

# 二硫化钼复合材料在污水处理中的应用研究进展

## Research progress in application of molybdenum

## disulfide composite materials to wastewater treatment

林镁清 张宏露 张译文 姜 玮 陈碧圆 崔璐娟

(西北民族大学化工学院, 甘肃 兰州 730030)

Lin meiqing Zhang honglu Zhang yiwen Jiang wei Chen biyuan Cui lujuan

(School of Chemical Engineering, Northwest Minzu University, Gansu Lanzhou 730030)

**摘 要:** 随着社会的进步发展, 水污染问题越来越严重, 吸附法和光催化降解的方法被广泛应用于污水的治理之中; 其中, 三明治形夹层结构的  $\text{MoS}_2$  具有较强的吸附性能和光催化作用, 在废水处理中被广泛使用。本文综述了二硫化钼的制备, 采用  $\text{MoS}_2$  基复合材料对水中染料、酚类污染物和重金属的处理进行了部分总结, 并对  $\text{MoS}_2$  的发展进行了建议与展望。

**关键词:** 二硫化钼; 吸附; 光催化; 污水; 复合材料

**Abstract:** With the progress and development of society, the problem of water pollution has become more and more serious, and the methods of adsorption and photocatalytic degradation have been widely used in sewage treatment. Among them,  $\text{MoS}_2$  with a sandwich structure has strong adsorption performance and photocatalysis, and is widely used in wastewater treatment. This article reviews the preparation of molybdenum disulfide, using  $\text{MoS}_2$ -based composite materials to partially summarize the treatment of dyes, phenolic pollutants and heavy metals in water, and proposes and prospects for the development of  $\text{MoS}_2$ .

**Keywords:** molybdenum disulfide; adsorption; photocatalytic; sewage; composite material

### 0 引言

现如今, 随着社会的发展, 人类生活的进步, 带来科技的快速发展, 在社会发展的浪潮中, 水从农作物的灌溉到人的饮用都离不开水; 但是, 现在的水环境并不是很好, 污染问题很严重, 所以, 当代发展良好的污水处理技术改善水污染问题势在必行。二硫化钼 (Molybdenum disulfide,  $\text{MoS}_2$ ) 作为过渡金属硫化物, 是辉钼矿的主要成分和重要的半导体材料<sup>[1]</sup>。因其与石墨具有类似的片层结构和性能引起人们的广泛关注。另外, 纳米尺寸的  $\text{MoS}_2$  因具有较大的比表面积表现出良好吸附性能<sup>[2]</sup>。此外,  $\text{MoS}_2$  有很好的吸收可见光能力, 作为可见光催化材料具有较高的价值<sup>[3]</sup>, 利用其光催化特性可实现对污染物的降解。针对目前二硫化钼的制备及其复合材料的开发作为污水处理材料在水处理中的应用, 对二硫化钼材料的应用前景进行展望, 期望推动二硫化钼及其复合材料的发展。

### 1 二硫化钼的理化特性

首先, 二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ) 为过渡金属硫化物, 黑灰色固体粉末, 有金属光泽, 并为六方晶系层状晶体结构; 每个晶体由多个  $\text{MoS}_2$  分子层构成, 单  $\text{MoS}_2$  分子层由两层硫原子层和一层钼原子层形成 S-Mo-S 形式的类三明治形夹层结构<sup>[4]</sup>。 $\text{MoS}_2$  相对比较稳定, 不溶于水、有机试剂, 在水中可实现较好的分离效果。

其次, 二硫化钼具有不同的形貌如纳米片<sup>[5]</sup>、纳米棒<sup>[6]</sup>、纳米球<sup>[7]</sup>及纳米花<sup>[8]</sup>等, 这些形貌在研究中的应用比

较突出, 形貌不同具有的特性也有所不同, 故应用得范围也不通; 而应用于污水处理的主要有纳米片和纳米花两种, 因为其具有较好的吸光性能和较好的吸附性能, 在污水处理中常常将其与其他材料结合制备复合材料应用于水处理中。

