矿物材料

蒙脱石层间 1T 型 MoS₂ 的限域合成及重金属吸附性能

吴鹏12,黄聪1,刘小艺1,陈情泽3,蒋浩东1,夏开胜1,李珍1,王洋1

1. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院,湖北武汉 430074;

2. 中国冶金地质总局西北地质勘查院酒泉测试中心,甘肃 酒泉 735009;

3. 中国科学院广州地球化学研究所广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室,广东广州 510640

中图分类号:TD985;TQ424 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2025)01-0060-10 DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.08.010

摘要 IT型二硫化钼(MoS₂)在污水重金属吸附领域有着巨大的潜力,但受限于合成难度大和稳定性差的问题,导致其研究和应用难以取得突破进展。在丰富、廉价的天然层状矿物蒙脱石的纳米层间域中,利用纳米限域效应,实现了 IT型 MoS₂ 在层间的直接合成,制备了蒙脱石-IT型 MoS₂ 层间复合材料(M-S)。通过扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射仪(XRD)、拉曼光谱(Raman)、X射线光电子能谱(XPS)对吸附材料的微观形貌和晶体结构进行了表征,表明产物为蒙脱石-IT型 MoS₂ 的复合材料,且 IT 相占 MoS₂ 总量达 92.5%。将所制备吸附材料用于水中 Cd^{**}的吸附,考察了溶液 pH 值、吸附时间和 Cd^{**}初始浓度对吸附效果的影响。结果表明在 pH 值为 5.0、吸附时间为 5 min、初始质量浓度为 250 mg/L 时,对 Cd^{**} 吸附性能最佳。结合理论模拟得到最佳吸附量为 43.9 mg/g,且遵循准二阶动力学方程和 Langmuir 等温吸附模型。该研究为合成 1T型二硫化钼提供了新思路,也为设计高效重金属吸附材料提供了参考。 关键词 二硫化钼;蒙脱石;限域效应;晶体结构;重金属;吸附

前言

工业废水中重金属对水体的污染严重威胁着人 们的生产生活。如何有效治理与修复水体环境已经 成为当前亟需解决的一大难题¹¹¹。吸附是目前解决水 体污染最有效和最有前途的方法之一,其中关键在于 寻找新型、高效、低成本的吸附剂。

含硫化合物因其原料来源广泛、廉价易得、易于 合成、厌氧环境中处理效率高等优点,已被广泛用于 去除重金属,特别是在治理地下水和土壤重金属污染 方面引起广泛关注^[-6]。此外,根据路易斯酸碱理论中 的软酸软碱易结合原则(Lewis soft-soft interactions), 硫化物中含硫基团比一般吸附剂的含氧官能团与重 金属亲合力高,硫化物表现出更优异的重金属离子吸 附性能^[7-11]。二硫化钼(MoS₂)是一类典型的层状过渡 金属硫化物,其边缘和表面含有丰富的硫基团,且具 有优异的化学稳定性和热力学性质^[4]。MoS₂按照晶 体结构可分为热力学稳定的 2H 型和亚稳态的 1T 型。 与 2H 型相比, 1T 型 MoS₂具有完全不同的电子结构, 更多的边缘 S 位点, 更低的重金属离子结合能以及更 大的层间距(0.98 nm), 因此在重金属吸附领域应用前 景更为广泛^[8,10]。然而 1T-MoS₂ 是亚稳态结构, 常规的 方法难以制备出纯度较高、稳定性好的 1T-MoS₂^[12-13]。 利用异质材料间的弱相互作用是合成亚稳相纳米材 料的有效途径^[14]。另外, 限域效应会显著影响插入分 子的物理化学性质^[15]。利用以上特性, 于然波等人通 过限域效应在 Ni、Fe 等层状氢氧化物材料层间高效 合成了 1T 型 MoS₂^[16]。该研究表明, 异质环境和层间 限域效应能够实现 1T 型亚稳态 MoS₂ 的高效合成。

