

高温结晶合成 $\text{Mn}_2\text{O}_3@ \text{MoS}_2$ 复合材料 及其对铀的吸附性能

林育玲¹, 吴 凡¹, 谢子杰¹, 高 博², 唐 梦¹, 卢雅宁¹,
王英财¹, 张 爽¹, 柳玉辉¹, 刘云海^{1,*}

1. 东华理工大学, 核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330013;

2. 深圳市工勘岩土集团有限公司, 广东 深圳 518000

摘要:采用高温熔盐电解法合成了 MoS_2 , 为了提高 MoS_2 对铀的吸附性能, 以 MoS_2 为基底复合 Mn_2O_3 。 MoS_2 的片层结构有效地分散了 Mn_2O_3 的团聚, 同时引进了亲铀氧基团。采用电子扫描显微镜及能谱 (SEM & EDS)、X 射线衍射仪 (XRD)、Zeta 电位仪等对 $\text{Mn}_2\text{O}_3@ \text{MoS}_2$ 复合材料进行了表征, 表征结果表明, 高温结晶合成的 $\text{Mn}_2\text{O}_3@ \text{MoS}_2$ 复合材料具有完整的微观形貌和稳定的晶体结构。通过静态吸附批实验探究了在不同变量下 Mn_2O_3 、 MoS_2 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3@ \text{MoS}_2$ 三个材料对溶液中铀的吸附效果, 结果表明, $\text{Mn}_2\text{O}_3@ \text{MoS}_2$ 的吸附性能优于 Mn_2O_3 和 MoS_2 , 在 $\text{pH}=5.5$ 时, 吸附平衡时间为 90 min, 吸附动力学遵循准二级动力学模型, 吸附等温线符合 Langmuir 模型。 $\text{Mn}_2\text{O}_3@ \text{MoS}_2$ 的单层饱和吸附容量为 117.5 mg/g, 在 293.15~318.15 K 的温度梯度中, 升温有利于吸附进行。

关键词:熔盐电解; $\text{Mn}_2\text{O}_3@ \text{MoS}_2$; 复合材料; 吸附; U(V)

中图分类号: TL941.13; O615.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2022)04-0457-10

doi: 10.7538/hhx.2022.YX.2020104

High Temperature Crystallization Synthesis $\text{Mn}_2\text{O}_3@ \text{MoS}_2$ on Composite Materials and Their Adsorption Properties for Uranium

LIN Yu-ling¹, WU Fan¹, XIE Zi-jie¹, GAO Bo², TANG Meng¹, LU Ya-ning¹,
WANG Ying-cai¹, ZHANG Shuang¹, LIU Yu-hui¹, LIU Yun-hai^{1,*}

1. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology,
Nanchang 330013, China; 2. Shenzhen Geokey Group CO., LTD., Shenzhen 518000, China

Abstract: In this work, MoS_2 was prepared using a high temperature molten salt electrolysis. In order to improve the adsorption performance of MoS_2 for U(V) , Mn_2O_3 was blended on molybdenum disulfide substrate. The laminar structure of MoS_2 effectively dispersed the agglomeration of Mn_2O_3 and introduced uranophilic oxygen group. Scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy (SEM & EDS), X-ray diffractometer (XRD) and Zeta

收稿日期: 2020-11-11; **修订日期:** 2021-01-23

基金项目:国家自然科学基金科学基金资助项目 (22006013, 21906019); 江西省自然科学基金项目 (20212BAB213005); 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室自主基金 (K20210001)

* 通信联系人: 刘云海

potentiometers were used for the characterization of $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$. The characterization results show that the high temperature crystallization composite has a complete microstructure and stable crystal structure. By controlling the experimental conditions of variables, the adsorption performance of Mn_2O_3 , MoS_2 and $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ on $\text{U}(\text{VI})$ in solution was studied. The results indicate that the adsorption performance of $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ is better than those of Mn_2O_3 and MoS_2 , and the adsorption equilibrium time is 90 min at $\text{pH}=5.5$. The adsorption kinetics follows the pseudo-2nd-order kinetic model and the adsorption isotherm curve agrees well with the Langmuir model. The maximum single-layer adsorption capacity of $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ is 117.5 mg/g. Increasing of the temperature from 293.15 K to 318.15 K is beneficial for the adsorption progress.

Key words: molten salt electrolysis; $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$; compound material; adsorption; $\text{U}(\text{VI})$

目前,铀污染主要来源于铀矿的开采、核燃料的加工利用以及乏燃料后处理等,大量高浓度的铀不可避免地被释放到环境中,污染土壤、地表水、地下水。无论是应用还是环境污染,铀的处理和去除是必要的。铀具有五个氧化态,但 $\text{U}(\text{IV})$ 和 $\text{U}(\text{VI})$ 是最常见的^[1]。 $\text{U}(\text{IV})$ 不溶于水,通常会产生沉淀,而 $\text{U}(\text{VI})$ 形成离子溶液^[2]。水溶液中去除 $\text{U}(\text{VI})$ 的方法有很多,例如化学沉淀^[1]、膜分离^[3]、生物法^[4]、溶剂萃取^[5]、电化学纯化^[6]、反渗透^[7]、离子交换^[8] 和吸附法。由于吸附法效率高且操作方便,因此被认为是水环境中污染物处理的常用方法之一^[9],而且吸附可以降低铀的溶解浓度和潜在的迁移^[10]。

石墨烯是一种只有一个原子厚的碳层,由 sp^2 键合的碳组成。自 2004 年首次报道石墨烯的电学性质^[11] 以来,因为其独特的二维(2D)结构和优异的物理化学性能,如高电导率、导热率、机械强度大但质量超轻、比表面积大($2\,620\text{ m}^2/\text{g}$ ^[12])等,它引起了人们的强烈兴趣。石墨烯的化学修饰为其提供了新的性能和功能,从而带来了多种多样的技术应用^[13]。近年来,石墨烯的快速发展带动了其他单层二维体系的研究,如二维过渡金属硫化物、六方氮化硼。它们的特殊结构导致了新奇的物理性质。二维二硫化钼(2D MoS_2)已成为受到广泛研究的材料。 MoS_2 的晶格结构是由一层六边形排列的钼原子共价夹在两层硫原子之间,形成一个整体的三角棱柱单元^[14]。单层二硫化钼(MoS_2)作为一种二维材料,具有超轻的质量和巨大的比表面积^[15]。 MoS_2 的表面具有硫官能团,并且具有极好的电荷转移潜力和极小的二次污染^[16]。硫原子的存在对于 MoS_2 有效去除污染物至关重要,因为硫原子是