还有,  $\text{MoS}_2$  具有较高的机械强度。单层  $\text{MoS}_2$  断裂时所承受的强度是钢铁断裂时的 30 倍, 并且在断裂前达到 11% 的形变<sup>[9]</sup>; 所以采用  $\text{MoS}_2$  进行复合材料的制备时候, 复合材料具有较高热稳定性, 还能加固  $\text{MoS}_2$  基复合材料, 使其材料不易产生形变。

### 2 二硫化钼的制备

#### 2.1 剥离分层法制备片状二硫化钼

片状  $\text{MoS}_2$  的制备常采用剥离法, 包括机械剥离和液体剥离两种方法。其中机械剥离法, 是因为二硫化钼在层状的堆叠下, 通过外力将其打破, 实现层与层之间进行分离, 从而实现片状  $\text{MoS}_2$  分离; 采用机械剥离<sup>[10]</sup>能够实现反复剥离的效果, 生产的片状  $\text{MoS}_2$  的纯度较高, 片层较薄, 但是, 此法无法确保剥离的均匀性, 同时, 剥离出来的尺寸大小都不合适。

液相剥离法制取片状  $\text{MoS}_2$ , 杨海艳<sup>[11]</sup>采用水合肼预处理  $\text{MoS}_2$  纳米片, 然后用浓硫酸插层剥离  $\text{MoS}_2$ , 进行超声和离心分离剥离得到  $\text{MoS}_2$  纳米片, 结果显示制取的  $\text{MoS}_2$  纳米片的尺寸主要分布在 100~300nm, 层状二硫化钼具有较薄的结构。周克清<sup>[12]</sup>采用 Li 离子插层法, 即采用正丁

基锂为溶剂进行剥离, 获得质量更高的  $\text{MoS}_2$  纳米片, 并且具有耗时短、效率高的特点, 但是该方法危险性较大, 并且在加热时可能会发生爆炸。

## 2.2 水热法制备二硫化钼

水热法就是钼源和硫源在水溶液或者其他溶剂里, 通过加温加压装置的高压反应釜进行化学反应生成纳米  $\text{MoS}_2$ , 通过改变反应时间、反应温度、反应压强及混合物的 pH 等因素制备出不同形貌的纳米  $\text{MoS}_2$ 。

Xu<sup>[13]</sup> 等采用钼酸钠为钼源硫脲为硫源, 加入离子液体之后成功合成直径约为  $2\mu\text{m}$  的  $\text{MoS}_2$  空心球。Tian<sup>[14]</sup> 等以三氧化钼和硫氰化钾为原料, 在  $180^\circ\text{C}$  下, 反应 24h 成功制备  $\text{MoS}_2$  纳米管。崔炎龙采用仲钼酸铵、硫代硫酸钠为原料, 在  $220^\circ\text{C}$  下, 水热 12h 下反应得到球花状  $\text{MoS}_2$ 。

## 2.3 其他二硫化钼制备方法

$\text{MoS}_2$  的其他制备方法还包括化学气相沉淀法<sup>[15]</sup>、溶剂热法<sup>[16]</sup>、电化学法<sup>[17]</sup>、模板法<sup>[18]</sup>等。不同的方法制备的材料形貌, 性质是不同的。