蒙脱石晶体结构单元层由硅氧四面体和铝氧八 面体构成,根据层间吸附的阳离子种类及水分子数量 的不同,层间距在 0.3~1.1 nm 之间变化,这种结构可 为纳米材料的合成提供充足的层状空间^{17-18]}。并且蒙 脱石作为黏土矿物,其对污水中重金属离子本身就具 备一定的去除能力,因此通过水热法在蒙脱石层间合 成 1T-MoS₂具备一定的可行性,利用两者的协同作用 可以有效提高材料对重金属离子的吸附性能^[19-23]。但 现阶段针对蒙脱石重金属吸附材料的优化多集中在

收稿日期:2024-03-27

基金项目:广东省科技计划项目(2023B1212060048);新疆维吾尔自治区重大科技专项(2022A03009)

作者简介:吴鹏(1987—),男,甘肃酒泉人,博士研究生,主要从事水体污染物检测和处理等方面的工作,E-mail:416824256@qq.com。

通信作者:王洋(1992—),男,安徽阜阳人,博士,副研究员,主要从事矿物材料功能化开发等方面的研究工作, E-mail: wyisian@cug.edu.cn。

柱撑和表面改性^[24-29],通过蒙脱石层间吸附剂的复合研究还很少。

本研究以蒙脱石为原料,通过插层-水热的方法, 在蒙脱石层间限域合成 1T-MoS₂,制备重金属离子吸 附材料 M-S。此外,还探究了 1T-MoS₂占 MoS₂总量 比、pH、吸附时间、重金属离子初始质量浓度对吸附 性能的影响,以及重金属离子去除机理,以便更好地 用于水处理领域。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

试剂:蒙脱石(MT)选用申试钠基 K-10 蒙脱石, 比表面积为 240 m²/g。四水合钼酸铵 [(NH₄)₆Mo₇O₂₄· 4H₂O]、硫 脲 (CH₄N₂S)、无 水 乙 醇 (C₂H₆O)、盐 酸 (36%~38%)、四水合硝酸镉 [Cd(NO₃)₂·4H₂O]、氢氧 化钠(NaOH)等均为分析纯,试验用水为去离子水。

仪器:电子天平(CP213)、超声波清洗器 (KQ2200E)、马弗炉(KSL-1200X)、高压反应釜 (KH-100)、电热鼓风干燥箱(DHG-9030A)、恒温磁 力搅拌器(ZNCL-BSL)、移液枪(DRAGONLAB)、笔 式pH检测计(AS-PH6)、台式高速离心机(TG16-II)、 日立 SU8010 扫描电子显微镜(SEM)、XRD-600 X 射 线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM, JEOL 2100)、 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific)、DAS100 接触角测量仪。

1.2 实验研究

1.2.1 吸附材料的制备

实验中以四水合钼酸铵为钼源, 硫脲为硫源, 水 热条件下合成蒙脱石-1T型 MoS₂复合材料(M-S), 如图 1 所示。具体实验步骤如下:

(1)将 0.088 3 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 和 1 g 的蒙脱 石溶解在 50 mL 的去离子水中,搅拌 24 h。



图 1 M-S 复合材料制备流程 Fig. 1 Preparation process of M-S

(2)将搅拌好的溶液置于离心机中,于8000 r/min 下离心8min,待离心完成后,取下层沉淀,用无水乙 醇和去离子水分别洗涤2次除去残留离子,加入去离 子水后配成50mL混合液。

(3)称取 0.0762g CH₄N₂S 加入到上述混合液中, 搅拌 30 min,待溶液混合均匀后放入 100 mL 的聚四 氟乙烯内衬中,随后转入高压反应釜,于 220 ℃ 加热 24 h。冷却至室温后取出反应液,在 10 000 r/min 的转 速下离心 10 min,离心完成后取下层沉淀,分别用无 水乙醇和去离子水洗涤 2次,将所得固体置于 60 ℃ 烘箱中干燥 12 h,得到 M-S 吸附材料。