MoS_2 的主要吸附位。近来, MoS_2 与其他功能纳米材料的复合物由于其大的表面积和强的表面吸附能力而在吸附重金属离子方面取得了令人满意的结果。Yang 等^[17] 研究了两种新型磁性核壳 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{MoS}_2$ 和合成了 $\text{MoS}_2 @ \text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料,并利用其去除 $\text{Cr}(\text{VI})$,且证实了该材料具有良好的吸附和可再生性能。Xie 等^[18] 通过水热法一步合成了 MoS_2 和还原石墨烯的多孔纳米复合材料($\text{MoS}_2\text{-rGO}$), $\text{MoS}_2\text{-rGO}$ 纳米复合材料对刚果红的吸附速率较快, $\text{pH}=3$ 时最大吸附容量可达 440.9 mg/g 。Sun 等^[9] 将磁性 Fe_3O_4 纳米粒子用聚乙烯亚胺(PEI)包覆,然后通过水热法对 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PEI}$ 进行 MoS_2 改性,制备出三维花状结构的磁性聚乙烯亚胺@ MoS_2 (MP@MoS_2) 复合材料,该材料在去除水环境中的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和 $\text{Pb}(\text{II})$ 方面具有很大的实际应用潜力。Wang 等^[19] 采用简单的水热法制备了涂覆 MoS_2 的 Mg/Al 双层氢氧化物复合材料(LDHs@MoS_2),用于从水溶液中吸附 $\text{Cr}(\text{VI})$ 。在 $\text{pH}=5.0$ 时, LDHs@MoS_2 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除容量达到 76.3 mg/g 。

在吸附铀方面,锰氧化物是金属的强吸附剂^[20-23]。锰氧化物对重金属的吸附亲和力始终高于与环境相关的吸附剂^[24-25]。锰氧化物具有重要的吸附性能,因此可用于从水溶液中清除放射性核素^[26]。 Mn_2O_3 的价格低廉,且无毒、无害,对环境友好,选择 Mn_2O_3 来提升 MoS_2 的吸附性能是个可行的方案,而且以 MoS_2 为基底可以增加 Mn_2O_3 的比表面积,防止 Mn_2O_3 团聚, Mn_2O_3 的复合活化了 MoS_2 的吸附位点,增强了吸附性能。

本工作拟采用高温电化学法制备 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$,通过静态吸附批实验研究不同 pH 、接触时间、 $\text{U}(\text{VI})$ 初始浓度以及反应温度对 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @$

MoS_2 吸附 U(VI) 的影响,探究其对铀的吸附性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氯化锂、氯化钾和钼酸铵,广东西院科技有限公司(中国);硫氰酸钾,上海优试化工有限公司;硝酸钾、硝酸锂和硝酸钠,北京沃凯生物科技有限公司;乙酸锰,国药集团化学试剂有限公司;钼丝,上海金旭合金公司;碳棒,北京京龙特种碳石墨厂;硝酸铀酰六水合物,金鑫化工实业有限公司。所有药品和化学试剂均为分析纯,未进一步纯化即可使用。

Nova Nano 450 扫描电子显微镜(SEM-EDS),荷兰 FEI 公司;FTS-65A 傅立叶变换红外光谱仪(FTIR),美国 Bio-RAD 公司;Stabino-PMX400 Zeta 电位仪,美国 Microtrac 有限公司;Bruker D8-A25 X 射线粉末衍射仪(XRD),德国 Bruker(布鲁克)公司;BSA224S 电子天平,精度 0.1 mg,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;TU-1900 双光束紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司。

1.2 材料的制备

1.2.1 MoS_2 的制备 准确称量 4.0 g 钼酸铵、6.0 g 硫氰酸钾放置于干燥的刚玉坩埚中,加入一定量的 KCl-LiCl 盐体系,混合均匀后置于 60 °C 的恒温干燥箱中去除水分。将其在 850 °C 的高温炉中熔解后以钼丝、碳棒为阴阳极,通入 0.5 A 的电流电解 1 h 得到粗产品,取出样品并待其冷却到室温,用去离子水洗涤、抽滤数次,将样品置于 60 °C 的干燥箱中持续干燥 24 h,干燥后即制得 MoS_2 。

1.2.2 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 材料制备 准确称取固体硝酸钠 13.5 g、硝酸锂 7.4 g、硝酸钾 4.1 g,缓慢地加入到研钵中,混合并充分研磨 25 min,把研磨完成的盐转移到刚玉坩埚中,使用马弗炉在 250 °C 恒温加热,等待硝酸盐在其中熔解完全,接着用石英棒慢慢搅拌加入 2 g 乙酸锰和 4 g MoS_2 ,保温 3 h,从马弗炉中取出烧热的刚玉坩埚,马上用去离子水冷却至室温,加水浸泡 3 h 后将其倒入烧杯中磁力搅拌 1 h,用去离子水多次洗涤、抽滤、除杂后在 60 °C 下干燥 12 h,得到 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 复合材料。

1.2.3 铀标准溶液的制备 准确称取 2.109 8 g 硝酸铀酰六水合物于烧杯中,然后加入适量的浓硝酸搅拌至硝酸铀酰六水合物溶解,随后转移至

1 L 的容量瓶中,即可得到 10 g/L 的铀标准溶液。将 10 g/L 的铀标准溶液用去离子水稀释,得到相应实验所需的浓度。

1.3 吸附铀实验

本实验研究溶液的 pH 值、接触时间、铀初始浓度和温度对吸附剂($\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$)吸附 U(VI) 性能的影响。精确称取 5 mg 吸附剂放入 150 mL 的锥形瓶中,再向锥形瓶中加入 25 mL 一定浓度和 pH 值的 U(VI) 溶液,把锥形瓶放入振荡器中振荡一定时间后,取出一定量的溶液离心。最后,用双光束紫外可见分光光度计和偶氮胂Ⅲ法^[16],测定吸附后上层清液的铀浓度,采用差减法计算出吸附容量。平衡吸附容量 q_e (mg/g) 根据公式(1)计算。