## 3 基二硫化钼制备的复合材料在水处理中的应用

### 3.1 染料

随着人们生活质量的提高, 纺织、印染、造纸行业也迅速扩大规模, 排放的污水中含有大量的有机污染物, 其中染料是比较多的, 对环境造成巨大的污染。

向文峻<sup>[19]</sup> 等采用钼酸钠为钼源、L- 半胱氨酸为硫源、同时加入氧化石墨烯和磁性四氧化三铁, 通过水热法制备出二硫化钼磁性纳米复合材料, 将其应用于吸附性能研究, 表明材料对亚甲基蓝的吸附率最高可达 94.6%; 刚果红的吸附率可达 61.6%; 基橙的吸附率可达 23.4%。Chen<sup>[20]</sup> 等采用弯曲表面的纳米  $\text{TiO}_2$  (CTO) 与二维  $\text{MoS}_2$  采用水热法制备了光催化材料  $\text{MoS}_2/\text{CTO}$ , 将其应用于催化亚甲基蓝溶液, 结果表明采用曲面  $\text{TiO}_2$  的对亚甲基蓝光催化活性比原始  $\text{TiO}_2$  光催化活性提高了 80%。Guo<sup>[21]</sup> 等将  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  沉积在皱折的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  纳米球表面上, 制备了具有显着光催化性能的新型分级  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  磁性纳米光催化剂, 此材料对在可见光下对刚果红 (CR) 和罗丹明 B (RhB) 的降解表现出最高的光催化活性, 并且改材料具有较大的比表面积, 在水处理中实用性很强。

### 3.2 酚类污染物

酚类化合物是工业中制备树脂、染料、农药、杀菌剂及炸药的重要原材料, 生产及使用过程中产生大量的含酚废水排放到生态环境中, 对生态环境造成危害。

Ran<sup>[22]</sup> 等制备磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子通过自组装被  $\text{MoS}_2$  包覆, 而  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  进一步被聚乙烯亚胺包覆材料 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2/\text{PEI}$ ), 用于固定漆酶, 来降解水中的致癌性持久性有机污染物 (孔雀石绿, 双酚 A, 双酚 F) 的效率 (82.7%, 87.6%, 70.6%)。Liu<sup>[23]</sup> 等通过氨基官能化的  $\beta$ - 环糊精修饰  $\text{MoS}_2$  纳米片 (NSs), 构建高交联的多孔  $\text{MoS}_2$ -CD- 聚合物骨架 ( $\text{MoS}_2\text{CDPFs}$ );  $\text{MoS}_2\text{CDPFs}$  可以从水中快速隔离芳香族酚类微污染物双酚 A, 吸附能力达到 93.2%, 表现出较好的再生性能。刘开妍<sup>[24]</sup> 对  $\text{PMS}/\text{Fe}^{2+}/\text{MoS}_2$  体系

降解对氯苯酚进行研究, 结果显示, 助催化剂  $\text{MoS}_2$  大大促进  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的循环, 除率达 93.2%, 并且对不同种类微污染物均有较好降解效果。

## 3.3 重金属离子

现代高新技术发展比较迅猛, 在芯片的制造和机械制造方面金属材料的应用比较广泛, 在废水中存在大量的重金属离子, 若排放到环境中, 造成的后果是不可预估的。

Yang<sup>[25]</sup> 等合成了两种新颖的磁性核-壳  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  (F@M) 和  $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  (M@F) 复合材料, 并用于消除  $\text{Cr}(\text{VI})$ ; 结果表明, 最大吸附能力为 F@M 为 324.3mg/g, M@F 为 290.2mg/g, 两者都具有良好的再生性能。Wang<sup>[26]</sup> 等通过两步水热法设计了装饰有氧化铁纳米粒子 ( $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), 主要用于在水性环境中去除  $\text{Hg}(\text{II})$  和  $\text{Pb}(\text{II})$  离子; 结果表明, 高吸附容量为  $\text{Pb}(\text{II})$  为 263.6 mg/g,  $\text{Hg}(\text{II})$  为 428.9mg/g, 材料对废水中  $\text{Pb}(\text{II})$  的去除率高达 99.63%, 对土壤  $\text{Pb}(\text{II})$  的去除率为 57.15%。