(4)参考上述流程制备 MoS₂,直接将 1.766 g 钼酸 铵和和 1.524 g 硫脲加入 50 mL 去离子水中,后续操作 参考步骤(3)。

1.2.2 Cd2+吸附实验

称取 0.1 g吸附材料,于 500 mL 锥形瓶中加入 250 mL 一定质量浓度的 Cd^{*}溶液,于室温下振荡吸附 2 h,转速为 120 r/min,采用火焰原子吸收分光光度计 (AA-win-6 880)测定吸附前后溶液中 Cd^{2*}的质量浓度。 根据式(1)计算吸附材料对 Cd^{2*}的吸附量:

$$q_{\rm e} = \frac{(\rho_0 - \rho_{\rm e})V_{\rm e}}{m} \tag{1}$$

式中: q_e 为吸附剂对离子的吸附量(mg/g); ρ_0 为吸附 材料吸附前离子的质量浓度(mg/L); ρ_e 为吸附材料吸 附后离子的质量浓度(mg/L); V_e 为溶液体积(L);m为 吸附材料质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 吸附材料表征与分析

对 MT、MoS₂和 M-S 进行了 SEM 和 TEM 测试, 结果如图 2 所示。MT 呈现大尺寸片层结构, MoS₂纳 米片为交错蜷曲而成的花球状结构, M-S 与 MT 的形 貌较为相似, 均为片层状结构, 但 M-S 纳米片的尺寸 较小, 约 2~3 μm。在 M-S 层边缘处选取两个位置进 行高分辨 TEM(HRTEM)测试, 可以看到很明显的晶 格条纹, 其中 0.63 nm 对应于 2H 型 MoS₂ 层间距, 0.90 nm 对应于 1T 型 MoS₂。同时从元素分布图看出 Mo 和 S 元素均匀地分布在蒙脱石纳米片上。

通过 XRD 和 Raman 对复合材料的物相和结构进行了分析,结果如图 3 所示。从 M-S 复合材料的 XRD 中可以看出 MoS₂ 位于 14°和 33°位置上的衍射峰,但相比于直接制备的 MoS₂ 材料, M-S 的衍射峰都较弱,这可能是因为 M-S 中 MoS₂含量不高导致的。将 M-S 的 XRD 和 TEM 结合分析,可以看到 XRD 中 14°位置上的(002)晶面的层间距为 0.63 nm,这与 TEM 的



图 2 MT(a)、MoS₂(b)和 M-S(c)的 SEM 图; M-S(d)的 TEM 图、HRTEM 图(e, f); 元素面扫图(g) **Fig. 2** SEM images of MT (a), MoS₂ (b), M-S (c), TEM (d), HRTEM (e, f) and Element mapping of M-S (g)



图 3 MT, MoS_2 和 M-S 的 XRD 图(a)和 Raman 图(b) Fig. 3 (a) XRD patterns and (b) Raman spectra of MT, MoS_2 and M-S

结果相印证,说明制备的 M-S 中含有 2H 型 MoS₂。相 比 MT,可以看到 M-S 位于 7°左右的峰发生了左移, 这可能是由于在蒙脱石层间合成的 1T 型 MoS₂ 扩充 了其层间距离。XRD 图谱中并未发现 1T 型 MoS₂ 的 特征峰,这是由于其较低的结晶度所致的。Raman 中 M-S 在 149 cm⁻¹、219 cm⁻¹、275 cm⁻¹、342 cm⁻¹处的峰 对应的是 MoS₂ 的 J₁、J₂、E¹_g、J₃振动模式,这些振动模 式与 1T 型 MoS₂ 的八面体配位结构有关¹¹²。综上,可 以判断在 M-S 复合材料中成功合成了 1T 型 MoS₂。

