, 2016: 280–284.
- *****
- [作者简介] 陈明如 (1998—), 硕士。电话: 13691114069, E-mail: cmr20@mails.tsinghua.edu.cn。通讯作者: 周律, 副教授。电话: 010-62773079, E-mail: zhoulv@mail.tsinghua.edu.cn。
- [收稿日期] 2021-08-31(修改稿)