

金属硫化物去除放射性废水中锶和铯的研究进展

秦 婷¹, 喻国策^{2,*}, 张新波¹, 霍江波^{1,*}, 赵 元³

- 天津城建大学 环境与市政工程学院, 天津市水质科学与技术重点实验室, 基础设施防护和环境绿色生物技术国际联合研究中心, 天津 300384;
- 清华大学 核能与新能源技术研究院 环境技术研究室, 北京 100084;
- 北京科技大学 天津学院, 天津 301830

摘要: 核能利用过程中产生的放射性锶和铯因半衰期长、生物富集性强, 对人类健康和生态环境安全构成重大挑战, 研究去除锶和铯的方法具有重要意义。众多处理技术中, 吸附法由于高效、安全、选择性高、操作简单而被视为最受欢迎的水处理技术之一。近年来, 随着纳米科技的进步, 具有独特层状结构和优异物理化学性质的金属硫化物被视为一类潜在吸附剂, 引起了人们的广泛关注。这些材料本质上是由金属或半金属阳离子与硫负离子通过化学键结合形成 M_xS_y 的层状复合化合物, 可分为二元、三元和多元金属硫化物 (MSs) 等。与传统纳米材料相比, 金属硫化物吸附剂普遍具有较大的比表面积、快速的吸附动力学、较大的吸附容量以及优异的热稳定性和化学稳定性。然而, 要充分发挥金属硫化物在锶、铯去除方面的潜力, 并推动其实际应用, 有必要对其吸附行为进行全面深入的理解, 以阐明它们从水相中捕获并固定目标污染物的微观机制。金属硫化物的吸附性能不仅受材料本身物理化学性质的影响, 还受水质如污染物初始浓度、pH 值、温度和竞争离子的影响。本文简要概述了金属硫化物材料的结构、性质及合成方法, 重点回顾和评述了近年来基于金属硫化物材料吸附去除放射性锶和铯的研究进展。通过对吸附性能及反应机制的深入讨论与分析, 指出了当前研究中面临的突出挑战, 特别是吸附后金属硫化物纳米材料难以从水体中高效分离回收的困难, 以及在实际水体中的应用挑战、二次污染等问题。最后, 展望了金属硫化物及其复合材料的未来发展方向, 以期推动这类吸附剂在放射性污染治理中的实际应用。

关键词: 金属硫化物; 放射性废水; 锶; 铯; 吸附

中图分类号: TL941.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2026)01-0091-22

doi: 10.7538/hhx.2026.48.01.0091

Research Progress in Removal of Strontium and Cesium From Radioactive Wastewater by Metal Sulfides

QIN Ting¹, YU Guoce^{2,*}, ZHANG Xinbo¹, HUO Jiangbo^{1,*}, ZHAO Yuan³

- School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin Key Laboratory of Water Quality Science and Technology, International Joint Research Centre on Green Biotechnology for Infrastructure Protection and the Environment, Tianjin 300384, China;
- Laboratory of Environmental Technology, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China;
- Tianjin College, University of Science and Technology Beijing, Tianjin 301830, China

收稿日期: 2024-08-15; 修订日期: 2024-10-14

基金项目: 功能无机材料化学教育部重点实验室开放课题和天津市教委科研计划资助项目 (2023KJ255)

* 通信联系人: 喻国策, 霍江波

Abstract: Radioactive strontium and cesium, generated by nuclear power plants, present significant threats to human health and ecological safety due to their long half-lives and strong bio-accumulation. Given these risks, finding ways to remove strontium and cesium has become an urgent priority. Among numerous treatment technologies, adsorption stands out as one of the most widely adopted and efficient approaches for water treatment, owing to its high efficiency, safety, selectivity, and ease of operation. In recent years, advancements in nanotechnology have highlighted metal sulfides as a promising class of adsorbents, thanks to their unique layered structures and excellent physical and chemical properties. These are layered composite compounds, formed by combining metal or semi-metal cations with sulfur anions in the form of M_xS_y , can be categorized into binary, ternary and multi-component metal sulfides. Compared with traditional materials, metal sulfide-based materials offer many merits such as versatile preparation methods, large specific surface areas, rapid adsorption kinetics, large adsorption capacities, and excellent thermal and chemical stability. However, to fully leverage the potential of metal sulfides in strontium and cesium removal and promote their practical application, it is necessary to gain a comprehensive and in-depth understanding of their adsorption behavior to elucidate the microscopic mechanisms by which they capture and immobilize target pollutants from the aqueous phase. The adsorption properties are influenced not only by the physical and chemical properties of the adsorbents, but also by external factors such as initial pollutant concentration, pH value, temperature and the presence of competing ions. This paper provides a brief overview of the structure, properties, and synthesis methods of metal sulfide materials. It focuses on reviewing and discussing recent research progress in the adsorption and removal of radioactive strontium and cesium using metal sulfide materials. Through in-depth discussion and analysis of adsorption performance and mechanisms, the prominent challenges, particularly the difficulty in efficiently separating and recovering used adsorbents, as well as challenges in practical water applications, secondary pollution, and other issues are identified. Finally, future development directions for metal sulfides and their composites, with the aim of advancing the practical application of these adsorbents in the remediation of radioactive contamination are explored.

Key words: metal sulfide; radioactive wastewater; strontium; cesium; adsorption

近年来,核能作为一种高效清洁的能源已成为能源多元化体系中的重要组成部分。然而,放射性废水会严重污染河流和海水,废水中所含的放射性锶和铯等具有半衰期长、裂变产物复杂、富集性高等特征,对生态系统和人类健康构成严重威胁^[1-2]。 $^{90}\text{Sr}^{2+}$ ($T_{1/2}=28.79\text{ a}$)和 $^{137}\text{Cs}^+$ ($T_{1/2}=30.17\text{ a}$)是典型的放射性核素,溶解度高,环境迁移性高^[3]。此外, $^{90}\text{Sr}^{2+}$ 与 Ca^{2+} 具有相似的化学性质,可以进入人体骨骼组织中,发射高能量的 β 射线,从而增加患白血病或骨癌的概率^[4-5]。有关数据显示, $^{90}\text{Sr}^{2+}$ 是一种主要的放射性污染物^[6]。 $^{137}\text{Cs}^+$ 的放射性毒性也不容忽视,多种暴露途径(如吸入、外照射和内照射)也增加了公众健康的风险^[7-11]。因此,放射性废水的高效处理具有重要的意义。

放射性废水常用的处理方法主要包括离子交换法、吸附法、化学沉淀法、膜分离法、溶剂萃取

法和生物处理法等^[12-21]。从应用条件、操作成本、安全性等因素考虑,吸附法(含离子交换)是一种高效、安全、选择性高、操作简单的处理方法,其在放射性废水处理领域表现出巨大的潜力,具有良好的应用前景^[22-25]。

目前,常用吸附剂主要有氧化钛、湿地沉积物、黏土、冠醚和芳烃衍生物、硅钛酸盐以及过渡金属硫化物^[26-33]。这些吸附剂对放射性核素的吸附容量小,选择性差。它们在酸性和辐射环境下工艺不稳定,在竞争离子的存在下会失去活性,而且有可能造成二次污染,因此,开发具有优异吸附性能的吸附剂是非常必要的^[34]。近年来,金属硫化物材料成为一种新型吸附剂。它们具有传统吸附剂无法比拟的优点,如独特的层状结构、快速的吸附动力学、大吸附容量等。该材料能够高效、有选择性地从水溶液中吸附放射性 $^{90}\text{Sr}^{2+}$ 和 $^{137}\text{Cs}^+$,已经成为一类捕获放射性核素和重

金属离子的优良吸附剂^[35-36]。

金属硫化物(Metal Sulfides, MSs)是一类具有层状、多元晶态的复合材料,主要由层状骨架和层间阳离子组成,其中层状骨架可由S、Sn或S、Sn与金属元素构成。按阴离子组成框架不同,可分为三元素或四元素金属硫化物^[34]。开放的层状骨架中具有高化学活性的 S^{2-} 配体,其对 Sr^{2+} 和 Cs^+ 具有高亲和力。吸附过程中,具有开放通道的开放骨架有利于传质,使核素与层间的插层阳离子发生离子交换^[37-40]。研究表明, Sr^{2+} 特征峰的偏移证实了新型层状金属硫化物($K_{1.87}Zn_{0.13}Sn_{6.4}S_{12.67}$, KZTS)结构中的 S^{2-} 与 Sr^{2+} 之间具有较强的相互作用,可推断形成了Sr—S配位键。此外, KZTS吸附 Sr^{2+} 的量与从层间解吸的 K^+ 量之间存在斜率为2的线性拟合关系,说明每吸附1 mol的 Sr^{2+} 约导致2 mol的 K^+ 释放。该结果表明, KZTS对 Sr^{2+} 的吸附机制涉及与 S^{2-} 的键合作用以及与 K^+ 的交换过程,并且后者在吸附过程中占主导地位^[35]。此外,在一些金属硫化物(如KTS@PAN、KZTS-NS、NaZTS等)吸附 Sr^{2+} 和 Cs^+ 的研究中,也观察到层间 Na^+ 或 K^+ 轨道信号减弱甚至消失的现象^[41-47]。这归因于吸附过程中 Na^+ 或 K^+ 的释放,进一步佐证了离子交换在吸附机制中的关键作用。除上述机理研究外,多种金属硫化物材料(如KZTS、KMS-1等)在高盐度条件下仍对 Sr^{2+} 和 Cs^+ 表现出优异的吸附性能,其吸附分配系数 K_d 通常高于 10^4 mL/g,并显示出良好的离子选择性^[32,35]。因此,金属硫化物材料被认为是一类极具潜力的高效吸附剂,可用于放射性废水的深度处理,尤其适用于 Sr^{2+} 和 Cs^+ 的去除。

本文介绍了金属硫化物的结构与性质,总结了其合成方法,分析了其吸附去除Sr和Cs的研究进展,提出了金属硫化物材料面临的应用挑战,为金属硫化物及其复合材料的合成和在放射性废水处理中的应用研究提供参考。

1 金属硫化物的结构与性质

金属硫化物是金属或半金属阳离子与硫负离子结合形成 M_nS_n 形式的层状复合化合物(MSs),可分为二元(Ag_2S 、 CuS 、 ZnS 、 SnS 等)、三元($ZnIn_2S_4$ 、 $CuInS_2$ 等)和多元铜锌锡硫等,其化学计量组成通式为 MS 、 M_2S 、 M_3S_4 和 MS_2 等^[46]。研究表明, MSs呈现为无杂质的黄色或带有焦黄色调的粉

末,大多具有不均匀的堆叠片层或多面体晶体结构,元素之间混合排列,结构疏松。也存在少部分层状均匀纳米片形貌的材料,如Zhang等^[35,45,47]报道的KZTS-NS,通常片状晶体或纳米片比多面体晶体具有更大的比表面积。一般而言,层状结构增大了材料与废水的接触面积,使得有更多的吸附位点可以发生离子交换,因此人们倾向于探索比表面积更大的材料^[35,39,45,47]。

合成MSs的化学元素通常为主族金属元素。其中硫元素为配体,是一种比较廉价的元素,一般可由硫化铵、硫醇(十二硫醇(DDT))或有机硫化物(硫脲和硫代乙酰胺)中获取,通常用作反应物或作为矿化剂来提高MSs的溶解度。硫用量是影响MSs吸附效果的一个重要参数^[48]。Jiang等^[49]在不同硫用量下,考察了新型吸附剂 $K_{1.93}Ti_{0.22}Sn_3S_{6.43}$ (KTSS)吸附 Cs^+ 的吸附能力,发现吸附容量会随着硫用量的增加而先增大后减小。他们认为:硫会改变材料的性质,并使KTSS吸附能力增加;而过量的硫增加了水环境的黏度,导致吸附剂的孔隙被堵塞,从而影响置换能力。因此,合理利用硫的原料配比是相当重要的。MSs结构也会影响吸附性质和能力,不同轨道之间电子与硫化物的杂化使阴离子阵列中三角形、四或八面体构型中阳离子较为稳定,也是金属-金属(M-M)和硫-硫(S-S)化学键形成的条件。并且,层状MSs没有官能团,不受强酸或强碱影响。另外,由于MSs的离子、电子组态以原子排列的方式堆积组合,使其具有许多优点,如活性交换位点明显、光敏性高、比容量大、氧化还原电位低、熔点低和寿命长等,使MSs成为一种具有良好发展前景的吸附剂材料^[50-51]。

吸附剂本身的性质与水环境性质是密切相关的。在吸附过程中通常会发生溶解、聚集以及其他多种复杂物理或化学行为,如沸石及矿物质材料在处理废水(特别是放射性废水)时,往往面临稳定性不足的问题。在高辐射场与复杂水化学条件下,其结构易发生溶蚀或坍塌,导致吸附容量衰减、选择性降低,并可能引发吸附的放射性核素再释放,造成二次污染风险。MSs具有良好的热稳定性和化学稳定性,这一点在诸多研究中已经得到证实。Zhang等^[35]研究了KZTS在空气和水环境中的化学稳定性,原始KZTS与 $K_6Zn_4Sn_5S_{17}$ 的晶体结构相似。此外,研究表明该材料在600℃

下仅损失 3.7%, 证明其具有优异的热稳定性。通常废水的 pH 不同也会影响材料的性质。根据研究结果, KZTS 在宽 pH(3~11) 范围内不仅实现了高吸附效果, 而且还保持结构稳定。KZTS 还可以充当质子受体或供体来中和溶液, 也说明其具有化学稳定性。2020 年报道的 NaZTS 比 KZTS 吸附性能更优异, 分析表明该材料在 585 °C 下仅损失 2.4%, 表现出极好的热稳定性^[35]。此外, 还研究了 NaZTS 在宽 pH(3~12) 范围内溶液的吸附效果, 发现该材料基本保持稳定。除非在极端条件下(如 pH=2 时), 吸附过程受到抑制(强酸环境会破坏 NaZTS 的结构)。总之, 多数 MSs 材料在高温和宽 pH 水溶液中均可保持良好的稳定状态^[35,47]。