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: ρ_0 和 ρ_e 分别为 U(VI) 的初始和平衡质量浓度,mg/L; V 是溶液体积,L; m 是吸附剂的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 样品表征

2.1.1 XRD 分析 Mn_2O_3 、 MoS_2 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 的 XRD 分析结果示于图 1。由图 1 可以看出, $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 的(003)、(200)、(211)、(222)、(400)、(009)、(107)、(044)、(110)、(113)面均与 Mn_2O_3 标准卡片(PDF # 41-1442)、 MoS_2 标准卡片(PDF # 17-0744)相对应,可发现 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 复

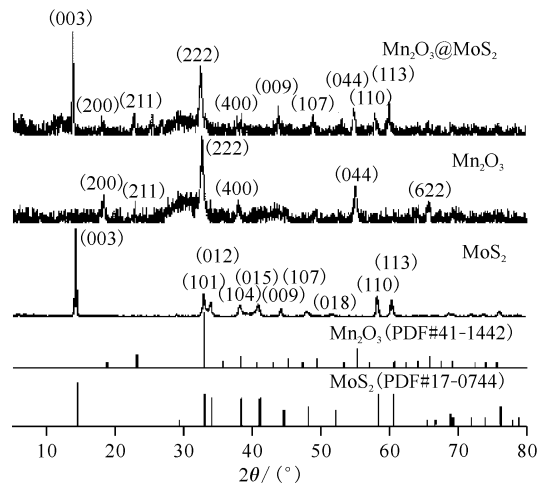


图 1 MoS_2 、 Mn_2O_3 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 的 X 射线粉末衍射图

Fig. 1 X-ray powder diffraction pattern of MoS_2 , Mn_2O_3 and $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$

合材料晶面衍射峰出现了 Mn_2O_3 、 MoS_2 的特征衍射峰,且衍射峰较为尖锐,这说明 Mn_2O_3 的掺杂没有改变 MoS_2 的结构,所制备的 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 晶化度高,结晶度良好。

2.1.2 SEM-EDS 分析 MoS_2 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 的 SEM-EDS 图示于图 2。由图 2(a)可以看出, MoS_2 呈现出片层结构,且具有金属一般光泽的

透亮度。从图 2(b)可以看出, Mn_2O_3 球状结构分散在 MoS_2 的片层上,由此可见, Mn_2O_3 与 MoS_2 复合之后形成的材料没有对原本 MoS_2 的形貌特征发生改变。从 EDS 图可明显看出,图 2(a)是复合前的 MoS_2 ,只含 Mo 和 S 元素,而图 2(b)是复合之后的 MoS_2 ,图中存在 Mn 元素和 O 元素, XRD 图表明成功制备 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 复合材料。

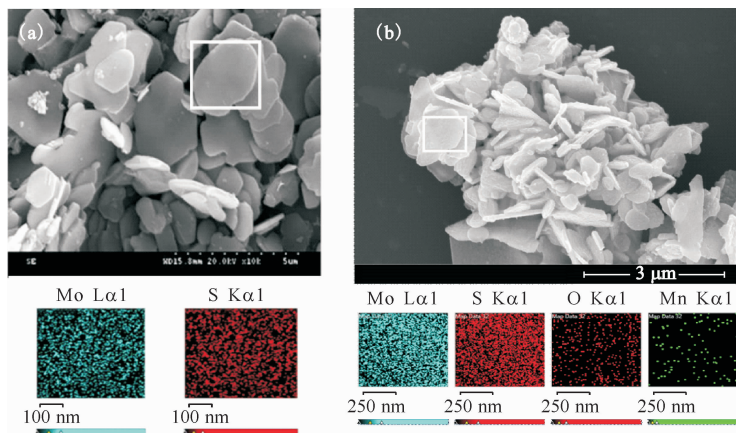


图 2 MoS_2 (a) 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 复合材料 (b) 的 SEM 以及 Mapping 图
Fig. 2 SEM and Mapping of MoS_2 (a) and $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ composites (b)

2.1.3 FTIR 分析 图 3 为 Mn_2O_3 、 MoS_2 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 的 FTIR 光谱。由图 3 可以看到,在 491 、 560 、 633 cm^{-1} 处出现的特征峰,归因于 $\text{Mn}-\text{O}$ 伸缩振动^[27]。位于 $1\ 602$ 、 $3\ 372 \text{ cm}^{-1}$ 处的两个振动带分别对应于 Mn_2O_3 纳米颗粒上吸附的表面水分子的弯曲和伸缩振动^[28]。在图 3 的 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 复合材料的 FTIR 光谱中,可以看到图中仍然存在 Mn_2O_3 的特征峰。在 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 的 FTIR 中可以观察到 $3\ 443 \text{ cm}^{-1}$ 处的宽吸收带是由于 MoS_2 中物理吸附水的 $\text{O}-\text{H}$ 拉伸

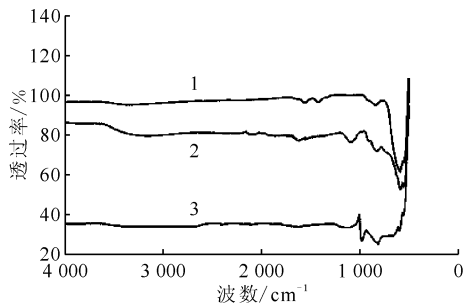


图 3 Mn_2O_3 、 MoS_2 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectra of Mn_2O_3 , MoS_2 and $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$

和在 $1\ 621 \text{ cm}^{-1}$ 附近的 $\delta(\text{H}-\text{OH})$ 振动^[29]。在 600 cm^{-1} 附近的弱带是 $\text{Mo}-\text{S}$ 的伸缩振动^[28, 30],但是 MoS_2 的特征吸附带与 Mn_2O_3 的特征峰重合,因此,FTIR 光谱进一步说明 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 的成功合成。