通过 X 射线光电子能谱(XPS)对 MoS₂和 M-S 中元素和化学态进行了分析,结果如图 4。图 4a 是 MoS₂和 M-S 的全谱图,可以看出 MoS₂的图谱中只 有 C、Mo、S、O 等元素,与蒙脱石复合后,出现了 Mg、 Na、Si、Al等元素, 且 Mo 3d 轨道峰明显偏弱, 这表明 蒙脱石和 MoS₂ 成功复合且复合材料中 MoS₂ 的含量 较少。图 4b 是 MoS₂和 M-S 的 Mo 3d 高分辨 XPS 谱 图, 可以看到 M-S 中 Mo 3d₃₂和 Mo 3d₅₂相比, MoS₂ 发生了明显的变化, 这对应于 M-S 中 1T 相的生成。 另外, 高分辨谱中除了 Mo⁴⁺的轨道峰外, 在 236 eV 处 还出现了 Mo⁶⁺的轨道峰, 这是因为部分 Mo 原子在空 气中被氧化导致的。

2.2 M-S吸附材料对 Cd²⁺的吸附性能

2.2.1 M-S 在水溶液中的分散性

材料在水溶液中的良好分散有利于吸附反应的

(b)

Intensity

Mo-O

Mo-O

Mo 3d_{5/2}

Mo 3d 5/2

S2s M-S

S 2s

MoS

224

Mo 3d_{3/2}

Mo 3d_{3/2}







图 5 MoS₂(a)和 M-S(b)水中分散的光学图; MoS₂(c)和 M-S(d)接触角光学图 Fig. 5 Optical images of MoS_2 (a) and M-S (b) dispersion in water; the contact angle measurement of MoS_2 (c) and M-S (d)

发生,图 5a 和 5b 是 MoS2 和 M-S 复合材料在水相中 的分布情况,显而易见 MoS2 难溶于水沉淀在杯底,而 M-S复合材料均匀地分布在水相中。进一步使用 DAS100 接触角测量仪测试了纯 MoS2 和 M-S 复合材 料的接触角,结果见图 5c和 5d。可以看出,纯相 MoS, 接触角为 92.3°~92.5°, 呈现出明显的疏水性; 而 相比于 MoS₂ 材料, M-S 复合材料接触角仅为 24.6°~ 25.6°, 这证明了与蒙脱石复合后, M-S 复合材料亲水 性大大增加。这是因为 MoS2 类 2D 层状材料很容易 与空气中的碳氢化合物结合形成一层表面能较低的 薄膜,从而使得 MoS2 与水溶液的接触角增大,呈现疏 水特性。在蒙脱石层间合成 1T-MoS₂, 不仅可以借助 黏土矿物本身良好的亲水性优势,而且可以减少 MoS₂ 与空气的接触,以抑制碳氢化合物薄膜的形成,这使 得复合材料 M-S 的亲水性大大增强¹²⁰。亲水性的增 加极大地增加了复合材料与重金属离子的接触,从而

促进吸附反应的发生。

2.2.2 M-S 中 1T-MoS₂ 含量和溶液 pH 值对 M-S 吸附 Cd²⁺性能的影响

通过控制 MoS2 前驱体(钼酸铵和硫脲)和蒙脱石 的质量比(MoS2前驱体/蒙脱石分别为2%,4%,6%, 8%, 10%), 制备了一系列 M-S 复合材料, 并通过 XPS 的 Mo 3d 轨道分峰来计算样品中 MoS, 的 2H 和 1T 相 含量,结果见图 6。可以看出随着 MoS2 前驱体的增加, 1T相含量先增加后减少,且8% M-S样品1T相占 MoS₂含量最高,达到了92.5%,这是因为前驱体含量 较少时, MoS₂在蒙脱石中的晶核生长受限导致发育 不完全, M-S体系中的1T相成分未达到最大值;伴随 着前驱体含量的增加,蒙脱石层间利用充分,1T相含 量达到最大值;继续增加,导致 MoS2 在蒙脱石表面富 集,2H相含量增加¹¹⁶。