## 4 结语与展望

$\text{MoS}_2$  具有高强度的韧性, 同时具有较大的比表面积, 拥有较强吸附性能和光催化能力, 可以充分应用于水处理的研究之中, 改善水体污染。本文综述了二硫化钼制备及其复合材料对水中染料、酚类污染物和重金属的处理进行一定总结。关于  $\text{MoS}_2$  的研究今后需要着重解决以下问题:

①对于水处理处理后及时将吸附剂与水体分离; 这一方面主要采用磁性负载手段, 能够加快分离效果, 是否可以采用其他的方法进行处理更有利于材料于水体的分离;

②片状  $\text{MoS}_2$  的吸附性能较好, 应用也比较广, 但是其制备成本较高, 并且效果并不是很理想, 有一些方法还存在一定危险, 所以应该对廉价且效果较好的剥离方法研究进行投入;

③  $\text{MoS}_2$  是无机材料, 将其无机材料与有机材料结合制备复合物效果或许会更佳。

### 参考文献:

- [1] Zhang X, Lai Z, Tan C, Zhang H. Solution-Processed Two-Dimensional  $\text{MoS}_2$  Nanosheets: Preparation, Hybridization, and Applications[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2016, 55(31): 8816-8838.
- [2] 徐海燕. 二硫化钼纳米片的制备及其吸附性能的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
- [3] 王楚璇, 党晶晶, 叶林静. 二硫化钼光催化剂的改性及其在水处理的应用研究进展[J]. 应用化工, 2017, 46(09): 1827-1829+1834.
- [4] 袁明文. 新颖半导体二硫化钼[J]. 导体技术, 2013, 38(3): 12-215.
- [5] Song H, You S, Jia X. Synthesis of fungus-like  $\text{MoS}_2$  nanosheets with ultrafast adsorption capacities toward organic dyes[J]. Appl. Phys, 2015, 121: 541-548.
- [6] Tian Y, He Y, Zhu Y F. Low temperature synthesis and characterization of molybdenum disulfide nanotubes and nanorods[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 87(1): 87-90.