2.1.4 Zeta 电位分析 Zeta 电位可以用来指示颗粒间的作用强度,以及材料表面的带电量。 Mn_2O_3 、 MoS_2 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 的 Zeta 电位示于图 4。由图 4 可知,在 $\text{pH}=3 \sim 8$ 时, Mn_2O_3 、

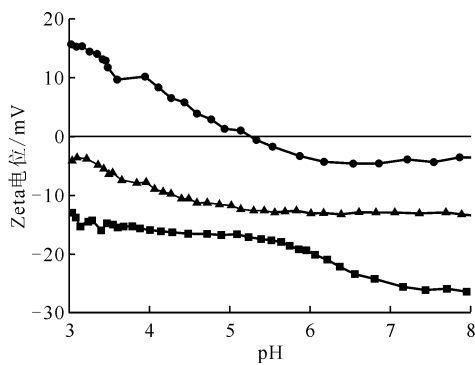


图 4 MoS_2 、 Mn_2O_3 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 的 Zeta 电位图

Fig. 4 Zeta potential diagrams of MoS_2 , Mn_2O_3 and $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$

MoS_2 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{MoS}_2$ 的 Zeta 电位随着 pH 的升高而降低。其中, Mn_2O_3 等电位点的 $\text{pH}=5.4$, 表面电势由 15.73 mV 降到 -4.39 mV; MoS_2 表面电势由 -12.81 mV 降到 -26.47 mV; $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{MoS}_2$ 表面电势由 -3.61 mV 降到 -13.52 mV; 其电势皆为负电势, 且皆大于 -30 mV; Mn_2O_3 材料表面带正电荷, MoS_2 由于其三明治的结构, 表面由丰富的硫位点包围, 因此表面带负电, 但是其表面缺乏激活硫位点的官能团, 因此对铀酰离子吸附作用低。复合材料 $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{MoS}_2$ 表面电势为负值, 但是却没有 MoS_2 的那么低, 是因为引进 Mn_2O_3 使得硫位点所带的电荷被中和, 进一步证明了 $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{MoS}_2$ 复合成功。

2.2 pH 影响

pH 是反映吸附过程的一个主要因素, 通过控制溶液的 pH 值, 来探究 pH 对水溶液中吸附材料对铀的吸附影响有很大意义。本工作的 pH 范围定为 3.5~6.5, 吸附剂的质量为 5 mg, 溶液体积为 25 mL, $\rho_0=50\text{ mg/L}$, 吸附时间为 360 min。 Mn_2O_3 、 MoS_2 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{MoS}_2$ 在不同 pH 下对铀的吸附效果示于图 5。由图 5 可以明显看出, 三种材料在 $\text{pH}=3.5\sim5.5$ 范围内, 随着 pH 的增加, 吸附容量逐渐增加。在 $\text{pH}=5.5\sim6.5$ 时, 随着 pH 的增加, $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{MoS}_2$ 的吸附容量出现了下降趋势, 从图 5 可以看出, $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{MoS}_2$ 在 $\text{pH}=5.5$ 时, 达到最大吸附容量, 为 111.7 mg/g, 而 Mn_2O_3 和 MoS_2 在 $\text{pH}=6.0$ 时, 吸附容量达到最大, 随后随着 pH 的增加而下降。在 pH 较低时, 溶液中的

H^+ 、 UO_2^{2+} 会竞争吸附 $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{MoS}_2$ 表面的活性位点。当 pH 变大时, 溶液的碱性也变大, 铀酰离子在溶液中形成的 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 和 $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ 不易被吸附, 且 pH 改变了表面电荷的吸附活性, 导致吸附容量降低。

2.3 吸附动力学研究

吸附时间能很好地反映出吸附平衡的速率, 吸附时间的长短也是将吸附材料运用在实际中的一个重要考量标准。吸附剂的质量为 5 mg, 溶液体积为 25 mL, $\rho_0=50\text{ mg/L}$, pH 为 5.5, 探究吸附时间对材料吸附铀的影响, 结果示于图 6。由图 6 可以看出, 在开始阶段 Mn_2O_3 、 MoS_2 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{MoS}_2$ 的吸附速率较快, 在吸附时间超过 30 min 后, 吸附速率开始变慢, 曲线斜率变缓。因为在吸附一开始, 吸附剂上的活性位点较多, UO_2^{2+} 可以快速被其吸附, 随着吸附时间的推进, 活性位点被占据, 剩余的铀酰离子很难被吸附, 吸附达到平衡, 吸附曲线趋于平缓呈水平直线。其中, MoS_2 最早达到吸附平衡, 吸附平衡时间为 30 min。 $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{MoS}_2$ 对 U(VI) 的吸附平衡时间约在 90 min。 Mn_2O_3 大约在 150 min 时对 U(VI) 的吸附容量增加缓慢, 再延长吸附时间, 吸附容量几乎无变化, 说明吸附已达到平衡。为了进一步更好地研究吸附剂吸附 U(VI) 的吸附动力学行为, 采用准一级和准二级动力学模型对实验数据计算拟合, 其线性方程表达式如式(2)和(3)。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{2}$$

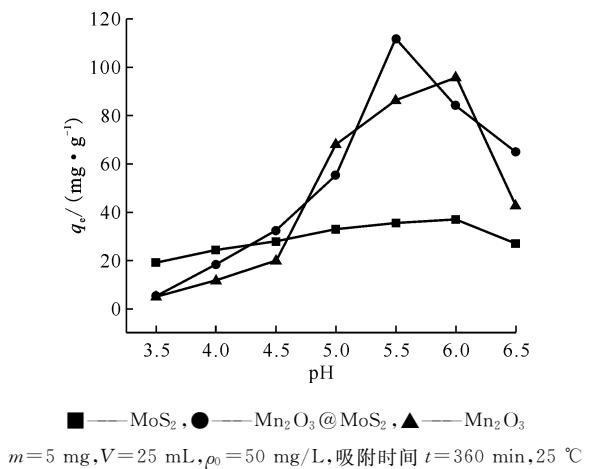


图 5 溶液 pH 对 Mn_2O_3 、 MoS_2 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{MoS}_2$ 吸附 U(VI) 的影响
Fig. 5 Effect of pH on adsorption of U(VI) by Mn_2O_3 , MoS_2 and $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{MoS}_2$