图 6 不同二硫化钼含量的 M-S 复合材料 Mo 3d XPS 图谱(a—MoS₂; b-f 2%, 4%, 6%, 8%, 10% M-S) Fig. 6 Mo 3d XPS spectra of pure MoS₂ (a), 2%, 4%, 6%, 8%, 10% M-S (b-f)





图 7 (a)不同 MoS_2 含量的 M-S 样品对 Cd²⁺的吸附; (b) pH 对 MT、 MoS₂ 和 M-S 吸附 Cd²⁺的影响 Fig. 7 (a) Adsorption of Cd²⁺ by samples of different components; (b) Effect of pH on the adsorption of Cd²⁺ by MT, MoS₂ and M-S

为了了解 1T 相含量对 M-S 吸附重金属离子的 影响,实验测试了不同成分吸附材料对 Cd*的吸附性 能,结果如图 7a 所示。0% M-S 为 MT 样品,其对 Cd** 的吸附量为 21.2 mg/g,随着 MoS₂ 前驱体的增加,对 Cd*的吸附量先增大后减小,其规律与上文中 1T 相含 量的变化趋势一致,8% M-S 样品对 Cd*具有最大吸 附量,达 28.5 mg/g,明显高于纯 2H-MoS₂ 的 17 mg/g。 这是因为 1T-MoS₂ 与重金属离子(如 Cd*)之间的结 合能比 2H-MoS₂低,并且 1T 相边缘富含丰富的 S 位 点,这些 S 位点为 Cd*和 S 元素的结合提供了条件,从 而使得样品的吸附性能增强。因此 1T 相含量越高, 吸附性能越好。由于 8% M-S 样品的吸附性能最好, 后续实验选用该含量。

图 7b 为 溶 液 pH 值 对 MT、MoS₂ 和 M-S 吸 附

Cd^{**}性能的影响。可以看出, MT、MoS₂和 M-S 的吸 附量随着 pH 的增大呈现先增大后减小的现象, 这是 因为 pH 值过低时, 溶液中的 H^{*}会和 Cd^{**}之间产生竞 争关系, 抑制吸附剂中的活性位点与 Cd^{**}结合。当 pH 值过高时, 初始溶液中 Cd^{**}会与水中的 OH⁻发生反 应, 导致溶液的初始浓度降低, 从而引起吸附 M-S 吸 附性能的下降, 实验结果表明 M-S 在 pH 为 5 时, 三 种材料对 Cd^{**}有着最好的去除效果。

2.2.3 吸附时间对 M-S 吸附 Cd²⁺性能的影响

通过分析吸附时间和复合材料吸附性能的关系 来研究 MT、MoS₂和 M-S 对 Cd^{**}的吸附动力学。在 时间变量下,吸附剂对 Cd^{**}的吸附量变化如图 8a 所示, MT 在 10 min 左右达到吸附饱和,最大吸附值为 23 mg/g,





图 8 (a)吸附剂对 Cd^{*+}的吸附量随吸附时间变化; 准一阶(b)和准二阶(c)动力学模型的拟合 Fig. 8 (a) Adsorption capacity of Cd^{*+} by adsorbents with time; Fitted plots of quasi-first-order (b) and quasi-second-order (c) kinetic models, respectively

表 1	不同吸附剂对	寸Cd²⁺的吸	附动力学参数	
			0.11.00	

 Table 1
 Adsorption kinetic parameters of different adsorbents to Cd²⁺

材料 ($C /(m \alpha I^{-1})$	$a (ma/a^{-1})$	准一阶动力学吸附		准二阶动力学吸附			
	C ₀ /(Ing·L)	$q_{\exp}(\max/g)$	$q_{ m cal}/(m mg\cdot g^{-1})$	K_1 /min	R^2	$q_{ m cal}/(m mg\cdot g^{-1})$	$K_2/(\mathbf{g}\cdot\mathbf{mg}^{-1}\cdot\mathbf{min}^{-1})$	R^2
MT	50	23	2.1	0.010 67	0.163 97	20.2	0.128 2	0.998 62
MoS2	50	17	1.7	0.008 03	0.204 17	16.2	0.301 9	0.980 72
M-S	50	29	1.4	0.009 69	0.303 63	28.5	0.244 1	0.999 88