近年来, MSs 作为催化剂/光催化剂材料在电催化产氢、光电化学(PEC)分解水、环境修复、电池和传感器等方面受到了广泛的关注^[52]。除此之外, MSs 也广泛应用于其他领域, 包括电池、电容器、吸附、电化学和医学, 无疑说明 MSs 已是一种非常有前途的材料^[53-54]。在本综述中, 主要讨论其对 Sr²⁺和 Cs⁺的吸附。为了比较, 本文也调研了其他无机离子吸附剂对 Sr²⁺和 Cs⁺的吸附性能, 结果列入表 1 和表 2。由表 1、2 可得, 这些无机离子吸附剂的平衡时间为 3~300 min, 对放射性 Sr²⁺和 Cs⁺具有较好的吸附效果。此外, 发现不同的吸附剂 $K_d > 10^2$, 由此可见这些材料对放射性 Sr²⁺和 Cs⁺的亲合力也较强。

表 1 不同吸附剂对 Sr²⁺的吸附性能Table 1 Adsorption performance of Sr²⁺ by various adsorbents

离子吸附剂	时间/ min	$\rho_0(\text{Sr}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	吸附容量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	吸附率/ %	$K_d/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	pH	温度/ °C	竞争离子	文献
4-氨基偶氮苯-4'-磺酸钠(SPAC)	120	100	58.21	70.65					[2]
Fe ₃ O ₄ @WO ₃	90	100	44.18	90.00		4.5	20	K ⁺ , Ca ²⁺	[55]
NSC@MS-4A	40	1000	44.87	95.00	9×10 ⁶	7.0	25	K ⁺ , Ca ²⁺	[56]
水合结晶硅钛酸盐(CST)	1.5	100	276.00	90.00					[57]
SA-PA-H	30	100	151.70	99.20	1.97×10 ² 1.14×10 ³	4.0~10.0	25~40	Ca ²⁺	[58]
[Me ₂ NH ₂][Ln(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O)]·3H ₂ O (3D微孔稀土草酸盐(Ln-ox); Ln=Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Tm, Yb)	3	50	92.17	99.60	2.61×10 ⁵	4.0~9.9		Mg ²⁺ , Ca ²⁺	[59]
TiINTs	30	10	97.00	95.00	≥10 ³	4.0~10.0		Ca ²⁺	[60]

表 2 不同吸附剂对 Cs⁺的吸附性能Table 2 Adsorption performance of Cs⁺ by various adsorbents

离子吸附剂	时间/ min	$\rho_0(\text{Cs}^{+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	吸附容量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	吸附率/ %	$K_d/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	pH	温度/°C	竞争离子	文献
Fe ₃ O ₄ -O-CMK-3	5	100.00	205.00	95.00		5.0~11.0		Sr ²⁺ , Li ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺	[7]
Fe ₃ O ₄ @WO ₃	180	100.00	53.16	90.00		4.5	20	K ⁺ , Ca ²⁺	[55]
NSC@MS-4A	40	10.00	44.35	92.00	1.6×10 ⁶	7.0	25	K ⁺ , Ca ²⁺	[56]
hf-TiFC	5	68.70	454.54	99.10	≥10 ⁵	1.0~11.0		Na ⁺ , K ⁺	[61]
PB@PAAm	30	10.00	378.00	90.00	3.6×10 ³	3.0~9.0		Na ⁺ , K ⁺	[62]
PSF-Na ₂ Ni _{0.05} Sn _{2.95} S ₇	30	100.00	436.72	96.50	625~13 123	2.0~12.0	26	K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺	[63]
NiFC-PAN	300	100.00	162.78		7.2×10 ⁴		60		[64]
Zein@SA/KBS	30	25.00	343.52	96.71	30 128	7.0	25	Mg ²⁺ , Ca ²⁺	[65]
KOH-AC	60	100.00	62.70	80.00				Na ⁺ , Ca ²⁺	[66]
PB-SCB	120	300.00	56.70	92.86		3.0~10.0	60	K ⁺ , Na ⁺ , Li ⁺	[67]

2 合成方法

在材料合成领域, 一般利用自上而下和自下

而上的方法制备各种精确尺寸和形状的高质量单、双和多层 MSs 纳米材料^[68-69]。不同的合成工艺影响 MSs 基纳米结构的性质、形状、尺寸以及

纯度^[70]。自上而下法是指将材料的原本尺寸减小到纳米尺寸,合成方法包括球磨法和静电纺丝法;自下而上法则是从较小的原子和分子角度出发,使其形成大的纳米尺寸,其合成方法包括水热/溶剂热法和微波辅助加热法^[48,71-73]。这两种合成方法都比较简单,原料也比较容易获得,缺点是耗时很长,因此能耗较高。除以上合成方法外,还有离子热法、声化学法、溶胶-凝胶法等均可用于制备 MSs 基吸附剂^[74-76]。

2.1 自上而下法

(1) 球磨法

球磨法是自上而下法最简单高效的机械过程,该法示于图 1(a)^[71]。这是一种绿色环保的改性方法,不涉及化学反应,其原理是利用球磨机

转动或者振动将材料进行研磨。在该过程中,晶粒尺寸被细化,部分化学键粉碎,粉体活性增强,可以发生低温化学反应,诱导新化学键的形成,把金属或者合金粉末粉碎为纳米级微粒,合成大比表面积多孔材料^[71,77-78]。例如,金属硫化物硫化锡钾(KTS-3)是一种具有优势的材料,该材料的阴离子层结构示于图 1(b)。研究人员通过球磨法将 KTS-3 粉碎成亚微米尺度,然后均匀地固定在不溶于水的聚丙烯腈(PAN)载体上,成功制备 KTS-3@PAN 纳米纤维复合材料。这种复合方式充分发挥了 KTS-3 的优点,并提高了复合吸附剂的性能^[44,79-81]。虽然球磨法具有所需设备和合成工艺简单的优点,但该法受物料与研磨球体质量比、分散剂、搅拌速率与时间等因素的影响^[82]。

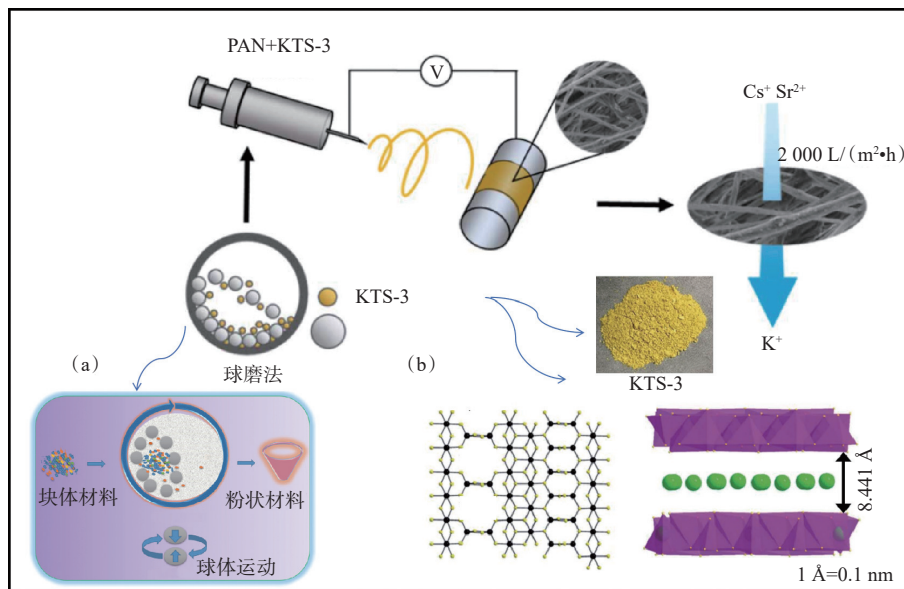


图 1 制备 KTS-3@PAN 纳米纤维复合材料示意图^[44];球磨技术示意图(a)^[71];KTS-3 阴离子层结构图、层堆积图(b)^[80]

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of KTS-3@PAN nanofiber composite^[44]; schematic diagram of the ball milling technique(a)^[71]; structural diagram of the KTS-3 anionic layer, layer stacking diagram(b)^[80]

(2) 静电纺丝法

近年来,凭借操作简单、工艺可控及可纺物质多等优点,静电纺丝法已发展成为一种制备 MSs 的通用方法。纳米纤维可有效地支撑小颗粒的吸附剂,还可用作聚合物支架。与颗粒材料相比,纤维能与水充分接触,从而避免了由于水分不易渗入而导致的堵塞^[83]。静电纺丝装置主要由三部分构成:高压电源、带有金属针的注射器和收集器。给喷头和收集器间加压,静电力克服液滴表面张力,使聚合物中溶液蒸发,形成固体纳

米纤维^[84-85]。但这种方法制备的材料直径和形貌受多方面影响:(1)工作参数影响纳米纤维直径,如材料的直径随流速的增加而增大,随电压的增加而减小^[86];(2)环境参数影响材料结构,如湿度过高会使水在材料表面凝结,纳米材料成为黏性状^[87];(3)后续处理工艺影响材料性质,如加热温度也会影响材料的韧性或者形貌与结构^[88]。

静电纺丝技术通常可制备碳纤维基材料,也可以与金属物质复合。例如, Sung 等^[89]利用静电纺丝耦合炭化及硫化,制备了 ZnS/SCNF-T3。该

材料循环 500 次后,仍具有高比容量和良好的长期循环稳定性,由此可见静电纺丝法制备的 ZnS/SCNF-T3 具有良好的循环性能。

2.2 自下而上法

(1) 水热/溶剂热法

水热/溶剂热法是一种在高温、高压的条件下制备材料的方法。根据溶剂的不同,可分为水热法和溶剂热法。将原料溶于水或其他溶剂,放置在高压反应釜里,在一定温度和时间下进行热液反应,再经过后续处理,可得到产品。反应获得的吸附剂颗粒直径非常小,通常是微米级,甚至更小的纳米级^[69,90-91]。该方法已经广泛用于制备 MSs 纳米颗粒和复合材料。该法具有节能、环境友好、产率高、产物纯净的优点,但要考虑的是加热过程中的温度不均匀导致产物颗粒不均匀现象^[71,89,92]。

水热/溶剂热法可通过调节反应温度、时间、pH 等参数,实现对材料形貌和结构的有效控制。例如,改变温度和时间可得到不同尺寸和性质的 MSs 粉末,也可通过配位剂调节反应的动力学^[93-95]。该法合成 MSs 材料具有良好的研究基础。本文重点提及的几种金属硫化物材料均由水热/溶剂热法制备。几种典型 MSs 合成参数和条件列入表 3,这些材料反应条件相似。将不同的原料和去离子水置于 100 mL 高压反应釜中,于 200 °C 下反应 24~96 h,经不同尺寸筛网过滤可得到不同性质或吸附能力的 MSs 材料。

(2) 微波辅助加热法

微波辅助加热法作为一种可行的绿色路线,是生产 MSs 材料的传统加热技术。其具备加热均匀和升温速率快等优点。即通过微波辐射,使

材料从其中心到其表面形成温度梯度,样品受热均匀,在较短的时间内制备出形态均匀、相纯度较高的材料。微波由电场与磁场两部分组成,辐射频率范围为 0.3~300 Hz,波长为 1 mm~1 m。根据行业的应用现状可知:常规微波加热的频率是 2.45 GHz,将产生的微波能量传递给单模或多模谐振器^[99-102]。这两种谐振腔具有同样的能量。但在源腔内是完全不同的,能量向四周传播,使整块材料受到了微波的加热。因此,在较厚的物质中,具有更高的均匀度^[95]。

利用微波辅助加热法合成纳米结构 MSs 的过程中,各种参数相互影响,如微波大小、颗粒尺寸分布、起始反应物(金属、硫离子源)等。特别是,反应速率、化学试剂以及反应条件对不同金属硫化物形貌的形成有重要影响^[48,99,103-104]。例如,在合成典型的 CuS 纳米球、Sb₂S₃ 纳米棒、Bi₂S₃ 纳米片、Bi₂S₃ 海胆状过程中,为了获得均匀的形貌结构,成核和生长必须分阶段进行^[105-107]。微波辐射可以加速成核过程,使粒子发生聚集,从而调节最终纳米结构的尺寸、形状和晶体结构^[68,104]。与水热/溶剂热法相比,微波辅助加热法在产物均匀方面,更具优势^[108]。此外,因升温速率通常与合成材料的介电常数成正比,此法更适合合成介电常数高的材料^[95]。微波辅助加热某些硫化物(如 SnS、CuS、ZnS),具有结晶快、耗量少、环保的优点。该方法不需要额外使用配位剂调节粒子的形状和大小,选择恰当的溶剂和反应物质即可获得高纯度的材料^[95,107,109]。

2.3 合成方法优缺点比较

金属硫化物的合成方法在环境修复领域具有重要意义。尽管这些方法在合成方面已有所进

表 3 金属硫化物的水热法合成条件

Table 3 Synthesis conditions for metal sulfides synthesized by hydrothermal methods

金属硫化物	原料	去离子水体积/mL	合成温度/°C	时间/h	筛网	文献
KZTS	K ₂ CO ₃ 、Sr、Zn、S	2.0	200	25	100目	[35]
NaTS	Na ₂ CO ₃ 、Sn、S	2.0	200	24	50目	[39]
KTS-3	K ₂ CO ₃ 、Sn、S	2.2	220	60		[44]
KZTS-NS	K ₂ CO ₃ 、Sn、Zn、S	30.0	200	96		[45]
NaZTS	Na ₂ CO ₃ 、Zn、Sn、S	2.0	200	96	φ=150 μm	[47]
NMTS	Na ₂ CO ₃ 、MgCl ₂ ·6H ₂ O、SnCl ₂	2.0	200	24	50目	[96]
NaTS-2	Na ₂ CO ₃ 、S、SnCl ₂	2.0	200	24	50目	[97]
KATS-2	K ₂ CO ₃ 、Sb ₂ O ₃ 、Sn、S	1.8	200	24		[98]

展,但仍面临许多挑战。然而,不同的合成方法各有优缺点,影响着最终产品的质量、形态和性能。表4是几种主要金属硫化物合成方法的优缺点比较。

3 吸附性能分析

3.1 初始浓度与投加量对吸附的影响

研究人员考察了 Sr^{2+} 初始质量浓度($\rho_0(\text{Sr}^{2+})$)和KZTS吸附剂用量对吸附 Sr^{2+} 的影响(图2(a)、(b)),结果表明:吸附效率受 $\rho_0(\text{Sr}^{2+})$ 的影响显著,随着 Sr^{2+} 初始浓度的增加,KZTS对 Sr^{2+} 的吸附效率降低,这可能是因为 Sr^{2+} 过多而吸附位点不足导致的^[35];在其他条件不变的情况下,随着KZTS投加量逐渐增加,吸附效率增加并维持稳定,这也许是吸附剂量大而溶液中 Sr^{2+} 被全部吸附而造成的。