- [7] Zhao X X, Dong B, Chai Y M, et al. Ionic liquid assisted hydrothermal synthesis of uniform MoS<sub>2</sub> microspheres using (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> as precursors[J]. Materials Research Innovations, 2013, 18(5): 365-369.
- [8] Yang X, Sun H, Zhang L, et al. High Efficient Photo-Fenton Catalyst of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> Hierarchical Nanostructure: Reutilization for Supercapacitors[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 31591.
- [9] Tang D M, Kvashnin D G, Najmaei S, et al. Nanomechanical cleavage of molybdenum disulfide atomic layers[J]. Nat. Commun., 2014, 5: 3631.
- [10] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, et al. Two-dimensional atomic crystals[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2005, 102(30): 10451-10453.
- [11] 杨海艳. 二维二硫化钼制备及其对聚碳酸酯热稳定性和拉伸性能改性研究[D]. 太原: 中北大学, 2019.
- [12] 周克清. 典型聚合物基二硫化钼纳米复合材料的制备及其热稳定性与燃烧性能研究[D]. 北京: 中国科学技术大学, 2015.
- [13] Luo H, Xu C, Zou D, et al. Hydrothermal synthesis of hollow MoS<sub>2</sub> microspheres in ionic liquids/water binary emulsions[J]. Materials Letters, 2008, 62: 3558-3560.
- [14] Tian Y, He Y, Zhu Y F. Low temperature synthesis and characterization of molybdenum disulfide nanotubes and nanorods[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 87(1): 87-90.
- [15] Lee Y H, Zhang X Q, Zhang W, et al. Synthesis of large-area MoS<sub>2</sub> atomic layers with chemical vapor deposition[J]. Adv Mater, 2012, 24(17): 2320-2325.
- [16] Peng Y, Meng Z, Zhong C, et al. Tube- and ball-like amorphous MoS<sub>2</sub> prepared by a solvothermal method[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 73(2-3): 327-329.
- [17] Sano N, Wang H, Chhowalla M, et al. Fabrication of inorganic molybdenum disulfide fillerenes by arc in water[J]. Chem Phys Lett, 2003, 368: 331-337.
- [18] Kang M A, Kin S J, Song W, et al. Fabrication of flexible optoelectronic devices based on MoS<sub>2</sub>/graphene hybrid patterns by a soft lithographic patterning method[J]. Carbon, 2017, 116: 167-173.
- [19] 向文峻, 于京, 马即同, 等. 二硫化钼磁性纳米复合材料的制备及其对水体中偶氮染料的吸附性能研究[J]. 当代化工研究, 2020(04): 133-134.
- [20] Chen X, Zhang J, Jiang X D, et al. Curved surface TiO<sub>2</sub> nanodisks coupled with MoS<sub>2</sub> as heterojunction photocatalysts with enhancing photocatalytic activity[J]. Materials Letters, 2018, 229: 277-280.
- [21] Guo N, Li H, Xu X, et al. Hierarchical Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MoS<sub>2</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> magnetic nanocomposites: Enhanced and stable photocatalytic performance for water purification under visible light irradiation[J]. Applied Surface Science, 2016, 389: 227-239.
- [22] Ran F, Zou Y, Xu Y, et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MoS<sub>2</sub>@PEI-facilitated enzyme tethering for efficient removal of persistent organic pollutants in water[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375: 121947.
- [23] Liu J, Yang Y, Bai J, et al. Hyper-Cross-linked Porous MoS<sub>2</sub>-Cyclodextrin-Polymer Frameworks: Durable Removal of Aromatic Phenolic Micropollutant from Water[J]. Anal. Chem, 2018, 90: 3621-3627.
- [24] 刘开妍. 单过硫酸盐 / 亚铁 / 硫化钼体系降解对氯苯酚效能及机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
- [25] Yang S, Li Q, Chen L, et al. Ultrahigh sorption and reduction of Cr(VI) by two novel core-shell composites combined with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and MoS<sub>2</sub>[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 379: 120797.
- [26] Wang Z W, Zhang J, Wen T, et al. Highly effective remediation of Pb(II) and Hg(II) contaminated wastewater and soil by flower-like magnetic MoS<sub>2</sub> nanohybrid[J]. Science of The Total Environment, 2020, 699: 134341.

#### 作者简介:

林镁清 (1999-), 男, 汉族, 云南保山人, 本科生, 研究方向: 吸附材料的设计与制备。

#### 通讯作者:

崔璐娟, 高级实验师。

#### 基金项目:

国家级大学生创新创业训练计划项目 (202010742097)。

(上接第 116 页)

#### 1.9 钻头出井后照片

见图 2。

#### 2 临井对比情况

①本井使用江汉 KS1652DGRX 钻头 + 垂钻 + 螺杆钻进情况 (7098m-7555m): 在灰色灰质泥岩中平均机械钻速: 16min/m; 在灰色泥岩中平均机械钻速: 15min/m;

②顺北 111 井使用江汉 KS1352DGRX + 螺杆钻进情况 (6873.55-7117.7m): 在灰色灰质泥岩中平均机械钻速: 23min/m。

#### 3 结论

①使用垂钻工具 + 螺杆在桑塔木组钻进, 在灰色泥岩中平均机械钻速 19min/m; 通过邻井岩性和钻时对比, 比单用螺杆能够一定程度提高机械钻速;

②使用垂钻工具 + 螺杆组合能有效纠控井斜, 释放钻井参数; 但在钻进过程中扭矩偏大, 对于井下情况判断会产生误判。而且钻具组合相当于三扶, 刚性较强, 本井在上提钻具过程中间断挂卡 10t, 通过活动恢复正常;

③ POWER-V+ 螺杆钻具组合对井眼稳定性要求高, 对泥浆防塌润滑要求高, 井下掉块控制不好时慎用。