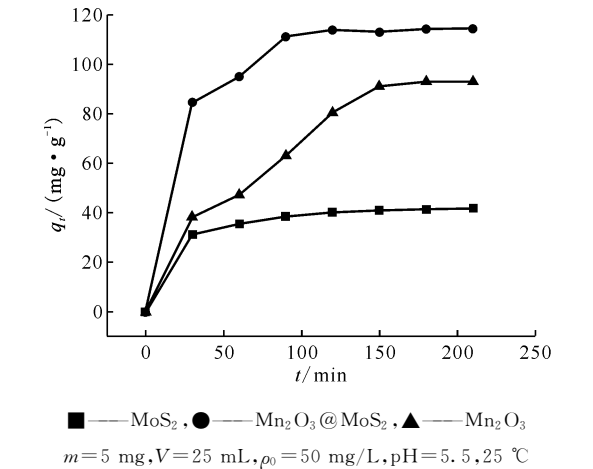


图 6 吸附时间对 Mn_2O_3 、 MoS_2 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{MoS}_2$ 吸附 U(VI) 的影响
Fig. 6 Effect of contact time on adsorption of U(VI) by Mn_2O_3 , MoS_2 and $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{MoS}_2$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{3}$$

式中： q_e 、 q_t 分别为达到吸附平衡时和 t 时刻的吸附容量， mg/g ； k_1 (min^{-1})、 k_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$) 为准一级和准二级动力学方程的吸附速率常数。以 $\ln(q_e - q_t)$ 对 t 和 t/q_t 对 t 分别作图并线性拟合，从而得到准一级动力学拟合曲线(图 7(a))和准二级动力学拟合曲线(图 7(b))。通过图 7(a、b)拟合直线方程的斜率及截距，按照公式计算不同吸附材料动力学参数 k_1 、 k_2 及线性相关系数 r^2 。由图 7 及线性相关系数可以看出， MoS_2 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$

MoS_2 和 Mn_2O_3 的实验数据与准二级吸附动力学模型相关性更好。通过准一级和准二级动力学方程拟合计算得到 MoS_2 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 和 Mn_2O_3 的理论吸附容量列入表 1。由表 1 结果可知， MoS_2 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 和 Mn_2O_3 的吸附容量准二级动力学方程拟合计算值($q_{2,\text{cal}}$)分别为 42.55、118.3、110.6 mg/g ，与准一级动力学方程拟合计算值($q_{1,\text{cal}}$)相比较， $q_{2,\text{cal}}$ 更接近实验得到的吸附容量($q_{e,\text{exp}}$)41.29、114.4、92.95 mg/g ，说明该吸附过程更符合准二级动力学，则该吸附反应中起主导作用的是化学吸附。

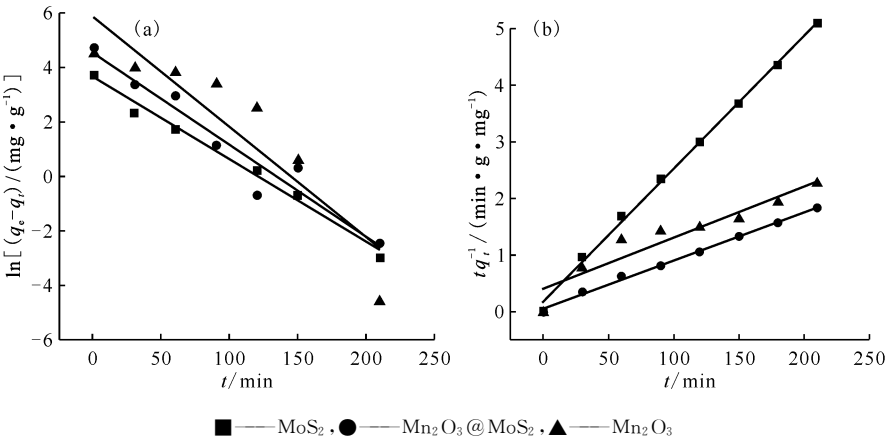


图 7 Mn_2O_3 、 MoS_2 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 吸附 U(VI) 的准一级(a)和准二级(b)动力学拟合模型

Fig. 7 Pseudo-1st-order(a) and pseudo-2nd-order(b) kinetic models of U(VI) adsorption by Mn_2O_3 , MoS_2 and $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$

表 1 MoS_2 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 和 Mn_2O_3 吸附 U(VI) 的动力学拟合

Table 1 Fitted kinetic curves of U(VI) adsorption by MoS_2 , $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ and Mn_2O_3

吸附剂	$q_{e,\text{exp}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	准一级吸附动力学			准二级吸附动力学		
		$q_{1,\text{cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1 / min^{-1}	r^2	$q_{2,\text{cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	r^2
MoS_2	41.29	36.56	3.36×10^{-2}	0.984	42.55	3.18×10^{-3}	0.997
$\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$	114.4	90.58	3.01×10^{-2}	0.922	118.3	1.17×10^{-3}	0.996
Mn_2O_3	92.95	337.7	4.02×10^{-2}	0.795	110.6	2.03×10^{-4}	0.882

2.4 吸附等温模型

在吸附剂质量为 5 mg 、 U(VI) 溶液体积为 25 mL 、 pH 值为 5.5、吸附时间为 180 min 条件下，探究不同的 U(VI) 初始浓度下($\rho_0 = 10 \sim 80 \text{ mg/L}$)， MoS_2 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 和 Mn_2O_3 对 U(VI) 的吸附影响，结果示于图 8。由图 8 可以看出：随着 U(VI) 初始浓度的增大， MoS_2 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 和 Mn_2O_3 对 U(VI) 的吸附逐渐增加；在

$\rho_0 = 40 \text{ mg/L}$ 时 MoS_2 对 U(VI) 的吸附逐渐趋于平衡；在 $\rho_0 = 50 \text{ mg/L}$ 时， $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 和 Mn_2O_3 对 U(VI) 的吸附达到饱和，最后趋于平衡。这可能是因为溶液中的铀酰离子量随铀浓度的增加而增加，吸附剂接触铀酰离子发生反应的机会更多，从而导致吸附容量上升。最终，位于材料表面上的活性位点近乎被完全占据，吸附趋于平衡。 MoS_2 、 Mn_2O_3 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 对 U(VI) 的