Zhang^[35]和Guo^[97]等分别制备了新型稳定的金属硫化物NaTS和NaTS-2,他们研究了 Sr^{2+} 初始浓度对吸附容量的影响(图2(c)、(e))。当 Sr^{2+} 初始浓度不高时,随着 Sr^{2+} 初始浓度升高,材料的吸附效率增大,在之后的高 Sr^{2+} 浓度溶液里保持较高的吸附效果;而随着 Sr^{2+} 初始浓度增加,其吸附亲和力却逐渐下降。值得注意的是,即使在 Sr^{2+} 初始浓度非常小的水溶液中,这两种材料的 K_d 值都很高,说明其对 Sr^{2+} 具有极强的亲和力。吸附剂投加量对吸附效率(R)的影响如图2(d)、(f)、(g)所示,随着NaTS和NaTS-2的投加量增大,吸附剂对 Sr^{2+} 的吸附效率增大,最后保持稳定。这种变化趋势可能是由于水溶液中 Sr^{2+} 的量不足或吸附材料的活性位点过剩造成。总的来说,可以证明NaTS和NaTS-2对 Sr^{2+} 具有很强的亲和力^[39,97]。

在工业应用中,吸附剂用量是一个至关重要的影响因素,适宜的用量可以实现最佳的过程性

能和较低的成本。MSs吸附反应中的初始浓度和投加量的相关数据列入表5。由表5可知:在反应过程中,当 Sr^{2+} 初始质量浓度($\rho_0(\text{Sr}^{2+})$)为5 mg/L,且吸附剂投加量为0.5~1.0 g/L时,MSs可达到最大吸附容量。因此,准确控制这两个变量,可达到预期的效果。

3.2 pH对吸附的影响

pH是影响吸附效果的重要因素之一。它反映了水中的 H^+ 浓度大小,影响MSs吸附剂的表面电荷和溶质的带电性质。因此,考察pH对吸附过程的影响至关重要。

Eom等^[44]制备了KTS@PAN材料,并考察了在极端pH条件下,该吸附材料对溶液中 Cs^+ 和 Sr^{2+} 去除效果(图3(a—b))。研究发现:在pH为2或12时,去除效果很差。 H^+ 浓度很高时会导致离子交换位点被占据,而 OH^- 浓度高时导致吸附剂分解,吸附位点减少,说明极端的水环境抑制了该吸附剂的作用。在极端条件下,吸附性能良好的材料并不常见(图3(c))。Manos等^[32]研究的KMS-1吸附性能较好,这是在硫化锡片层中掺杂第三种金属Mn形成的固溶体材料,其结构层示于图3(d)。结果发现在溶液为极酸性时,该材料呈现出显著的 Cs^+ 交换能力并达到最大交换容量,虽然碱性条件下吸附效果略下降,但仍然有较高的吸附容量。KMS-1在强酸/碱性条件下具有优越的去除能力,归因于其包含的软硫化物对 Cs^+ 具有强亲和力。此外,由于K⁺填充在阴离子层间,键合更松散,更容易发生交换作用,在强酸/碱条件下交换产物均保持层状结构和高结晶性^[32,68]。

Li等^[120]制备了一种新材料FJSM-SnS/PAN用于 Cs^+ 和 Sr^{2+} 的吸附。FJSM-SnS/PAN在不同pH下对核素的吸附分配系数示于图3(e)—(f),他们发

表4 金属硫化物合成方法优缺点比较

Table 4 Comparative of advantages and disadvantages of methods for synthesis of metal sulfides

制备方法	优点	缺点	文献
球磨法	晶粒尺寸小(<10 μm);可在干燥或湿润环境处理	过程耗能,成本增加;机器磨损可能导致材料污染	[110-111]
静电纺丝法	比表面积高和孔隙率可调;操作简单,反应时间较短	合成过程可能出现生物相容性差的问题;易受环境因素,如湿度和温度的影响	[112-113]
水热/溶剂热法	反应物热稳定性高,可减少对热敏材料的损害;环境影响较小;易获得多种形态和尺寸的产品	设备投资和运营成本较高;反应时间较长;后处理过程繁琐,成本高和时间长	[114-116]
微波辅助加热法	可控均匀加热;提高反应效率;减少能量损失,降低总体能耗,加快反应速率	物质成分和形状可能导致加热不均匀;规模化生产存在问题;存在安全隐患	[117-119]

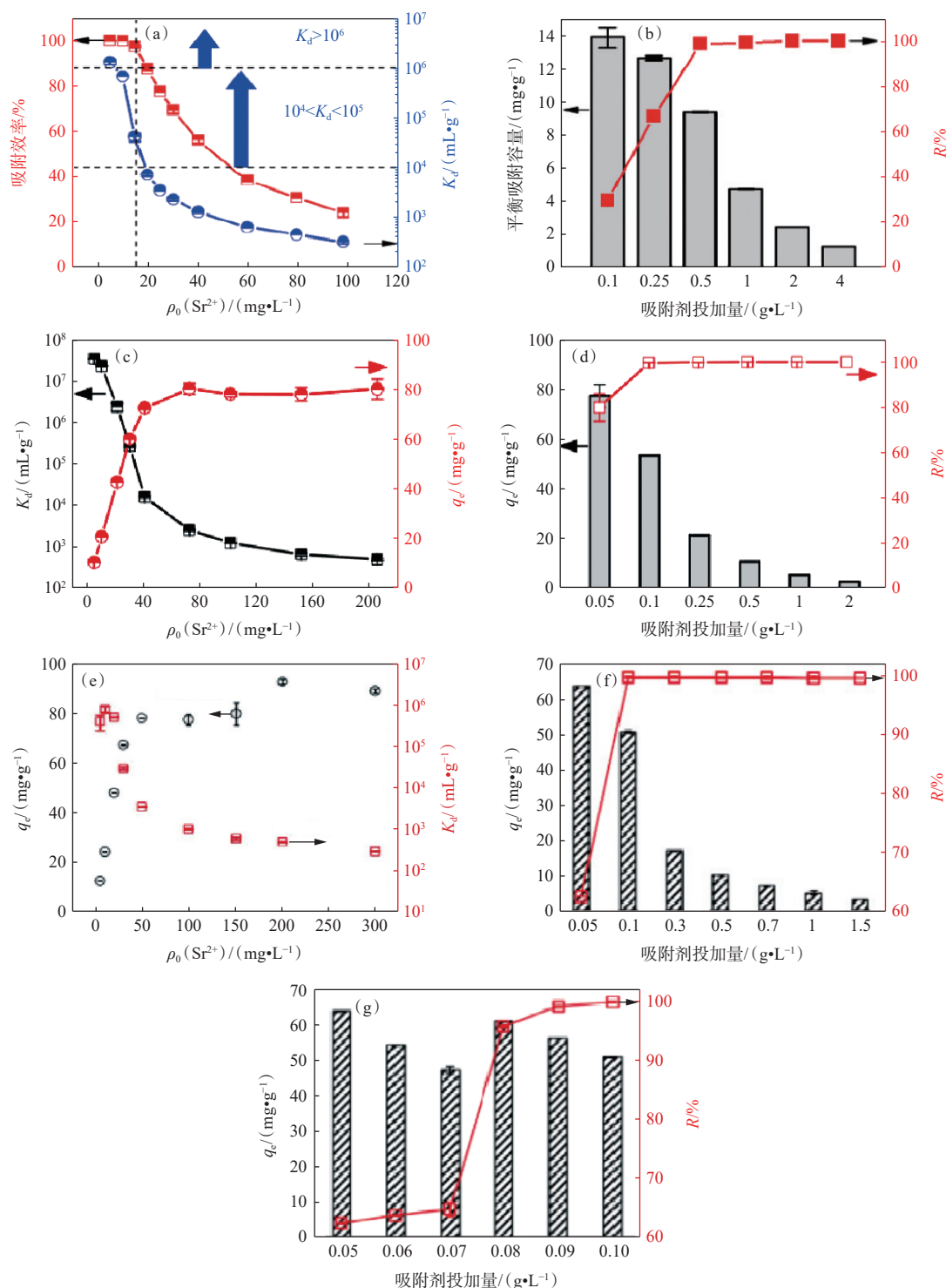


图2 Sr²⁺不同初始浓度对KZTS吸附效率的影响(a); KZTS吸附剂投加量对Sr²⁺平衡吸附容量和吸附效率的影响(b)^[35]; Sr²⁺不同初始浓度对NaTS吸附的影响(c); NaTS用量对Sr²⁺平衡吸附容量和吸附效率的影响(d)^[39]; Sr²⁺不同初始浓度对NaTS-2吸附的影响(e); NaTS-2投加量对Sr²⁺的影响(f—g)^[97]

Fig. 2 Effects of different factors on adsorption of Sr²⁺: initial concentrations of Sr²⁺ by KZTS adsorbent(a); dosages of KZTS adsorbent(b);^[35] initial concentrations of Sr²⁺ by NaTS(c); NaTS dosages(d)^[39]; initial concentrations of Sr²⁺ by NaTS-2(e); NaTS-2 dosages(f-g)^[97]

现 FJSM-SnS/PAN 对 Cs⁺和 Sr²⁺的去除率 R' 值在宽 pH 范围内保持良好效果。后者在同样范围内具

有优异的耐酸碱性能,值得注意的是,利用颗粒状 FJSM-SnS/PAN 复合材料制成的离子交换柱在进

表 5 典型金属硫化物吸附剂的 Sr²⁺初始浓度和最佳投加量

Table 5 Initial concentrations of Sr²⁺ and optimum dosages of typical metal sulfides in adsorption

金属硫化物	$\rho_0(\text{Sr}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	吸附剂投加量/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	文献
KZTS	5	1.0	19.30	[35]
NaTS	5	0.5	80.00	[39]
KZTS-NS	5	1.0	55.70	[45]
NaZTS	5~100	1.0	40.40	[47]
NMTS	20	0.5	52.60	[96]
NaTS-2	0~50	0.1	88.90	[97]

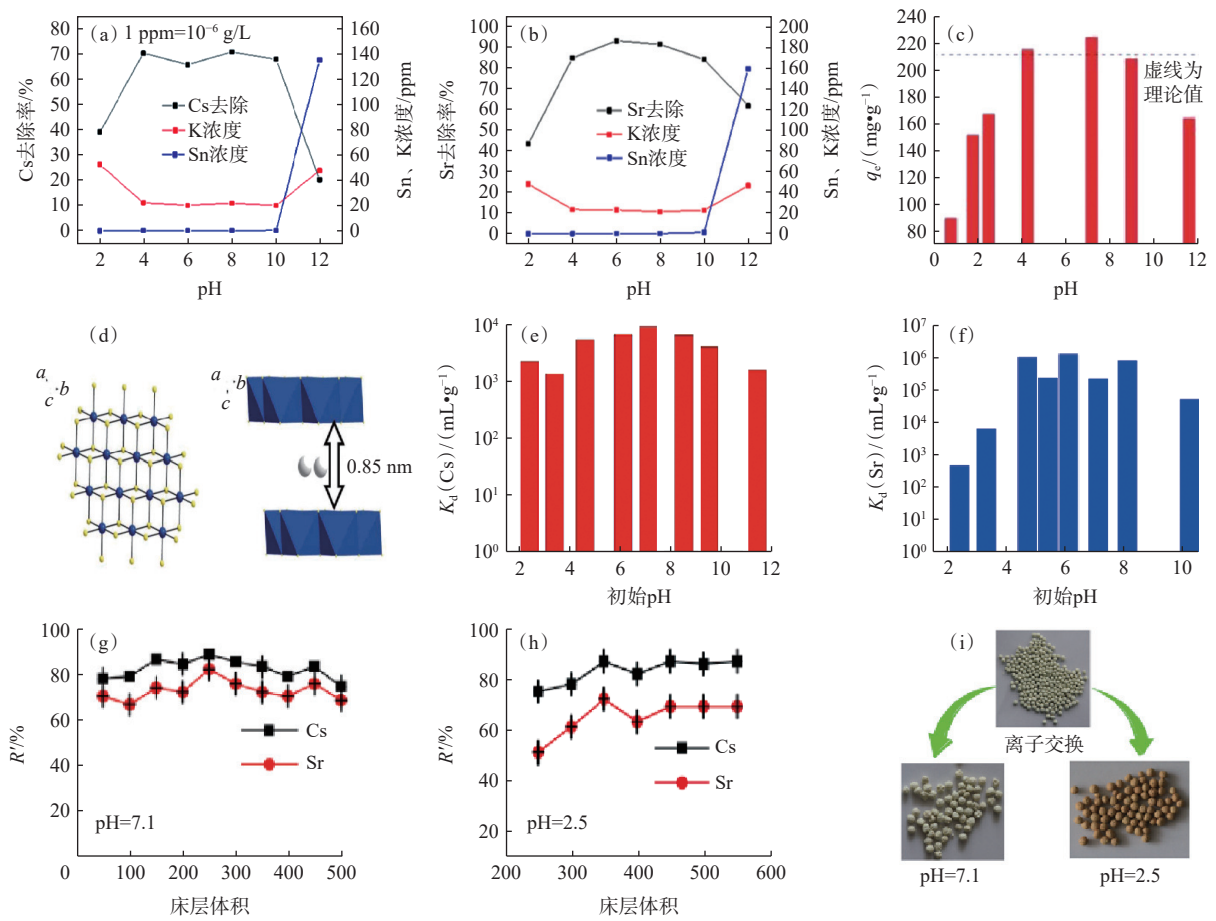


图 3 KTS@PAN 对 Cs⁺(a) 和 Sr²⁺(b) 的吸附效果^[44]; KMS-1 在不同 pH 下对 Cs⁺ 的吸附效果 (c)^[32]; KMS-1 阴离子层结构图和层堆积图 (d)^[32-33]; FJSM-SnS/PAN 在不同初始 pH 值下对 Cs⁺ 和 Sr²⁺ 的 K_d 值 (e-f); pH=7.1 和 pH=2.5 时 Cs⁺ 和 Sr²⁺ 的去除率随床层体积的变化曲线 (g-h); pH=7.1 或 pH=2.5 下离子交换柱实验前后的颗粒状 FJSM-SnS/PAN 复合材料样品 (i)^[122]