而 MoS₂和 M-S在 5 min 就吸附饱和, 两者的最大吸 附值分别为 17 和 29 mg/g, 这说明蒙脱石和 MoS₂复 合后吸附速率和吸附量明显增大。运用准一阶和准 二阶动力学方程对三者的吸附动力学曲线进行拟合, 经计算拟合得到的结果见图 8b、8c 和表 1。可以看出 准二阶动力学方程的拟合效果(*R*²~1)明显优于准一阶 动力学方程, 这表明三种吸附剂对 Cd^{**}的吸附都以化 学吸附为主。另外, 准二阶动力学方程计算得到 MT、 MoS₂和 M-S 对 50 mg/L 的 Cd^{**}溶液的吸附速率常数 分别为 0.128 2、0.301 9 和 0.244 1 g/(mg·min)。这归因 于 M-S 中合成的 1T-MoS₂ 与 Cd^{**}之间具有极快的反 应动力学速率, 并且层边缘有大量的 S 原子活性位点, 增强了复合材料的 Cd^{**}吸附性能。

2.2.4 初始浓度对 M-S 吸附 Cd²⁺性能的影响

实验探究了 Cd²⁺初始浓度对吸附剂吸附性能的 影响,结果见图 9a。MT、MoS₂ 和 M-S 对 Cd²⁺的吸附

量随着 Cd²⁺初始浓度的上升而增加,但增加幅度逐渐 平缓,最后达到最大值。三者中,吸附性能大小排序 为M-S>MT>MoS2。为了进一步分析三种吸附剂对 Cd^{*}的吸附关系,我们使用 Langmuir 和 Freundlich 模 型对上述数据进行拟合[23],根据两种模型处理上述数 据得到的结果见图 9b、9c 和表 2。可以看出, Langmuir 模型线性拟合效果(R²=0.99538、0.99704和0.99187) 明显优于 Freundlich 模型 (*R*²=0.954 47、0.964 4 和 0.973 35), 说明 MT、MoS₂和 M-S 对重金属 Cd²⁺的 吸附为单层吸附,吸附过程中吸附质之间不存在相互 作用。进一步计算得到三种吸附剂对 Cd*的最大吸 附量分别为 23.5、32.1 和 43.9 mg/g, 蒙脱石和 MoS, 复合后对 Cd^{**}的吸附性能明显增强。表 3 是蒙脱 石基 Cd^{*}吸附材料的性能对比,可以看出 M-S 对重 金属 Cd²⁺的吸附明显优于多数蒙脱石基重金属吸附 材料。



图 9 (a)吸附剂对 Cd^{*+}的吸附量随 Cd^{*-}初始浓度变化; Langmuir(b)和 Freundlich(c)吸附等温线模型的拟合 Fig. 9 (a) Adsorption capacity of adsorbents to Cd^{*+} with initial concentration of Cd^{*+}; Fitted plots of the langmuir (b) and freundlich (c) adsorption isotherm models

表 2	谷吸附剂对	Cdf的吸附等温线参数	

Table 2	Adsorption	isotherm	parameters	of Co	i" by	adsorbents
---------	------------	----------	------------	-------	-------	------------