平衡吸附容量分别为 45.60、94.81、113.4 mg/L。

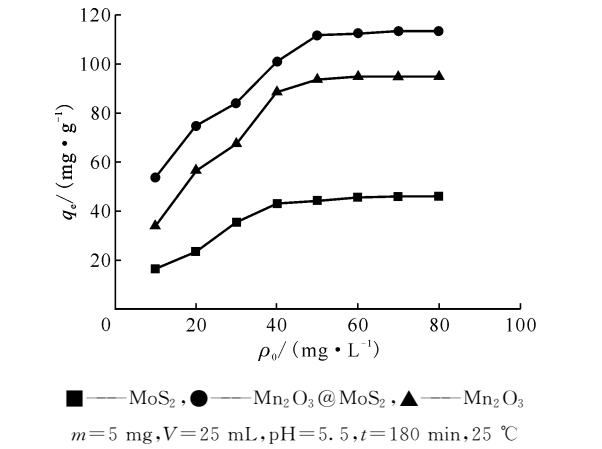


图 8 U(VI) 初始浓度对 Mn_2O_3 、 MoS_2 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{@MoS}_2$ 吸附 U(VI) 的影响

Fig. 8 Effect of U(VI) initial concentration on adsorption of U(VI) by Mn_2O_3 , MoS_2 and $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{@MoS}_2$

为了更好地解释 Mn_2O_3 、 MoS_2 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{@MoS}_2$ 对 U(VI) 的吸附特性,采用 Langmuir 和 Freundlich 这两种模型对所得的实验数据结果进

行计算拟合。Langmuir 等温模型体现的是单层均一的吸附过程,它假设在吸附材料表面上的吸附位点是均一分布的,而且每个吸附位点的吸附力相同。其表达式如式(4)所示:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{\rho_e}{q_m} \tag{4}$$

Freundlich 吸附等温模型,假定在不均一的吸附材料表面上,吸附位点的分布也不均一。其等温模型表达式如式(5)所示:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e \tag{5}$$

式中: ρ_e 为吸附平衡时的 U(VI) 质量浓度, mg/L ; q_e 为平衡时的吸附容量, mg/g ; K_L 为吸附平衡常数, L/mg ,其值与吸附亲和力成正比; q_m 为单层饱和吸附容量, mg/g ; K_F 为与吸附容量相关的参数, L/g ; n 为与吸附强度相关的参数。

以 ρ_e/q_e 对 ρ_e 、以 $\ln q_e$ 对 $\ln \rho_e$ 作图并进行线性拟合,得到 Langmuir 和 Freundlich 等温式的线性拟合曲线,示于图 9。计算得到的吸附容量和相关参数列于表 2。由图 9 及表 2 可以知道, MoS_2 、 Mn_2O_3 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{@MoS}_2$ 吸附 U(VI) 的实

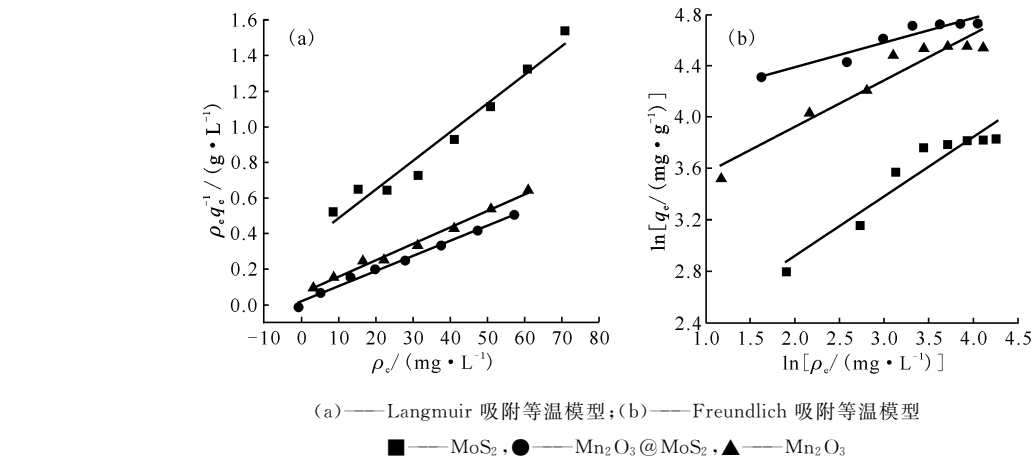


图 9 MoS_2 、 Mn_2O_3 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{@MoS}_2$ 对 U(VI) 的吸附等温模型

Fig. 9 Isothermal adsorption models of U(VI) by MoS_2 , Mn_2O_3 and $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{@MoS}_2$

吸附剂	Langmuir 吸附等温模型			Freundlich 吸附等温模型		
	K_L	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	r^2	K_F	n	r^2
MoS_2	0.05	61.81	0.959	7.20	5.17	0.897
$\text{Mn}_2\text{O}_3\text{@MoS}_2$	0.46	117.5	0.991	53.92	2.14	0.897
Mn_2O_3	0.14	108.7	0.991	24.25	2.76	0.914

验对 Langmuir 吸附等温模型的相关系数更接近 1,其线性相关性更好。这表明了 Mn_2O_3 、 MoS_2 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3@ \text{MoS}_2$ 吸附 U(VI) 是单层吸附占主导的。计算可得 Mn_2O_3 、 MoS_2 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3@ \text{MoS}_2$ 吸附 U(VI) 的单层饱和吸附容量为 108.7、61.81 mg/g 和 117.5 mg/g。

2.5 温度的影响与吸附热力学

在吸附剂质量为 5 mg、 U(VI) 溶液体积为 25 mL、 $\rho_0 = 50 \text{ mg/L}$ 、 $\text{pH} = 5.5$ 、吸附时间为 180 min 条件下,探究温度对 Mn_2O_3 、 MoS_2 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3@ \text{MoS}_2$ 吸附 U(VI) 的影响,结果示于图 10。从图 10 可以看出,随着温度逐步地升高, Mn_2O_3 、 MoS_2 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3@ \text{MoS}_2$ 对 U(VI) 的吸附容量也随之提高,这表明升高温度有利于材料对 U(VI) 的吸附。