Fig. 3 Adsorption of Sr²⁺(a) and Cs⁺(b) by KTS@PAN^[44]; adsorption of Cs⁺ by KMS-1 at different pH(c)^[32]; structural diagrams of the anionic layer and layer stacking diagrams of KMS-1(d)^[32-33]; K_d values of Cs⁺ and Sr²⁺ by FJSM-SnS/PAN at different initial pH (e-f); removal ratios of Cs⁺ and Sr²⁺ as function of bed volum at pH=7.1 and pH=2.5(g-h); granular FJSM-SnS/PAN composite samples before and after ion-exchange column experiments at pH=7.1 or pH=2.5(i)^[122]

行实验时, 通过对比 pH 中性和酸性的溶液环境中去除率随床层体积的变化曲线 (图 3 (g) — (h)), 发现即使在酸性环境中有 H⁺ 的干扰, FJSM-SnS/PAN 对 Cs⁺ 和 Sr²⁺ 的去除率均呈现出较好的效

果。而且, 实验前后的颗粒状 FJSM-SnS/PAN 复合材料样品颜色发生显著变化 (图 3 (i))^[120-122]。

3.3 竞争离子对吸附的影响

放射性废水中, 常见的竞争离子包括 Ca²⁺、

Mg²⁺、Na⁺和K⁺等。在吸附进程中,它们会竞争吸附位点,干扰吸附效果。因此,研究竞争离子对吸附的影响具有重要的意义。

Yang等^[98]研究了KATS-2吸附实验中选择性识别Cs⁺的效应,选择水中常见的四种金属阳离子作为竞争阳离子,使其浓度从0.0001~1 mol/L不等。如图4(a)所示,当浓度为0.0001 mol/L时,吸附剂对离子的亲和力较高,阳离子对Cs⁺的吸附没有影响。在0.001 mol/L浓度下,二价离子(如Mg²⁺和Ca²⁺)对K_d的影响大于一价离子,这可能是静电作用影响。因为二价离子溶液的离子强度大于一价离子溶液,导致双电层厚度变薄,所以二价离子在KATS-2负极表面与阳离子之间的静电引力更大^[123]。然而,当竞争阳离子浓度从0.01 mol/L增至1 mol/L时,双电层的压缩是饱和的,一价离子的K_d下降更明显,因为离子半径效应超过了电荷效应,K⁺表现出主导作用,使吸附能力下降。对比其他MSs(NaTS、NMTS、KZTS)吸附过程中竞争离子的影响(图4(b)–(d)),发

现这种影响程度都较为相似,即Ca²⁺和Mg²⁺对Sr²⁺和Cs⁺的吸附具有较强的竞争作用,而Na⁺和K⁺对吸附的影响较小^[35,39,96]。发生该现象的原因是几种离子在元素周期表中为近邻,K⁺的水合半径(3.31 Å, 1 Å=0.1 nm)与Cs⁺(3.29 Å)比其他阳离子(如Na⁺(3.58 Å), Ca²⁺(4.12 Å)和Mg²⁺(4.28 Å))更相似,而且高浓度阳离子对Cs⁺吸附的影响顺序为K⁺>Na⁺>Ca²⁺>Mg²⁺^[124-127]。在实际水环境中,还存在着许多其他竞争离子以及悬浮物等,这无疑为实现水体的净化增添了挑战。因此,制备具有高选择性的MSs材料以去除水中放射性物质具有重要的研究意义。

3.4 吸附动力学和等温线

为了解MSs材料对放射性核素的吸附作用,吸附动力学和等温线的探讨有助于研究其吸附过程和反应机理。动力学模型主要包括准一级动力学和准二级动力学,这可用于探究吸附材料对目标离子的去除速率,是评价吸附特性的重要指标^[93,128]。Langmuir模型和Freundlich模型是适用

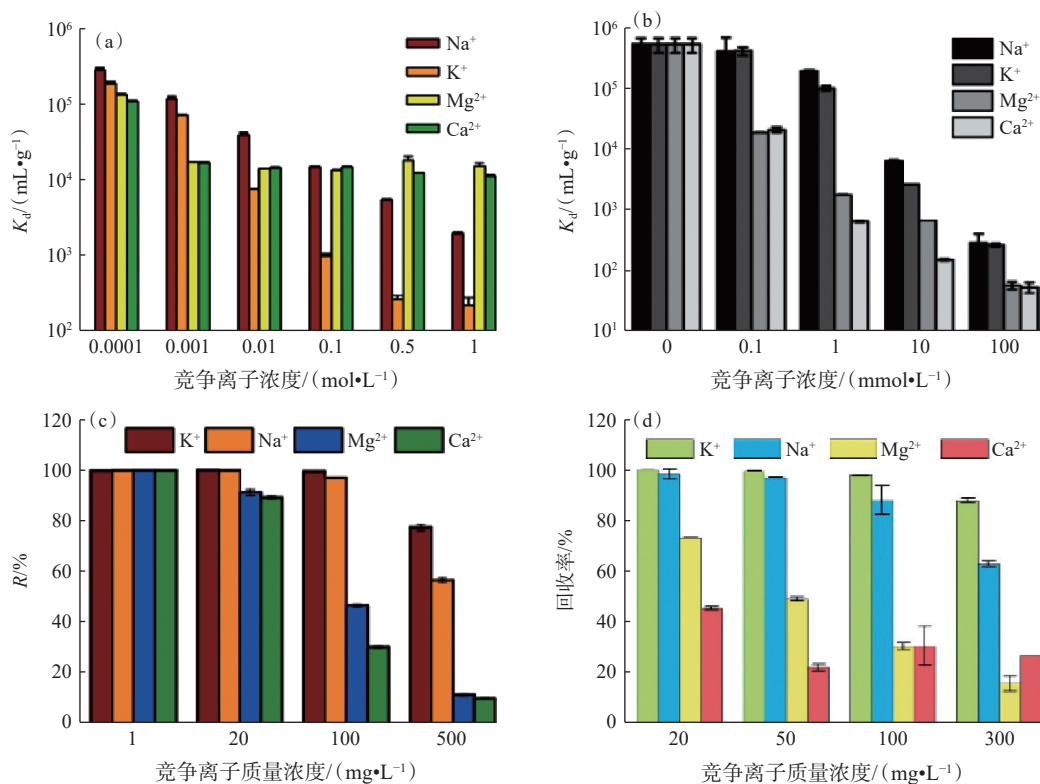


图4 KATS-2在四种竞争离子的不同摩尔浓度下的吸附分配系数 K_d (a)^[98];竞争离子对KZTS吸附Sr²⁺的影响(b)^[35];竞争离子对NaTS吸附Sr²⁺的影响(c)^[39];竞争离子对NMTS吸附Sr²⁺的影响(d)^[96]

Fig. 4 Partition coefficient K_d of KATS-2 at different molar concentrations of the four competing ions(a)^[98]; effect of competing ions on the adsorption of Sr²⁺ by KZTS(b)^[35]; effect of competing ions on the adsorption of Sr²⁺ by NaTS(c)^[39]; effect of competing ions on the adsorption of Sr²⁺ by NMTS(d)^[96]

范围最广的、能够宏观表征材料的吸附特性^[94,129]。

为了进一步了解吸附过程并确定吸附的推动力,判断温度在吸附过程中的作用,通过标准 Gibbs 自由能变 (ΔG^\ominus , J/mol) 可以判断反应是否为自发性反应,通过标准焓变 (ΔH^\ominus , J/mol) 可以判断反应为吸热过程或是放热过程,当 $\Delta H^\ominus < 0$ 时,属于放热反应^[63]。 ΔS^\ominus (J/mol) 代表标准状态下的熵变。

研究可得, NAZTS、KZTS、NaTS、KZTS-NS、NMTS、NaTS-2 等 MSs 吸附剂均具有快的动力学速率,数据符合准二级动力学模型,该模型遵循化学键变化控制吸附的假设,说明 Sr^{2+} 在该类吸附剂上的吸附机理涉及化学吸附。采用两种等温线模型对几种吸附剂的实验数据进行拟合发现相关系数 r^2 均很高,但对核素的吸附行为

更符合 Langmuir 模型,这意味着金属硫化物吸附剂表面位点吸附均匀,并且吸附为单分子层吸附^[39,45,47,96-97,130]。此外,通过以上数据计算吸附剂吸附 Sr^{2+} 的热力学参数列入表 6。由表 6 可知: $\Delta G^\ominus < 0$ 表明吸附剂对 Sr^{2+} 的吸附是自发的,而且温度越高,自发的趋势越大,因此 Sr^{2+} 更容易被吸附; $\Delta H^\ominus > 0$ 表明反应为吸热反应,体系温度的升高有利于反应的进行; $\Delta S^\ominus > 0$ 表明该反应为熵增反应,材料吸附 Sr^{2+} 后体系无序度增加。综上所述, Sr^{2+} 在 MSs 材料上的吸附是一个自发、吸热、熵增的过程。以上结果表明:MSs 吸附剂对放射性核素吸附的优点,相比于其他吸附剂具有更好的效果,说明该材料在这一领域具有很好的应用前景。

表 6 典型金属硫化物吸附 $\text{Sr}^{2+}/\text{Cs}^+$ 热力学数据(朗格缪尔等温模型)

Table 6 Thermodynamics data of $\text{Sr}^{2+}/\text{Cs}^+$ adsorption by typical metal sulfides(Langmuir model)

污染物种类	金属硫化物	r^2	热力学参数					文献	
			$\Delta G^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$			$\Delta H^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
Sr^{2+}	KZTS	>0.970	-10.26 (283 K)	-14.18 (298 K)	-15.15 (303 K)	5.26	65.22	[35]	
	NaTS	>0.997	-16.70 (283 K)	-17.70 (298 K)	-18.60 (313 K)	0.90	62.30	[39]	
	KZTS-NS	>0.982	-48.40 (298 K)	-49.70 (308 K)	-50.80 (318 K)	-11.70	99.90	[45]	
	NaZTS	>0.936	-15.40 (298 K)	-16.30 (308 K)	-17.40 (318 K)	14.90	101.00	[47]	
	NMTS	>0.999	-14.09 (288 K)	-15.00 (298 K)	-16.02 (308 K)	13.71	96.44	[96]	
	NaTS-2	>0.993	-13.22 (288 K)	-13.91 (298 K)	-14.47 (308 K)	4.69	62.27	[97]	
Cs^+	PSF- $\text{Na}_{2.1}\text{Ni}_{0.05}\text{Sn}_{2.95}\text{S}_7$	>0.998	-33.60 (298.15 K)	-34.03 (308.15 K)	-34.45 (318.15 K)	-34.87 (328.15 K)	-20.97	42.37	[63]
	KMS-1	>0.994						[32]	
	KTSS	>0.982	-22.83 (293.15 K)	-23.80 (303.15 K)	-24.76 (313.15 K)	-25.73 (323.15 K)	5.49	96.61	[49]
	KBS	>0.974	-26.97 (293.15 K)	-27.89 (303.15 K)	-28.81 (313.15 K)	-29.73 (323.15 K)	6.94	92.03	[65]
	KATS-2	>0.965						[98]	

3.5 MSs 对 Sr^{2+} 和 Cs^+ 的吸附

(1) 对 Sr^{2+} 的吸附

为了研究 MSs 对 Sr^{2+} 的吸附能力,Zhang 等^[47]考察了典型 MSs 材料 NaZTS 与废水中 Sr^{2+} 发生反应时的表现,他们发现该吸附是一个超快过程,短时间内能去除几乎全部的 Sr^{2+} 并且达到平衡。这是因为 NaZTS 中开放的骨架和柔软的 S^{2-} 配体

使该材料能表现出较快的吸附动力学,该过程发生离子交换作用交换出 Na^+ ,说明 S^{2-} 配体具有亲和力。在不同的条件下对 Sr^{2+} 进行吸附,发现较高的温度可以促进 NaZTS 对 Sr^{2+} 的吸附,较宽的 pH 范围内 Sr^{2+} 的去除率也较高。为考察其实际效果,在矿泉水、自来水、湖水中模拟,发现去除率均较高,说明该材料在实际水体中具有良好应用

效果。文献 [96] 报道的四元金属硫化物材料 NMTS 对 Sr^{2+} 表现出超快的吸附动力学, 较高的温度和初始浓度有利于该反应的进行。此外, Sr^{2+} 容易进入 NMTS 的层间空隙与 Na^+ 和 Mg^{2+} 发生交换, 说明层状结构受颗粒内扩散或内孔隙扩散影响很小。Guo 等 [97] 制备了具有层状结构的新型金属硫化物 NaTS-2。这是在 NaTS 基础上, 通过改变锡源和其他原料配比而合成的一种成本更低材料——NaTS-2 [39]。新制备的 NaTS-2 短时间能达到吸附平衡并去除溶液中几乎全部的 Sr^{2+} , 而且在较宽的 pH 范围内亲和力很强。因此, NaTS/NaTS-2 在去除放射性核素方面具有很大的潜力。

将 MSs 吸附剂尺寸缩小到微米或纳米尺度,

可以增大与被交换离子的接触面积, 这种方式也提高了离子交换的速率。以 KZTS 和 KZTS-NS 为例, 前者呈现块状和片状的混合形貌 (图 5(a)), 而且对 Sr^{2+} 具有优异的吸附效果 (图 5(d))。而改良得到的 KZTS-NS 具有均一的形貌 (薄片) 和更小的尺寸 ($\phi=1 \mu\text{m}$) (图 5(b)), 研究发现形貌和尺寸的改变进一步提升了其对 Sr^{2+} 的吸附效果, 使其在更快时间内达到吸附平衡 (图 5(e))。另外, 为了避免 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等竞争离子的影响, 首次将 KZTS-NS 应用到二级对流吸附-絮凝装置 (CTA-F-MF) 中, 并实现对自来水中 Sr^{2+} 的高效去除 (如图 5(c)、(f)), 去污因子 (DF) 高达 1405, 为金属硫化物离子吸附剂在实际工业过程中的应用开辟了新的途径 [35,45]。