材料 —	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_{ m m}/(m mg\cdot g^{-1})$	$K_{\rm L}/({\rm L}\cdot{\rm mg}^{-1})$	R ²	1/n	$K_{\mathrm{F}}/(\mathrm{mg}\cdot\mathrm{g}^{-1})$	R^2
MT	32.1	0.014 68	0.995 38	0.577 51	1.337 48	0.954 47
MoS_2	23.5	0.017 54	0.997 04	0.562 33	1.567 36	0.964 4
M–S	43.9	0.013 96	0.991 87	0.396 23	4.204 07	0.973 35

of

表 3 蒙脱石基吸附材料对 Cd²⁺的吸附性能对比

 Table 3
 Comparison
 of
 Cd²⁺
 adsorption
 properties

 montmorillonite
 based
 adsorbents
 second
 second

吸附剂	Cd ²⁺ 吸附量/(mg·g ⁻¹)	参考文献
蒙脱石钢渣复合材料	9.76	24
改性蒙脱石	16.54	25
活性炭/钛柱撑蒙脱石	27.97	26
针铁矿-蒙脱石复合材料	19.95	27
碳改性铝柱蒙脱石	28.0	28
活性炭复合钛柱撑蒙脱石	27.5	29
蒙脱石/IT-MoS2复合材料	43.9	本工作

2.3 M-S吸附材料对Cd²⁺吸附机理

为了研究 M-S 对 Cd*的吸附机理,实验还对比 了 Cd*吸附前后 M-S 的 XRD 物相变化,结果见图 10。 可以看到 M-S 在吸附前 20=14°位置存在 MoS₂的 (002)晶面衍射峰,在吸附 Cd*后,该衍射峰很明显变 弱甚至消失,另外吸附后的样品在 29°位置的衍射峰 变强,该位置对应 CdS 的(101)晶面,并且在 25°和 26.8°的位置都出现了 CdS 的(100)和(002)晶面衍射 峰,这证明 M-S 在吸附 Cd*时, MoS₂边缘的 S 位点与 Cd*发生了化学反应生成了 CdS,这与准二阶动力学 模型的结果相印证。

为了进一步研究 M-S 对 Cd2+的吸附机理,实验还 对比了 Cd²⁺吸附前后 M-S 的 XPS 图谱,结果见图 11。 图 11a 是 M-S 吸附 Cd²⁺前后的 XPS 全谱图, M-S 在 吸附 Cd2+后出现了 Cd 3d 能谱,这说明 Cd2+被 M-S 成 功吸附。图 11b 和 11c 分别为吸附前后的 Mo 3d 和 S 2p 轨道的高分辨 XPS 谱, 可以看到, 吸附后 M-S 的 Mo 3d_{3/2}和 Mo 3d_{5/2}轨道峰分别由吸附前的 231.8 eV 和 228.5 eV 偏移到了 232.2 eV 和 228.9 eV, 这说明 Mo在Cd²⁺吸附过程中发挥了作用。另外,在236 eV 处的 Mo[®]的峰明显增强,这是因为在吸附过程中, MoS₂中的 Mo⁴⁺被氧化成了 Mo⁶⁺。此外,图 11c中, M-S的S2p1/2和S2p2/3轨道峰也由吸附前的162.6eV 和 161.4 eV偏移到了 163 eV 和 162.1 eV, 这是因为在 吸附过程中, MoS2边缘的S位点和Cd2+发生了化学反 应生成了 CdS, 这与图 11d 中 Cd 3d32 和 Cd 3d52 轨道 峰相印证,证实了 M-S 在吸附过程中 CdS 的生成。 M-S对Cd²⁺的吸附与层边缘的S位点数量息息相关,



图 10 M-S 对 Cd^{*}吸附前后的 XRD 对比 Fig. 10 XRD patterns of M-S before and after adsorption of Cd^{*}

S位点越多,吸附反应更容易进行,因此S位点较多的1T-MoS₂含量越高,吸附剂吸附性能越好,这与图7结果一致。

结合以上实验结果分析,可以得出蒙脱石-MoS₂ 复合材料对 Cd*的吸附机理,如图 12 所示。M-S 吸 附 Cd*主要是两种方式:(1)蒙脱石中的阳离子(如 Na*) 与溶液中的 Cd*进行离子交换从而使 Cd*进入蒙脱石 以达成吸附;(2)进入 M-S 层间的部分 Cd*会和富含 S 位点的 1T 相 MoS₂ 发生化学反应形成 CdS。两者的 协同作用增强了复合材料的镉离子吸附性能。