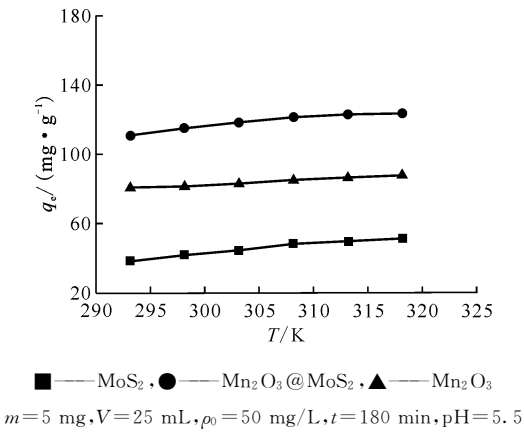


图 10 温度对 Mn_2O_3 、 MoS_2 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3@ \text{MoS}_2$ 吸附 U(VI) 的影响
Fig. 10 Effect of temperature on adsorption of U(VI) by Mn_2O_3 , MoS_2 and $\text{Mn}_2\text{O}_3@ \text{MoS}_2$

通过引入吉布斯自由能变(ΔG , kJ/mol)、焓变(ΔH , kJ/mol)和熵变(ΔS , J/(K · mol))这三个热力学参数,进一步研究 Mn_2O_3 、 MoS_2 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3@ \text{MoS}_2$ 对 U(VI) 的吸附热力学。焓变和熵变通过式(6)计算,吉布斯自由能变通过式(7)计算。

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{6}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{7}$$

式中: K_d 为吸附分配系数, mL/g; R 为气体摩尔常数, 8.314 J/(K · mol); T 为热力学温度, K。

由式(6)作图得到热力学拟合曲线示于图 11,根据式(6)和式(7)计算曲线斜率和截距,结果列于表 3 和表 4。由表 3 和表 4 可知, Mn_2O_3 、

MoS_2 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3@ \text{MoS}_2$ 的 $\Delta H^\ominus$ 皆大于零,这表明了吸附剂吸附 U(VI) 的过程吸热; $\Delta S^\ominus$ 皆大于零,混乱度增加,这表明了吸附 U(VI) 的过程为熵增过程;而吉布斯自由能 $\Delta G < 0$, 温度升高, ΔG 绝对值变大,这表明 3 种材料对 U(VI) 的吸附是自发的,升高温度促进了吸附反应。

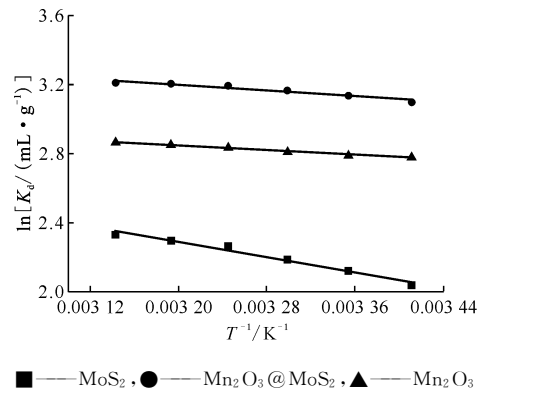


图 11 Mn_2O_3 、 MoS_2 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3@ \text{MoS}_2$ 吸附 U(VI) 的动力学模型拟合曲线
Fig. 11 Fitting curves of kinetic model for U(VI) adsorption by Mn_2O_3 , MoS_2 and $\text{Mn}_2\text{O}_3@ \text{MoS}_2$

表 3 Mn_2O_3 、 MoS_2 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3@ \text{MoS}_2$ 吸附 U(VI) 的热力学参数 $\Delta H^\ominus$ 和 $\Delta S^\ominus$
Table 3 Thermodynamic parameters $\Delta H^\ominus$ and $\Delta S^\ominus$ for adsorption of U(VI) by Mn_2O_3 , MoS_2 and $\text{Mn}_2\text{O}_3@ \text{MoS}_2$

吸附剂	$\Delta H^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
MoS_2	9.015	88.14
Mn_2O_3	19.10	73.48
$\text{Mn}_2\text{O}_3@ \text{MoS}_2$	12.13	47.03

3 结 论

- (1) 通过高温熔融法成功制备了 $\text{Mn}_2\text{O}_3@ \text{MoS}_2$ 复合材料, SEM&EDS、XRD、Zeta 电位等表征结果表明制成的 $\text{Mn}_2\text{O}_3@ \text{MoS}_2$ 仍呈现片状结构并没有破坏其晶体结构。
- (2) $\text{Mn}_2\text{O}_3@ \text{MoS}_2$ 复合材料吸附 U(VI) 的吸附过程为自发吸热, 吸附为单分子层吸附, 且化学吸附占主导。
- (3) $\text{Mn}_2\text{O}_3@ \text{MoS}_2$ 复合材料吸附 U(VI) 的最佳 pH 为 5.5, 平衡时间为 90 min, 单层饱和吸附容量为 117.5 mg/g。

表 4 MoS_2 、 Mn_2O_3 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 吸附 $\text{U}(\text{VI})$ 的热力学参数 ΔG

Table 4 Thermodynamic parameters ΔG for adsorption of $\text{U}(\text{VI})$ by MoS_2 , Mn_2O_3 and $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$

吸附剂	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$					
	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K	318.15 K
MoS_2	-16.71	-17.15	-17.60	-18.04	-18.48	-18.92
Mn_2O_3	-2.437	-2.804	-3.171	-3.539	-3.906	-4.274
$\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$	-1.655	-1.890	-2.124	-2.360	-2.595	-2.830

(4) $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MoS}_2$ 复合材料结合了 Mn_2O_3 和 MoS_2 的优异特性,吸附性能优于 MoS_2 ,对水溶液中 $\text{U}(\text{VI})$ 的吸附具有一定优势。

参考文献:

[1] Fan F L, Qin Z, Bai J, et al. Rapid removal of uranium from aqueous solutions using magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ composite particles[J]. J Environ Radioact, 2012, 106: 40-46.