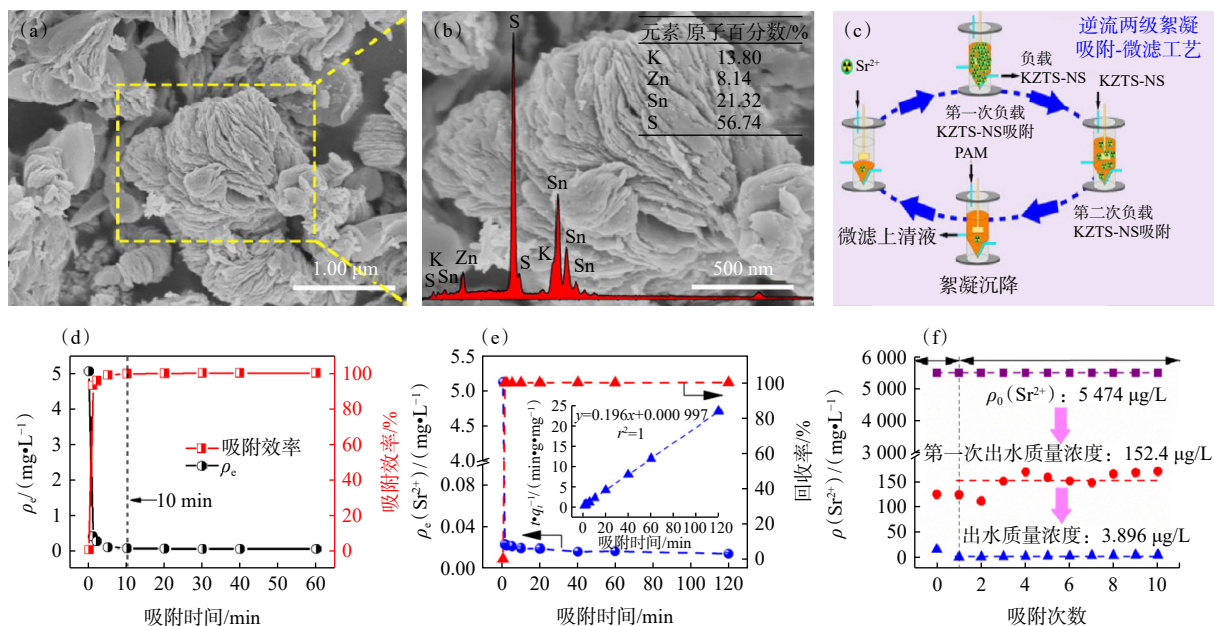


图 5 KZTS 的 SEM 电镜图(a); KZTS-NS 的 SEM 电镜图(b); CTA-F-MF 工艺的流程圖(c); KZTS 交换 Sr^{2+} 的动力学吸附曲线(d); KZTS-NS 交换 Sr^{2+} 的动力学吸附曲线(e); CTA-F-MF 工艺对 Sr^{2+} 的去除性能(f) [35,45]

Fig. 5 SEM electron micrographs of KZTS(a); SEM electron micrographs of KZTS-NS(b); flowchart of the CTA-F-MF process(c); kinetic adsorption curves of Sr^{2+} by KZTS(d); kinetic adsorption curves of Sr^{2+} by KZTS-NS(e); the removal performance of the CTA-F-MF process for the removal of Sr^{2+} ions(f) [35,45]

由此可见, MSs 在去除 Sr^{2+} 的各方面具有很多共性。几种 MSs 应用于吸附 Sr^{2+} 的数据列入表 7。由表 7 可知: MSs 材料对 Sr^{2+} 具有很快的吸附动力学 (1~90 min), 在较宽的 pH 范围 (1~13) 展示出高亲和力, 具有很强的吸附能力 (吸附容量约为 174.30 mg/g), 而且即使溶液中存在大量的竞争离子, 也可以对 Sr^{2+} 选择性吸附, 由此可见 MSs 是性能优异的吸附材料。

(2) 对 Cs^+ 的吸附

Wang 等 [132] 研究了一种具有简单离子交换性质的新材料 InSnOS, 该材料的阴离子骨架具有缺失 $\mu_4\text{-S}$ 的伪 T4 超四面体簇氧硫化物 $[\text{In}_8\text{Sn}_{12}\text{O}_{10}\text{S}_{34}]^{16-}$ 簇, 伪 T4- $[\text{In}_8\text{Sn}_{12}\text{O}_{10}\text{S}_{32}]^{12-}$ 团簇作为次级结构单元。结构中有两套独立的氧硫簇骨架相互穿插, 形成了以硫原子为基础的钳形空腔结构, 能够有效捕获 Cs^+ 。结构测定表明, 两种互穿网络形成的小孔是

表7 MSs 吸附剂对 Sr²⁺ 的吸附性能Table 7 Adsorption performance of MSs adsorbent on Sr²⁺

金属硫化物	时间/min	pH	竞争离子	ρ_0 (Sr ²⁺) / (mg·L ⁻¹)	吸附容量/(mg·g ⁻¹)	K_d /(mL·g ⁻¹)	文献
K ₂ Mg _x Sn _{3-x} S ₆ (KMS-2)		3.0~10.0	Na ⁺	6	86.89	≥10 ³	[33]
K _{1.87} ZnSn _{1.68} S _{5.30} (KZTS)	10	3.0~11.0	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Sr ²⁺	5	19.30	1.26×10 ⁶	[35]
Na ₂ Sn ₂ S ₇ (NaTS)	5	3.0~13.0	K ⁺ , Na ⁺	5	80.00	3.43×10 ⁷	[39]
KTS-3@PAN	240	4.0~10.0	K ⁺	5	32.40	≥10 ³	[44]
KZTS-NS	1	3.0~11.0	Ca ²⁺ , Mg ²⁺	5	55.70	≥10 ⁴	[45]
NaZTS	5	3.0~12.0	Ca ²⁺ , Mg ²⁺	5	40.40	(0.677~2.67)×10 ⁵	[47]
层状钒硅酸钠	5	3.0~11.0	Ca ²⁺ , Mg ²⁺	5	174.30	1.98×10 ⁵	[79]
NMTS	3	4.0~10.0	Ca ²⁺ , Mg ²⁺	5	52.60	≥10 ⁶	[96]
NaTS-2	60	3.0~11.0		5	88.90±0.81	≥(3.0±0.10)×10 ⁵	[97]
FJSM-SnS/PAN	90	2.4~11.4	Na ⁺	9.35	62.88	1.28×10 ⁶	[122]
K _{2x} Mn _x Sn _{3-x} S ₆ (x=0.5~0.95)(KMS-1)		1.0~14.0		4	77.00±2	1.48×10 ⁵	[131]

捕获 Cs⁺ 的最佳尺寸, InSnOS 较大的离子通道和独特的硫化物配体作为 Cs⁺ 的锚位器, 使得阴离子 [In₈Sn₁₂O₁₀S₃₂]¹²⁻ 框架能够在短时间内捕获大量的 Cs⁺ 并达到吸附平衡。与其他材料比较可知, 该材料是目前 Cs⁺ 吸附剂中吸附容量最高的材料。Yang 等^[98] 合成了硫化锑锡钾 (KATS-2), 将其用于水中 Cs⁺ 的去除, 发现其具有较快的离子交换动力学。因为 K⁺ 和 Cs⁺ 可以进入层状 KATS-2 进行快速扩散, 占据更多的吸附位点, 较快的时间内去除几乎全部的 Cs⁺ 并达到平衡。而且, KATS-2 在较宽的 pH 范围内活性较好, 特别是在一些极端条件下, 如 pH=12 时吸附性能仍保持较高水平。此外, 采用 Cs⁺ 饱和的可再生人工海水作为水环境来考察 KATS-2 对实际水体中 Cs⁺ 的吸附效率, 发现该材料能够选择性地忽略其他离子 (如 Na⁺ 和 Mg²⁺) 从而去除 Cs⁺。

虽然 KATS-2 在强碱性条件下具有良好的吸附性能, 但是 MSs 在强酸性条件下 (如 HLLWs) 吸附 Cs⁺ 仍然具有挑战性。Tang 等^[133] 通过强 K⁺ 导向的层状金属硫化物 KInSnS₄ (InSnS-1) 实现了从强酸溶液中快速和高选择性地捕获 Cs⁺, 这无疑是该领域的又一大进步。他们将高价态和大半径的 Sn⁴⁺ 和 In³⁺ 引入硫化物材料使其具有耐酸性和耐辐射性, 研究将 InSnS-1 置于不同浓度硝酸中浸泡, 发现即使处于高浓度酸中也能保持其 [InSnS₄]_n⁻ 结构不破坏, 仍然保持结晶和层状, 证明该材料具有良好的化学稳定性。InSnS-1 的吸附机理为溶液中 Cs⁺ 或水合质子 (H₃O⁺) 与层间

K⁺ 的离子交换, 其层间距也可以通过离子交换调节。究其根本, InSnS-1 吸附 Cs⁺ 的所有优异特性均归因于 MSs 所具有的 S²⁻ 配体与 Cs⁺ 之间极强的亲和力。

除以上所提及的材料外, 本文还总结了几种 MSs 吸附 Cs⁺ 的数据列入表 8。由表 8 可知: 对于 Cs⁺ 的去除, MSs 材料在较短的时间内 (1~240 min) 能迅速达到吸附平衡, 并且有较宽的 pH 应用范围 (0.8~12) 及良好的化学稳定性。而且, 即使溶液中有竞争离子的存在, 该类材料对 Cs⁺ 选择性吸附能力 (吸附容量约为 537.7 mg/g) 仍很强。因此, MSs 吸附剂在 Cs⁺ 的去除应用中具有很大的优势。

3.6 再生与循环利用

吸附剂的再生与循环利用性能在实际应用中具有极其重要的意义^[137]。通常, 为了评估某吸附剂的可回收性和稳定性, 先对该吸附材料进行批次吸附实验, 然后对再生后的吸附剂进行相同的新吸附-解吸实验, 由实验数据来判断吸附剂是否具有再生与循环利用的性能。在实际应用中, 再生次数可能会根据放射性废水的污染程度而增加^[24,67]。常用的再生剂有 KCl、NaNO₃、HNO₃, 其他还有 HCl, 以及硫脲等^[65,68,133,138-139]。

在 KBS 材料吸附 Cs⁺ 的实验中, 研究人员用 NaNO₃ 溶液作为洗脱液, 10 次循环后其吸附效果仍然保持较高, 可见 KBS 是一种具有前景的材料^[65]。Liu 等^[134] 制备了一种多孔纤维支撑的金属锡硫化物 PVC-[Me₂NH₂]₂Sn₃S₇, 该材料独特的链状

表 8 MSs 吸附剂对 Cs⁺ 的吸附性能Table 8 Adsorption properties of MSs adsorbents for Cs⁺

金属硫化物	时间/min	pH	竞争离子	$\rho_0(\text{Sr}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	吸附容量/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_d/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	文献
$\text{K}_{2x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{3-x}\text{S}_6(x=0.5\sim 0.95)$ (KMS-1)	5	0.8~12.0	Na^+ 、 Ca^{2+}	52	226.00±4	2×10^4	[32]
$\text{K}_{2x}\text{Mg}_x\text{Sn}_{3-x}\text{S}_6$ (KMS-2)		3.0~10.0	Na^+	6	531.70	$\geq 10^3$	[33]
KTS-3@PAN	240	4.0~10.0	K^+	10	133.70	$\geq 10^3$	[44]
$\text{K}_{2x}\text{Sn}_{4-x}\text{S}_{8-x}$ (KTS-3)	5	2.0~12.0	K^+	10	260.00±11	$\geq 10^4$	[44]
KTSS	1	3.0~12.0		50	450.12	$\geq 10^4$	[49]
KBS	2	4.0~11.0	Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}	20	425.55	30 127.66	[65]
KATS-2	5	1.0~12.0	Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}	20	358.00	1.59×10^5	[98]
FJSM-SnS/PAN	90	2.4~11.4	Na^+	9.32	296.12	9.04×10^3	[122]
(Heta) ₉ (H ₃ O) ₂ [In ₈ Sn ₁₂ O ₁₆ S ₃₂] \cdot 22H ₂ O	5	2.0~12.0		5	537.70	$> 10^4$	[132]
KInSnS ₄ (InSnS-1)	5	7.0	Na^+ 、 Sr^{2+} 、 La^{3+}	6	316.00	$\geq 10^3$	[133]
PVC-[Me ₂ NH ₂] ₂ Sn ₃ S ₇	30	2.0~12.0		100	419.01	$\geq 10^4$	[134]
[MeNH ₃] ₃ Sb ₉ S ₁₅ (FJSM-SbS)	2	3.4~11.7		1.5	143.47	5.62×10^3	[135]
[NH ₃ CH ₃] _{0.5} [NH ₂ (CH ₃) ₂] _{0.25} Ag _{1.25} SnSe ₃ (AgSnSe-1)	240	1.0~12.0	K^+	6	174.40	1.06×10^4	[136]

结构(图 6(a—b))赋予它优异的化学稳定性。为了评估其工程性能,将其应用于模拟放射性废水,发现 Cs⁺与共存离子 K⁺、Ca²⁺、Na⁺和 Li⁺的分离因子($\alpha(\text{Cs}/\text{Me})$, Me=K⁺、Ca²⁺、Na⁺、Li⁺)均较高,说明可以选择性吸附 Cs⁺(图 6(c))。此外,在进行循环实验时,发现经过 50 次循环的吸附剂,去除率(DE)几乎没有衰减,并且 Sn 的损失率(DL)低于电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)检

出限(图 6(d))。在层状硫化物 KInSnS₄(InSnS-1)再生循环实验中, KCl 溶液或 HNO₃ 溶液能够有效解吸 InSnS-1-Cs,且解吸后的材料(经过三次循环后)对 Cs⁺的去除率仍能保持很高,而且其结构保持不变。以上研究均有力证明该材料具有良好的再生性能和稳定性[133]。