[2] Gerber U, Zirnstein I, Krawczyk-Bärsch E, et al. Combined use of flow cytometry and microscopy to study the interactions between the gram-negative betaproteobacterium acidovorax facilis and uranium(VI)[J]. J Hazard Mater, 2016, 317: 127-134.

[3] Parab H, Joshi S, Shenoy N, et al. Uranium removal from aqueous solution by coir pith: equilibrium and kinetic studies[J]. Bioresource Technology, 2005, 96: 1241-1248.

[4] Camacho L M, Deng S, Parra R R. Uranium removal from groundwater by natural clinoptilolite zeolite: effects of pH and initial feed concentration[J]. J Hazard Mater, 2010, 175: 393-398.

[5] Khani M, Keshtkar A, Ghannadi M, et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of the bio-sorption of uranium onto cystoseria indica algae[J]. J Hazard Mater, 2008, 150: 612-618.

[6] Li X, Li F, Jin Y, et al. The uptake of uranium by tea wastes investigated by batch, spectroscopic and modeling techniques[J]. J Molecul Liquids, 2015, 209: 413-418.

[7] Zong P, Wu X, Gou J, et al. Immobilization and recovery of uranium(VI) using Na-bentonite from aqueous medium: equilibrium, kinetics and thermodynamics studies[J]. J Molecul Liquids, 2015, 209: 358-366.

[8] Wei Y, Zhang L, Shen L, et al. Positively charged phosphonate-functionalized mesoporous silica for efficient uranium sorption from aqueous solution[J]. J Molecul Liquids, 2016, 221: 1231-1236.

[9] Sun C, Song G, Chen L, et al. Three dimensional flower-like magnetic polyethyleneimine@ MoS_2 composites for highly efficient removal of $\text{Cr}(\text{VI})$ and $\text{Pb}(\text{II})$ ions[J]. J Colloid Interf Sci, 2020, 580: 550-560.

[10] Wang Z, Lee S W, Catalano J G, et al. Adsorption of uranium(VI) to manganese oxides: X-ray absorption spectroscopy and surface complexation modeling[J]. Envir Sci Technol, 2013, 47: 850-858.

[11] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306: 666-669.

[12] Lian P, Zhu X, Liang S, et al. Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2010, 55: 3909-3914.

[13] Xu Y, Shi G. Assembly of chemically modified graphene: methods and applications[J]. J Mater Chem, 2011, 21: 3311-3323.

[14] Nguyen E P, Carey B J, Ou J Z, et al. Electronic tuning of 2D MoS_2 through surface functionalization[J]. Adv Mater, 2015, 27: 6225-6229.

[15] Lee C, Yan H, Brus L, et al. Anomalous lattice vibrations of single and few-layer MoS_2 [J]. Adv Funct Mater, 2012, 22: 1385.

[16] Kim J S, Yoo H W, Choi H O, et al. Tunable volatile organic compounds sensor by using thiolated ligand conjugation on MoS_2 [J]. Nano Letters, 2014, 14: 5941-5947.

[17] Yang S, Li Q, Chen L, et al. Ultrahigh sorption and reduction of $\text{Cr}(\text{VI})$ by two novel core-shell composites combined with Fe_3O_4 and MoS_2 [J]. J Hazard Mater, 2019, 379: 120797.

[18] Xie H, Xiong X. A porous molybdenum disulfide and reduced graphene oxide nanocomposite(MoS_2 -rGO) with high adsorption capacity for fast and preferential adsorption towards Congo red[J]. J Environ Chem Eng, 2017, 5: 1150-1158.

[19] Wang J, Wang P, Wang H, et al. Preparation of

- molybdenum disulfide coated Mg/Al layered double hydroxide composites for efficient removal of chromium(VI)[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 5(8): 7165-7174.
- [20] Appelo C, Postma D. A consistent model for surface complexation on birnessite (γ - MnO_2) and its application to a column experiment[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1999, 63: 3039-3048.
- [21] Pretorius P J, Linder P W. The adsorption characteristics of δ -manganese dioxide; a collection of diffuse double layer constants for the adsorption of H^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} [J]. Appl Geochem, 2001, 16: 1067-1082.
- [22] Tonkin J W, Balistrieri L S, Murray J W. Modeling sorption of divalent metal cations on hydrous manganese oxide using the diffuse double layer model[J]. Appl Geochem, 2004, 19: 29-53.
- [23] Zhu M, Ginder-Vogel M, Sparks D L. Ni(II) sorption on biogenic Mn-oxides with varying Mn octahedral layer structure[J]. Environ Sci Technol, 2010, 44: 4472-4478.
- [24] McKenzie R. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron[J]. Soil Research, 1980, 18: 61-73.
- [25] O'Reilly S E, Hochella Jr M F. Lead sorption efficiencies of natural and synthetic Mn and Fe-oxides[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2003, 67: 4471-4487.
- [26] Crespo M, Acena M, Garcia-Torano E. Adsorption of some actinide elements on MnO_2 [J]. Sci Total Environ, 1988, 70: 253-263.
- [27] Nassar M Y, Attia A S, Alfallos K A, et al. Synthesis of two novel dinuclear molybdenum(0) complexes of quinoxaline-2, 3-dione; new precursors for preparation of α - MoO_3 nanoplates[J]. Inorg Chim Acta, 2013, 405: 362-367.
- [28] Han Y F, Chen L, Ramesh K, et al. Coral-like nanostructured α - Mn_2O_3 nanocrystals for catalytic combustion of methane; part I: preparation and characterization[J]. Catalysis Today, 2008, 131: 35-41.
- [29] Zhou K, Jiang S, Bao C, et al. Preparation of poly(vinyl alcohol) nanocomposites with molybdenum disulfide (MoS_2): structural characteristics and markedly enhanced properties[J]. RSC Advances, 2012, 2: 11695-11703.
- [30] Huang K J, Wang L, Zhang J Z, et al. One-step preparation of layered molybdenum disulfide/multi-walled carbon nanotube composites for enhanced performance supercapacitor[J]. Energy, 2014, 67: 234-240.