但也有难以再生的材料。如 NMTS 在溶液初始浓度较低的情况下, S²⁻配体与放射性核素之间

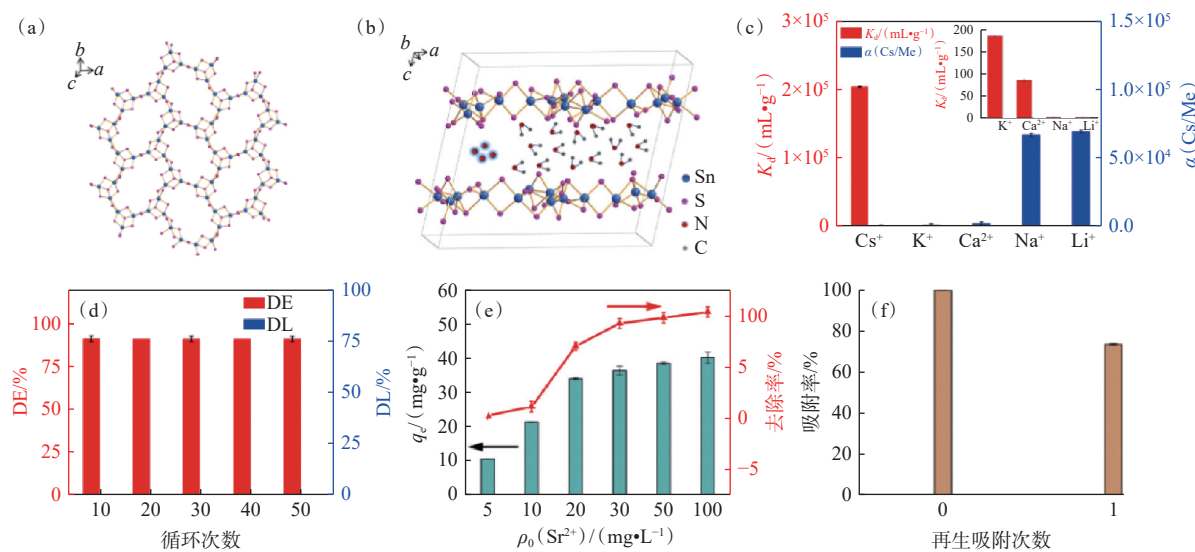


图 6 平行的二维 $[\text{Sn}_3\text{S}_7]_n^{2-}$ 阴离子层(a); $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ 晶体的透视图(b); PVC- $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ 对 Cs⁺ 的吸附选择性(c)和循环性能(d)[134]; NMTS 对 Sr²⁺ 的吸附-解吸曲线(e); NMTS 对 Sr²⁺ 的再生实验(f)[96]

Fig. 6 Parallel two-dimensional $[\text{Sn}_3\text{S}_7]_n^{2-}$ anion layers(a); perspective view of $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ crystals(b); adsorption selectivity(c) and cycling behaviour of PVC- $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ (d)[134]; adsorption-desorption curves(e) and regeneration experiments of Sr²⁺ by NMTS(f)[96]

具有较高的结合能,吸附容量和解吸率随 Sr^{2+} 初始浓度的增加而增加。吸附后利用高盐溶液进行再生,发现解吸率和一次循环后的吸附率很小(图 6(e—f)),说明再生后的材料只能置换很少的 Sr^{2+} ,则该条件下 NMTS 对 Sr^{2+} 的吸附是不可逆的^[96]。

4 吸附机理

微观吸附机理研究对于深入理解放射性核素的吸附本质具有重要意义。对于放射性核素离子,离子交换和配位是两种主要的吸附机制。MSs 材料吸附 Sr^{2+} 和 Cs^+ 通常是一个直观快速的过程。研究人员利用宏观和微观实验来证明其吸附过程中发生的物理和化学作用。

从宏观角度测定吸附的 Sr^{2+} 和 Cs^+ 与解吸层间阳离子量,它们的定量关系若能很好地拟合,则说明该过程中发生了离子交换作用。如利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)准确测定 Sr^{2+} 在 NaTS 或 NaZTS 上的吸附容量以及 Na^+ 的释放量关系(图 7(a—c)、(e))可知,三条直线的斜率约为 2,则 Sr^{2+} 与 Na^+ 的吸附情况呈线性关系,证明 Sr^{2+} 与 Na^+ 发生离子交换。这是因为 NaTS 和 NaZTS 对 Sr^{2+} 有很强的亲和力,使其可以在具有较大表面积的层状结构中被捕获,置换出 Na^+ ^[39,47]。此外, KZTS 对 Sr^{2+} 吸附与之相似,吸附与解吸数据如图 7(g—i) 所示。拟合方程的斜率均接近于 2,这意味着吸附 1 mol 的 Sr^{2+} 引起了约 2 mol 的 K^+ 的释放,这说明 Sr^{2+} 与 K^+ 发生了离子交换反应^[35]。 Sr^{2+} 在 NaTS、NaZTS 和 KZTS 上的吸附机理如图 7(d)、(f)、(k) 所示,证明了 MSs 对于该核素的吸附主要涉及离子交换作用。此外,密度泛函(DFT)计算可以研究材料的结构、差分电荷密度分布以及材料与单个元素之间的吸附能力,可在分子水平上了解材料的结构和性质,如通过 DFT 模拟计算对 KMS-1 和 KBS 进行了比较,计算其与 Cs^+ 交换反应的反应能,可比较其吸附性能^[65]。DFT 计算还可以提供可视化分析,从理论角度研究原子间的相互作用和电荷密度的变化。Xiang 等^[2] 研究表面 ADS 基团吸附 Sr^{2+} 前后的电子密度差异,发现结构优化后, Na^+ 和 Sr^{2+} 均被吸引到 $-\text{SO}_3^-$ 基团上。 Na^+ 与 Sr^{2+} 交换后, $\text{O}-\text{S}$ 键的伸缩振动频率减小, $-\text{SO}_3^-$ 基团的对称伸缩振动移动,表明电子密度向三个 O 原子的几

何中心移动,这与 DFT 模拟结果一致,进一步证明了 SPAC 中 Sr^{2+} 的离子交换电吸附机理。

为了进一步了解 MSs 的吸附机理,可以微观上测定其吸收光谱。对吸附 Sr^{2+} 的 KZTS 样品进行了分析表征(图 7(j)),结果证实了 Sr^{2+} 被吸附在 KZTS 上。同样的, NaZTS、KZTS、KZTS-NS 和 NMTS 吸附 Sr^{2+} 的机理也与之类似^[35,45,47,96]。除离子交换作用外,具有亲和力的键位作用也会影响吸附行为。NaZTS 与 KZTS-NS 和 NaTS 结构上均有 S^{2-} 配体,对 Sr^{2+} 和 Cs^+ 表现出极强的亲和力,可以选择性地将其从废水中去除。

此外,由吸附动力学和等温线的研究可知,一些吸附过程受化学吸附控制。例如 NaTS-2 吸附 Sr^{2+} 和 PVC- $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ 吸附 Cs^+ 的动力学相关系数均符合准二级动力学,表明该过程中的吸附机理为化学吸附^[79,134]。从单晶结构分析揭示 FJSM-SbS 对 Cs^+ 的吸附和洗脱过程的机理发现:FJSM-SbS 到 FJSM-SbS- Cs^+ 结构转变表明 Cs^+ 被有效地捕获在硫代锑酸盐层的窗口中(图 7(1))。这归功于活性位点 S^{2-} 和 OH^- , 它们是 Cs^+ 吸附的重要驱动力。此外, Cs^+ 被吸附和洗脱后的结构收缩也证实了 FJSM-SbS 中 S^{2-} 配体的柔软和坚固的结构,在开放窗口中对 Cs^+ 捕获具有协同作用^[135]。

5 结论与展望

金属硫化物是一种很有前途的二维吸附材料。目前,最常用的合成方法是水热/溶剂热法。这种方法工艺设备简单,却容易产生高的能耗。因此,寻求绿色、高效、安全的合成方法是当前的研究瓶颈。MSs 以配位多面体为主要结构单元,由层状骨架(S、Sn 或 S、Sn 和金属元素)和层间阳离子组成,具有良好的热稳定性和化学稳定性。该材料能够选择性去除放射性 Sr^{2+} 和 Cs^+ 是因为层状骨架中的 S^{2-} 配体对 Sr^{2+} 和 Cs^+ 具有高亲和力,形成键能相互作用。并且金属硫化物层间阳离子能与 Sr^{2+} 和 Cs^+ 发生离子交换达到去除污染物的效果。与其他材料相比,该材料表现出快速的吸附动力学、大比表面积、大吸附容量和高选择性等优异的性能。

MSs 材料在放射性 Sr^{2+} 和 Cs^+ 的去除方面表现出较好的效果,但要充分利用其吸附性能仍然面临很多挑战。这类吸附剂在实用性方面仍然面临着一些问题,比如:(1)由于大多数 MSs 吸附剂为

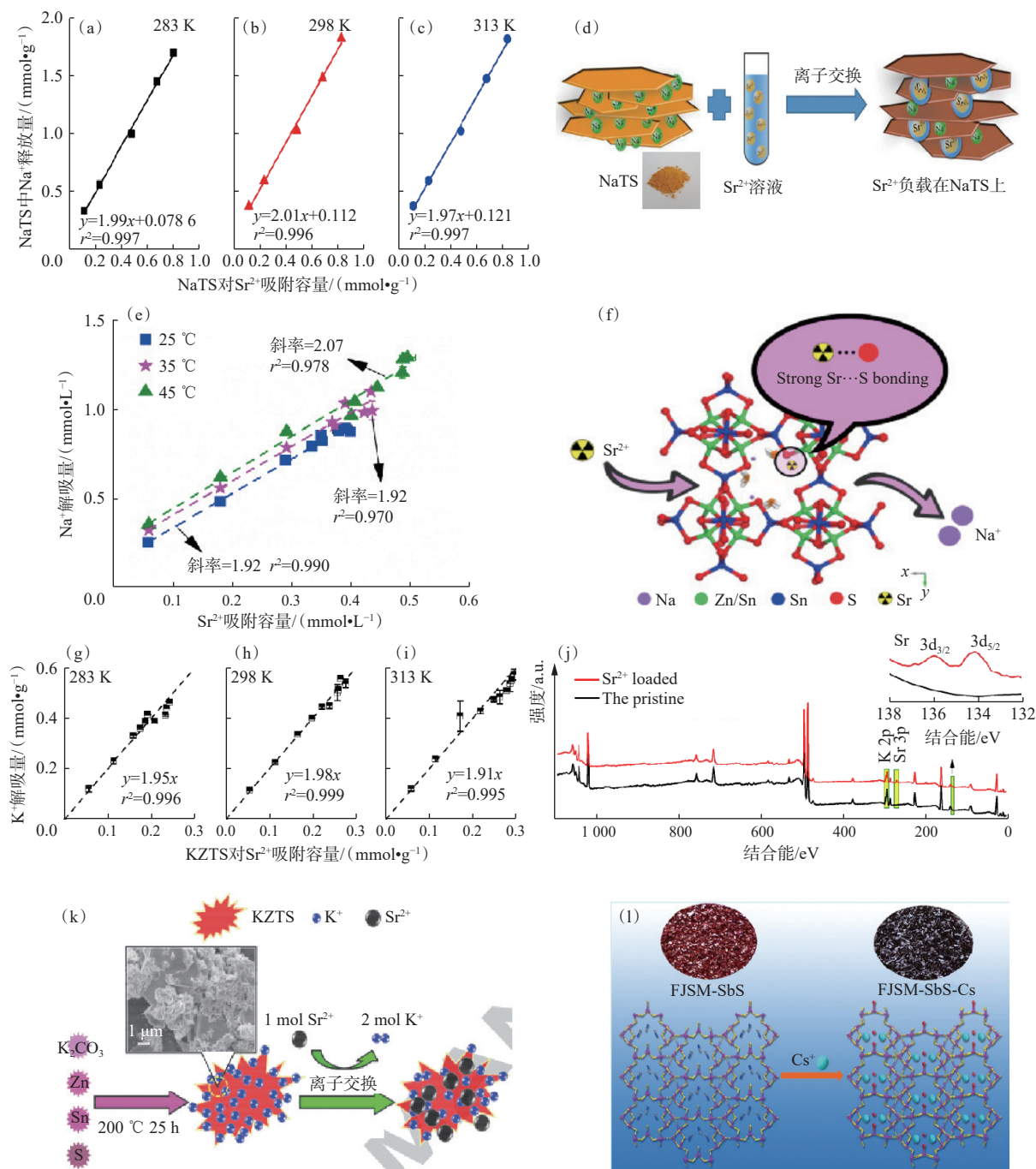


图7 283、298、313 K下NaTS吸附过程中 Sr^{2+} 吸附容量与 Na^+ 释放量的关系(a—c); NaTS吸附机理示意图(d)^[39]; NaZTS吸附 Sr^{2+} 过程中 Sr^{2+} 吸附容量与 Na^+ 解吸量之间的定量关系(e)^[47]; NaZTS对 Sr^{2+} 的吸附机理示意图(f)^[47];在283、298、313 K下, KZTS对 Sr^{2+} 吸附容量与 K^+ 解吸量之间存在定量关系, 斜率接近2, $r^2 > 0.99$ (g—i); 原始和负载 Sr^{2+} 的KZTS的XPS谱图(j); KZTS吸附机理示意图(k)^[35]; FJSM-SbS对 Cs^+ 的捕获示意图(l)^[135]

Fig. 7 Relationship between the amount of Sr^{2+} adsorbed and the amount of Na^+ released during the adsorption process of NaTS at 283, 298, and 313 K(a-c); schematic diagram of the adsorption mechanism of NaTS(d)^[39]; quantitative relationship between Sr^{2+} adsorption capacity and Na^+ desorption amount during NaZTS adsorption of Sr^{2+} (e)^[47]; schematic diagram of the adsorption mechanism of NaZTS on Sr^{2+} (f)^[47]; quantitative relationship between the amount of Sr^{2+} adsorbed and the amount of K^+ desorbed by KZTS at 283, 298 and 313 K with slopes close to 2 and $r^2 > 0.99$ (g-i); XPS spectra of pristine and Sr^{2+} -loaded KZTS(j); schematic diagram of the adsorption mechanism of KZTS(k)^[35]; and schematic diagram of the trapping of Cs^+ by FJSM-SbS(l)^[135]

细粉状, 吸附结束后如何从溶液分离吸附剂是一个困难的问题; (2) 大多数研究都是在去离子水中进行, 而不是在天然水体中进行, 天然水体存在许多干扰物质会影响其吸附性能, 使材料缺少实用性; (3) 吸附过程中释放的金属离子可能会造成二次污染; (4) 材料如何有效脱附再利用等。

今后, MSs 材料的吸附研究可关注如下几个方面: (1) 该材料对实际放射性废水水体的应用, 使其能够在复杂的水体中仍然保持良好的性能; (2) 尝试开发或对材料改性研究出能够同时去除多种核素的材料, 控制成本, 增大其经济效益和应用前景; (3) 发展 MSs 在放射性废物处理方面的应用, 如处理其他高放射性有害核素这一研究较少的领域, 使其发挥更大的潜能。

参考文献:

- [1] Liu Y, Pang H, Wang X, et al. Zeolitic imidazolate framework-based nanomaterials for the capture of heavy metal ions and radionuclides: a review[J]. *Chem Eng J*, 2021, 406: 127139.
- [2] Xiang S, Mao H, Geng W, et al. Selective removal of Sr(II) from saliferous radioactive wastewater by capacitive deionization[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 431: 128591.
- [3] Jin X, Gu P, Zhang G, et al. Removal of nickel and strontium from simulated radioactive wastewater via a pellet coprecipitation-microfiltration process[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2014, 301(2): 513-521.
- [4] Kenyon J A, Buesseler K O, Casacuberta N, et al. Distribution and evolution of Fukushima Dai-ichi derived ^{137}Cs , ^{90}Sr , and ^{129}I in surface seawater off the coast of Japan[J]. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(23): 15066-15075.
- [5] Naik P W, Jagasia P, Dhami P S, et al. Separation of carrier-free ^{90}Y from ^{90}Sr by SLM technique using D_2EHPA in *n*-dodecane as carrier[J]. *Sep Sci Technol*, 2010, 45(4): 554-561.
- [6] Castrillejo M, Casacuberta N, Breier C F, et al. Reassessment of ^{90}Sr , ^{137}Cs , and ^{134}Cs in the coast off Japan derived from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Accident[J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(1): 173-180.
- [7] Husnain S M, Um W, Chang Y Y, et al. Recyclable superparamagnetic adsorbent based on mesoporous carbon for sequestration of radioactive cesium[J]. *Chem Eng J*, 2017, 308: 798-808.
- [8] Wang J, Zhuang S. Cesium separation from radioactive waste by extraction and adsorption based on crown ethers and calixarenes[J]. *Nucl Eng Technol*, 2020, 52(2): 328-336.
- [9] Evrard O, Chartin C, Laceby J P, et al. Radionuclide contamination in flood sediment deposits in the coastal rivers draining the main radioactive pollution plume of Fukushima Prefecture, Japan(2011-2020)[J]. *Earth Syst Sci Data*, 2021, 13(6): 2555-2560.
- [10] Kozai N, Sato J, Osugi T, et al. Sewage sludge ash contaminated with radiocesium: solidification with alkaline-reacted metakaolinite(geopolymer) and Portland cement[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 416: 125965.
- [11] Olatunji M A, Khandaker M U, Mahmud H N M E, et al. Influence of adsorption parameters on cesium uptake from aqueous solutions: a brief review[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(88): 71658-71683.
- [12] Guo B, Liu H, Pang J, et al. Tunable rare-earth metal-organic frameworks for ultra-high selenite capture[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 436: 129094.
- [13] Khandaker S, Chowdhury M F, Awual M R, et al. Efficient cesium encapsulation from contaminated water by cellulosic biomass based activated wood charcoal[J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 127801.
- [14] Rajasekar S, Ali Ibrahim Syed Masood J, Kalyan Chakravarthi N S, et al. Synthesis and characterization of cobalt-strontium Co-doped zinc oxide nanoparticles by chemical precipitation[J]. *Inorg Chem Commun*, 2023, 158: 111607.
- [15] Ansari S A, Sahoo G C, Dey S, et al. Radiation stability of ceramic tubular membranes containing ammonium molybdophosphate(AMP) for the application of radiocesium recovery from radioactive wastes[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2020, 326(3): 1631-1638.
- [16] Jia F, Li J, Wang J, et al. Removal of strontium ions from simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation[J]. *Ann Nucl Energy*, 2017, 103: 363-368.
- [17] Li S, He Z, Xiao D, et al. Study on the treatment of radioactive wastewater by non-contact membrane distillation[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 290: 120766.
- [18] Wang W, Luo J, Wei W, et al. An asymmetric pulsed current-assisted electrochemical method for Sr(II) extraction using supramolecular composites[J]. *Chemosphere*, 2021, 271: 129531.
- [19] Momen M A, Dietz M L. Extraction chromatographic materials based on polysulfone microcapsules for the sorption of strontium from aqueous solution[J]. *React Funct Polym*, 2021, 160: 104829.
- [20] Ahmed M B, Zhou J L, Ngo H H, et al. Progress in the

- biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review[J]. *J Hazard Mater*, 2017, 323: 274-298.
- [21] Singh D V, Ahmad Bhat R, Upadhyay A K, et al. Microalgae in aquatic environs: a sustainable approach for remediation of heavy metals and emerging contaminants[J]. *Environ Technol Innov*, 2021, 21: 101340.
- [22] Kumar P, Pournara A, Kim K H, et al. Metal-organic frameworks: challenges and opportunities for ion-exchange/sorption applications[J]. *Prog Mater Sci*, 2017, 86: 25-74.
- [23] Rethinasabapathy M, Hwang S K, Kang S M, et al. Amino-functionalized POSS nanocage-intercalated titanium carbide($Ti_3C_2T_x$) MXene stacks for efficient cesium and strontium radionuclide sequestration[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 418: 126315.
- [24] Kim I, Choi G G, Nam S W, et al. Enhanced removal of cesium by potassium-starved microalga, *Desmodesmus armatus* SCK, under photoheterotrophic condition with magnetic separation[J]. *Chemosphere*, 2020, 252: 126482.
- [25] Yang H M, Park C W, Kim I, et al. Sulfur-modified chabazite as a low-cost ion exchanger for the highly selective and simultaneous removal of cesium and strontium[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 536: 147776.
- [26] Mironyuk I, Tatarchuk T, Naushad M, et al. Highly efficient adsorption of strontium ions by carbonated mesoporous TiO_2 [J]. *J Mol Liq*, 2019, 285: 742-753.
- [27] El-Shazly E A A, Dakrouy G A, Someda H H. Kinetic and isotherm studies for the sorption of ^{134}Cs and ^{60}Co radionuclides onto supported titanium oxide[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2021, 330(1): 127-139.
- [28] Boyer A, Ning P, Killely D, et al. Strontium adsorption and desorption in wetlands: role of organic matter functional groups and environmental implications[J]. *Water Res*, 2018, 133: 27-36.
- [29] Simonnet M, Miyazaki Y, Suzuki S, et al. Quantitative analysis of Cs extraction by some dialkoxycalix[4] arene-crown-6 extractants[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2019, 37(1): 81-95.
- [30] Ning Z, Ishiguro M, Koopal L K, et al. Strontium adsorption and penetration in kaolinite at low Sr^{2+} concentration[J]. *Soil Sci Plant Nutr*, 2017, 63(1): 14-17.
- [31] Kim Y K, Kim S, Kim Y, et al. Facile one-pot synthesis of dual-cation incorporated titanosilicate and its deposition to membrane surfaces for simultaneous removal of Cs^+ and Sr^{2+} [J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 493: 165-176.
- [32] Manos M J, Kanatzidis M G. Highly efficient and rapid Cs^+ uptake by the layered metal sulfide $K_{2x}Mn_xSn_{3-x}S_6$ (KMS-1)[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(18): 6599-6607.
- [33] Mertz J L, Fard Z H, Malliakas C D, et al. Selective removal of Cs^+ , Sr^{2+} , and Ni^{2+} by $K_{2x}Mg_xSn_{3-x}S_6$ ($x=0.5-1$) (KMS-2) relevant to nuclear waste remediation[J]. *Chem Mater*, 2013, 25(10): 2116-2127.
- [34] Wang J, Zhuang S. Removal of cesium ions from aqueous solutions using various separation technologies[J]. *Rev Environ Sci Bio/Technol*, 2019, 18(2): 231-269.
- [35] Zhang M, Gu P, Zhang Z, et al. Effective, rapid and selective adsorption of radioactive Sr^{2+} from aqueous solution by a novel metal sulfide adsorbent[J]. *Chem Eng J*, 2018, 351: 668-677.
- [36] Kromah V, Zhang G. Aqueous adsorption of heavy metals on metal sulfide nanomaterials: synthesis and application[J]. *Water*, 2021, 13(13): 1843.
- [37] Lewis A E. Review of metal sulphide precipitation[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 104(2): 222-234.
- [38] Manos M J, Kanatzidis M G. Metal sulfide ion exchangers: superior sorbents for the capture of toxic and nuclear waste-related metal ions[J]. *Chem Sci*, 2016, 7(8): 4804-4824.
- [39] Zhang Z, Gu P, Zhang M, et al. Synthesis of a robust layered metal sulfide for rapid and effective removal of Sr^{2+} from aqueous solutions[J]. *Chem Eng J*, 2019, 372: 1205-1215.
- [40] Pearson R G. Acids and bases: hard acids prefer to associate with hard bases, and soft acids prefer to associate with soft bases[J]. *Science*, 1966, 151(3707): 172-177.
- [41] Liang C, Jia M, Wang X, et al. Preparation of potassium niobium sulfide and its selective adsorption properties for Sr^{2+} and Co^{2+} [J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2019, 322(2): 377-387.
- [42] Ma M, Yao Y, Wu Y, et al. Progress and prospects of transition metal sulfides for sodium storage[J]. *Adv Fiber Mater*, 2020, 2(6): 314-337.
- [43] Zhang X, Wang X, Fan W, et al. A multifunctional Zr-MOF for the rapid removal of $Cr_2O_7^{2-}$, efficient gas adsorption/separation, and catalytic performance[J]. *Mater Chem Front*, 2020, 4(4): 1150-1157.
- [44] Eom H H, Kim Y, Harbottle D, et al. Immobilization of KTS-3 on an electrospun fiber membrane for efficient removal of Cs^+ and Sr^{2+} [J]. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9(5): 105991.
- [45] Zhang M, Gu P, Yan S, et al. A novel nanomaterial and its new application for efficient radioactive strontium removal from tap water: KZTS-NS metal sulfide

- adsorbent versus CTA-F-MF process[J]. *Chem Eng J*, 2020, 391: 123486.
- [46] Sarker J C, Hogarth G. Dithiocarbamate complexes as single source precursors to nanoscale binary, ternary and quaternary metal sulfides[J]. *Chem Rev*, 2021, 121(10): 6057-6123.
- [47] Zhang M, Gu P, Yan S, et al. Na/Zn/Sn/S(NaZTS): quaternary metal sulfide nanosheets for efficient adsorption of radioactive strontium ions[J]. *Chem Eng J*, 2020, 379: 122227.
- [48] Chandrasekaran S, Yao L, Deng L, et al. Recent advances in metal sulfides: from controlled fabrication to electrocatalytic, photocatalytic and photoelectrochemical water splitting and beyond[J]. *Chem Soc Rev*, 2019, 48(15): 4178-4280.
- [49] Jiang Z, Liu G, Ma C, et al. Cesium removal from wastewater: high-efficient and reusable adsorbent $K_{1.93}Ti_{0.22}Sn_3S_{6.43}$ [J]. *Chemosphere*, 2022, 305: 135406.
- [50] Jamal F, Rafique A, Moeen S, et al. Review of metal sulfide nanostructures and their applications[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2023, 6(9): 7077-7106.
- [51] Genin H S, Ibers J A. Transition metal sulfides: chemistry and catalysis [M]//Weber T, Prins R, van Santen R A, eds. Berlin: Springer Science & Business Media, 1998.
- [52] Rui X, Tan H, Yan Q. Nanostructured metal sulfides for energy storage[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(17): 9889-9924.
- [53] Huang X, Zeng Z, Zhang H. Metal dichalcogenide nanosheets: preparation, properties and applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(5): 1934.
- [54] Zhu W, Yue X, Zhang W, et al. Nickel sulfide microsphere film on Ni foam as an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *Chem Commun*, 2016, 52(7): 1486-1489.
- [55] Mu W, Yu Q, Li X, et al. Efficient removal of Cs^+ and Sr^{2+} from aqueous solution using hierarchically structured hexagonal tungsten trioxide coated Fe_3O_4 [J]. *Chem Eng J*, 2017, 319: 170-178.
- [56] Goyal N, Gao P, Wang Z, et al. Nanostructured chitosan/molecular sieve-4A an emergent material for the synergistic adsorption of radioactive major pollutants cesium and strontium[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 392: 122494.
- [57] Tratnjek T, Deschanel X, Hertz A, et al. Ti/Si ratio as a tool to tailor the microstructure of titanate-based crystalline phases able to selectively trap strontium over calcium[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 440: 129755.
- [58] Zheng B, Yin J, Zhu L, et al. Thiol-rich and ion-imprinted alginate hydrogel as a highly adsorptive and recyclable filtration membrane for rapid and selective $Sr(II)$ removal[J]. *Chem Eng J*, 2023, 465: 142752.
- [59] Lv T T, Ma W, Zhang D, et al. Rapid and highly selective Sr^{2+} uptake by 3D microporous rare earth oxalates with the facile synthesis, high water stability and radiation resistance[J]. *Chem Eng J*, 2022, 435: 134906.
- [60] Ryu J, Kim S, Hong H J, et al. Strontium ion(Sr^{2+}) separation from seawater by hydrothermally structured titanate nanotubes: removal vs. recovery[J]. *Chem Eng J*, 2016, 304: 503-510.
- [61] Yang H M, Park C W, Kim I, et al. Hollow flower-like titanium ferrocyanide structure for the highly efficient removal of radioactive cesium from water[J]. *Chem Eng J*, 2020, 392: 123713.
- [62] Jung Y, Choi U S, Ko Y G. Securely anchored Prussian blue nanocrystals on the surface of porous PAAm sphere for high and selective cesium removal[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 420: 126654.
- [63] Liu C, Li Y, Liu Q, et al. Highly selective and easily regenerated porous fibrous composite of PSF- $Na_{2.1}Ni_{0.05}Sn_{2.95}S_7$ for the sustainable removal of cesium from wastewater[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 436: 129188.
- [64] Kim H N, Kim J H, Lee K J, et al. Enhanced removal of cesium from hydrobiotite using polyacrylonitrile(PAN)-based nickel ferrocyanide beads[J]. *J Hazard Mater*, 2023, 452: 131360.
- [65] Ma C, Fan W, Qin W, et al. Zein-enhanced sodium alginate/thiostannate microsphere adsorbent Zein@SA/KBS for efficient removal of cesium from wastewater[J]. *J Hazard Mater*, 2024, 461: 132600.
- [66] Palansooriya K N, Yoon I H, Kim S M, et al. Designer biochar with enhanced functionality for efficient removal of radioactive cesium and strontium from water[J]. *Environ Res*, 2022, 214: 114072.
- [67] El-Din A M S, Monir T, Sayed M A. Nano-sized Prussian blue immobilized costless agro-industrial waste for the removal of cesium-137 ions[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2019, 26(25): 25550-25563.
- [68] Tompsett G A, Conner W C, Yngvesson K S. Microwave synthesis of nanoporous materials[J]. *Chem Phys Chem*, 2006, 7(2): 296-319.
- [69] Dharmalingam P, Palani G, Apsari R, et al. Synthesis of metal oxides/sulfides-based nanocomposites and their environmental applications: a review[J]. *Mater Today Sustain*, 2022, 20: 100232.
- [70] Afsheen S, Naseer H, Iqbal T, et al. Synthesis and characterization of metal sulphide nanoparticles to investigate the effect of nanoparticles on germination of

- soybean and wheat seeds[J]. *Mater Chem Phys*, 2020, 252: 123216.
- [71] Abid N, Khan A M, Shujait S, et al. Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: a review[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2022, 300: 102597.
- [72] Terna A D, Elemike E E, Mbonu J I, et al. The future of semiconductors nanoparticles: synthesis, properties and applications[J]. *Mater Sci Eng B*, 2021, 272: 115363.
- [73] Saleh T A. Nanomaterials: classification, properties, and environmental toxicities[J]. *Environ Technol Innov*, 2020, 20: 101067.
- [74] Balischiwski C, Choi H S, Behrens K, et al. Metal sulfide nanoparticle synthesis with ionic liquids-state of the art and future perspectives[J]. *Chemistry Open*, 2021, 10(2): 272-295.
- [75] Zhu J J, Xu S, Wang H, et al. Sonochemical synthesis of CdSe hollow spherical assemblies via an *in situ* template route[J]. *Adv Mater*, 2003, 15(2): 156-159.
- [76] Roy B, Chattopadhyay A P, Samadder A, et al. Target synthesis of biocompatible spherical bismuth sulphide nanoparticles for biological application[J]. *J Sol Gel Sci Technol*, 2016, 77(2): 446-452.
- [77] Zhang Z, Yang J, Nuli Y, et al. CoP_x synthesis and lithiation by ball-milling for anode materials of lithium ion cells[J]. *Solid State Ion*, 2005, 176(7-8): 693-697.
- [78] Naghdi M, Taheran M, Brar S K, et al. A green method for production of nanobiochar by ball milling-optimization and characterization[J]. *J Clean Prod*, 2017, 164: 1394-1405.
- [79] Zhang X, Liu Y. Ultrafast removal of radioactive strontium ions from contaminated water by nanostructured layered sodium vanadosilicate with high adsorption capacity and selectivity[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 398: 122907.
- [80] Sarma D, Islam S M, Subrahmanyam K S, et al. Efficient and selective heavy metal sequestration from water by using layered sulfide K_{2-x}Sn_{4-x}S_{8-x} (x = 0.65-1; KTS-3)[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(42): 16597-16605.
- [81] Zhao R, Shi X, Ma T, et al. Constructing mesoporous adsorption channels and MOF-polymer interfaces in electrospun composite fibers for effective removal of emerging organic contaminants[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(1): 755-764.
- [82] Ramireddy T, Rahman M M, Xing T, et al. Stable anode performance of an Sb-carbon nanocomposite in lithium-ion batteries and the effect of ball milling mode in the course of its preparation[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(12): 4282.
- [83] Zhu F, Zheng Y M, Zhang B G, et al. A critical review on the electrospun nanofibrous membranes for the adsorption of heavy metals in water treatment[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 401: 123608.
- [84] Dziemidowicz K, Sang Q, Wu J, et al. Electrospinning for healthcare: recent advancements[J]. *J Mater Chem B*, 2021, 9(4): 939-951.
- [85] Yue L, Zhao H, Wu Z, et al. Recent advances in electrospun one-dimensional carbon nanofiber structures/heterostructures as anode materials for sodium ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(23): 11493-11510.
- [86] Bakar S S, Fong K C, Eleyas A, et al. Effect of voltage and flow rate electrospinning parameters on polyacrylonitrile electrospun fibers[J]. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng*, 2018, 318: 012076.
- [87] Szewczyk P K, Stachewicz U. The impact of relative humidity on electrospun polymer fibers: from structural changes to fiber morphology[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2020, 286: 102315.
- [88] Yao M, Woo Y C, Tijing L D, et al. Effect of heat-press conditions on electrospun membranes for desalination by direct contact membrane distillation[J]. *Desalination*, 2016, 378: 80-91.
- [89] Sung K W, Koo B R, Ahn H J. Hybrid nanocomposites of tunneled-mesoporous sulfur-doped carbon nanofibers embedded with zinc sulfide nanoparticles for ultrafast lithium storage capability[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 854: 157206.
- [90] Tong H, Umezawa N, Ye J, et al. Electronic coupling assembly of semiconductor nanocrystals: self-narrowed band gap to promise solar energy utilization[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(5): 1684.
- [91] Eterigho-Ikelegbe O, Bada S, Daramola M O, et al. Synthesis of high purity hydroxy sodalite nanoparticles via pore-plugging hydrothermal method for inorganic membrane development: effect of synthesis variables on crystallinity, crystal size and morphology[J]. *Mater Today Proc*, 2021, 38: 675-681.
- [92] Rosa R, Ponzoni C, Leonelli C. Direct energy supply to the reaction mixture during microwave-assisted hydrothermal and combustion synthesis of inorganic materials[J]. *Inorganics*, 2014, 2(2): 191-210.
- [93] Hasan M M, Kubra K T, Hasan M N, et al. Sustainable ligand-modified based composite material for the selective and effective cadmium(II) capturing from wastewater[J].

- J Mol Liq*, 2023, 371: 121125.
- [94] Hasan M N, Salman M S, Hasan M M, et al. Assessing sustainable lutetium(III) ions adsorption and recovery using novel composite hybrid nanomaterials[J]. *J Mol Struct*, 2023, 1276: 134795.
- [95] Becerra-Paniagua D K, Díaz-Cruz E B, Baray-Calderón A, et al. Nanostructured metal sulfides synthesized by microwave-assisted heating: a review[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2022, 33(29): 22631-22667.
- [96] Chen Y, Wang Z, Liu S, et al. Layered metal sulfide NMTS for rapid removal of radioactive strontium ions from aqueous solution[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 310: 122887.
- [97] Guo J, Wang Z, Zhang G, et al. Rapid and effective removal of strontium ions from aqueous solutions by a novel layered metal sulfide NaTS-2[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2023, 332(6): 2367-2378.
- [98] Yang C, Cho K. Rapid and selective removal of Cs⁺ from water by layered potassium antimony thioantimonate[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 403: 124105.
- [99] Bilecka I, Niederberger M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis[J]. *Nanoscale*, 2010, 2(8): 1358.
- [100] Zhu X H, Hang Q M. Microscopical and physical characterization of microwave and microwave-hydrothermal synthesis products[J]. *Micron*, 2013, 44: 21-44.
- [101] Robinson J, Kingman S, Irvine D, et al. Understanding microwave heating effects in single mode type cavities: theory and experiment[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12(18): 4750.
- [102] Asmussen J, Lin H H, Manring B, et al. Single-mode or controlled multimode microwave cavity applicators for precision materials processing[J]. *Rev Sci Instrum*, 1987, 58(8): 1477-1486.
- [103] Liao X H, Zhu J J, Chen H Y. Microwave synthesis of nanocrystalline metal sulfides in formaldehyde solution[J]. *Mater Sci Eng B*, 2001, 85(1): 85-89.
- [104] Zhao Y, Zhang X, Xu X, et al. Research progress in nucleation and supercooling induced by phase change materials[J]. *J Energy Storage*, 2020, 27: 101156.
- [105] Heydari H, Moosavifard S E, Elyasi S, et al. Nanoporous CuS nano-hollow spheres as advanced material for high-performance supercapacitors[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 394: 425-430.
- [106] Zheng X, Liu T, Wen J, et al. Flower-like Bi₂S₃-In₂S₃ heterojunction for efficient solar light induced photoreduction of Cr(VI)[J]. *Chemosphere*, 2021, 278: 130422.
- [107] Díaz-Cruz E B, Castelo-González O A, Martínez-Alonso C, et al. Morphology control in microwave synthesized bismuth sulfide by using different bismuth salts[J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2018, 75: 311-318.
- [108] Mokurala K, Kamble A, Bathina C, et al. Effect of solvent, reaction time on morphology of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) nanoparticles and its application in dye sensitized solar cells[J]. *Mater Today Proc*, 2016, 3(6): 1778-1784.
- [109] Yan X, Michael E, Komarneni S, et al. Microwave- and conventional-hydrothermal synthesis of CuS, SnS and ZnS: optical properties[J]. *Ceram Int*, 2013, 39(5): 4757-4763.
- [110] Dushkin A V, Sopicka-Lizer M. High-energy ball milling: mechanochemical processing of nanopowders[M]. UK: Woodhead Publishing Limited, 2010.
- [111] Delogu F, Gorrasi G, Sorrentino A. Fabrication of polymer nanocomposites via ball milling: present status and future perspectives[J]. *Prog Mater Sci*, 2017, 86: 75-126.
- [112] Dias J R, Granja P L, Bártolo P J. Advances in electrospun skin substitutes[J]. *Prog Mater Sci*, 2016, 84: 314-334.
- [113] Zulkifli M Z A, Nordin D, Shaari N, et al. Overview of electrospinning for tissue engineering applications[J]. *Polymers*, 2023, 15(11): 2418.
- [114] Asim N, Ahmadi S, Alghoul M A, et al. Research and development aspects on chemical preparation techniques of photoanodes for dye sensitized solar cells[J]. *Int J Photoenergy*, 2014, 2014: 518156.
- [115] Sun C, Li H, Zhang H, et al. Controlled synthesis of CeO₂ nanorods by a solvothermal method[J]. *Nanotechnology*, 2005, 16(9): 1454-1463.
- [116] Szabó A, Perri C, Csató A, et al. Synthesis methods of carbon nanotubes and related materials[J]. *Materials*, 2010, 3(5): 3092-3140.
- [117] Oliveira M E C, Franca A S. Microwave heating of foodstuffs[J]. *J Food Eng*, 2002, 53(4): 347-359.
- [118] Ren X, Shanb Ghazani M, Zhu H, et al. Challenges and opportunities in microwave-assisted catalytic pyrolysis of biomass: a review[J]. *Appl Energy*, 2022, 315: 118970.
- [119] Katre S D. Microwaves in organic synthetic chemistry: a greener approach to environmental protection: an overview[J]. *Asian J Green Chem*, 2024, 8: 68-80.
- [120] Li J, Jin J, Zou Y, et al. Efficient removal of Cs⁺ and Sr²⁺ ions by granulous (Me₂NH₂)₄/3 (Me₃NH)₂/3 Sn₃S₇•1.25H₂O/polyacrylonitrile composite[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(11): 13434-13442.

- [121] Gao Y J, Sun H Y, Li J L, et al. Selective capture of Ba²⁺, Ni²⁺, and Co²⁺ by a robust layered metal sulfide[J]. *Chem Mater*, 2020, 32(5): 1957-1963.
- [122] Qi X H, Du K Z, Feng M L, et al. A two-dimensionally microporous thiostannate with superior Cs⁺ and Sr²⁺ ion-exchange property[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(10): 5665-5673.
- [123] Kang Y K, Lee H, Ha T D C, et al. Thiostannate coordination transformation-induced self-crosslinking chalcogenide aerogel with local coordination control and effective Cs⁺ remediation functionality[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(6): 3468-3480.
- [124] Alamudy H A, Cho K. Selective adsorption of cesium from an aqueous solution by a montmorillonite-Prussian blue hybrid[J]. *Chem Eng J*, 2018, 349: 595-602.
- [125] Zhang L, Wei J, Zhao X, et al. Removal of strontium(II) and cobalt(II) from acidic solution by manganese antimonate[J]. *Chem Eng J*, 2016, 302: 733-743.
- [126] Zhang L, Wei J, Zhao X, et al. Competitive adsorption of strontium and cobalt onto tin antimonate[J]. *Chem Eng J*, 2016, 285: 679-689.
- [127] Zhang L, Wei J, Zhao X, et al. Adsorption characteristics of strontium on synthesized antimony silicate[J]. *Chem Eng J*, 2015, 277: 378-387.
- [128] Awual M R. A novel facial composite adsorbent for enhanced copper(II) detection and removal from wastewater[J]. *Chem Eng J*, 2015, 266: 368-375.
- [129] Lim Y, Kim B, Jang J, et al. Buckwheat hull-derived biochar immobilized in alginate beads for the adsorptive removal of cobalt from aqueous solutions[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 436: 129245.
- [130] Mao J, Liu J, Zhang Z, et al. High adsorption capacity and selectivity of layered metal sulfide(KZTS) for effective removal of lead ions from wastewater[J]. *J Mater Sci*, 2021, 56(32): 18233-18247.
- [131] Manos M J, Ding N, Kanatzidis M G. Layered metal sulfides: exceptionally selective agents for radioactive strontium removal[J]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2008, 105(10): 3696-3699.
- [132] Wang L, Pei H, Sarma D, et al. Highly selective radioactive ¹³⁷Cs⁺ capture in an open-framework oxysulfide based on supertetrahedral cluster[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(5): 1628-1634.
- [133] Tang J H, Jin J C, Li W A, et al. Highly selective cesium(I) capture under acidic conditions by a layered sulfide[J]. *Nat Commun*, 2022, 13: 658.
- [134] Liu C, Ge H, Yan L, et al. Readily regenerated porous fiber-supported metal tin sulfide for rapid and selective removal of cesium from wastewater[J]. *J Clean Prod*, 2023, 401: 136729.
- [135] Liao Y Y, Li J R, Zhang B, et al. Robust and flexible thioantimonate materials for Cs⁺ remediation with distinctive structural transformation: a clear insight into the ion-exchange mechanism[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(4): 5275-5283.
- [136] Ding D, Cheng L, Wang K Y, et al. Efficient Cs⁺-Sr²⁺ separation over a microporous silver selenidostannate synthesized in deep eutectic solvent[J]. *Inorg Chem*, 2020, 59(14): 9638-9647.
- [137] Khan A R, Husnain S M, Shahzad F, et al. Two-dimensional transition metal carbide(Ti₅C₂T_x) as an efficient adsorbent to remove cesium(Cs⁺)[J]. *Dalton Trans*, 2019, 48(31): 11803-11812.
- [138] Dong X, Wang Y, Jia M, et al. Sustainable and scalable in-situ synthesis of hydrochar-wrapped Ti₃AlC₂-derived nanofibers as adsorbents to remove heavy metals[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 282: 222-227.
- [139] Mu W, Du S, Li X, et al. Removal of radioactive palladium based on novel 2D titanium carbides[J]. *Chem Eng J*, 2019, 358: 283-290.