3 结论

本研究以蒙脱石和二硫化钼前驱体为原料,利用 蒙脱石的层间限域效应,通过插层-溶剂热法,成功合 成了蒙脱石-1T型 MoS₂ 层间复合材料 M-S,且 1T 相 的含量占二硫化钼总量最高达可达 92.5%。M-S 复合 材料对 Cd²⁺的吸附符合准二阶动力学模型和 Langmuir 吸附等温线模型,属于化学吸附和单层吸附。在 pH 值为 5.0、吸附时间为 5 min、初始质量浓度为 250 mg/L 时,该吸附剂对 Cd²⁺吸附性能最佳。结合理论模拟得 到最佳吸附量为 43.9 mg/g,明显优于蒙脱石和 MoS₂。 机理分析表明,将 MoS₂ 插入蒙脱石中,一方面改善了 MoS₂ 在水溶液中的分散性,另一方面可以利用蒙脱 石的黏土矿物特性协同吸附重金属离子。该研究为 合成 1T 型二硫化钼及构筑高效重金属吸附材料提供 了参考。



图 11 M-S 对 Cd²⁻吸附前后的 XPS 对比(a—全谱; b—Mo 3d; c—S 2p 和 d—Cd 3d) Fig. 11 XPS spectra of M-S before and after adsorption of Cd²⁻ (a—survey spectra; b—Mo 3d; c—S 2p and d—Cd 3d)



◎Na ●Cd ◎Mo ◎S

图 12 蒙脱石-MoS₂复合材料对 Cd²⁺的吸附机理 Fig. 12 Adsorption mechanism of Montmorillonite-MoS₂ composites on Cd²⁺

参考文献:

[1] 董颖博,林海,李冰.环境矿物材料[M].北京:冶金工业出版社, 2020.

DONG Y B, LIN H, LI B. Environmental mineral material [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2020.

[2] 鲁安怀. 天然铁的硫化物净化含铬污水的新方法[J]. 地学前缘, 1998, 5(1/2): 342.

LU A H. A new method for purification of chromium–containing wastewater by natural iron sulfide [J]. Geoscience Frontiers, 1998, 5(1/2): 342.

- [3] 石俊仙,鲁安怀,陈洁.天然黄铁矿除 Cr(\I)中 Cr₂S₃物相的发现
 [J].岩石矿物学杂志,2005,24(6):539-542.
 SHI J X, LU A H, CHEN J. The discovery of Cr₂S₃ phas during the treatment of Cr (\I) by natural pyrite[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2005, 24(6):539-542.
- [4] 修其慧. 过渡金属氧硫化物及其复合材料去除重金属离子的吸附 机制研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.

XIU Q H. Study on adsorption mechanism of transition metal oxide/sulfide and their composite materials for removal of heavy metal ions[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2019.

[5] 张翔. 一种新型硫化物重金属捕集剂的合成与应用[J]. 广州化工, 2014, 42(19): 130-132.

ZHANG X. The synthesis and application of a kind of sulfide for wastewater with heavy metal lons treatment[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(19): 130–132.

 [6] 汪辰, 毕磊, 潘纲. 硫化锰纳米颗粒高效去除重金属镉[J]. 环境工 程学报, 2020, 14(1): 24-33.
 WANG C, BI L, PAN G. High-efficiency removal of heavy metal

cadmium by manganese sulfide nanoparticles[J]. Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(1): 24–33.

- [7] 刘阳,张新波,赵樱灿.二维 MoS,纳米材料及其复合物在水处理中的应用[J].化学进展,2020,32(5):642-655.
 LIU Y, ZHANG X B, ZHAO Y C. Two-dimensional MoS₂ nanomaterials and applications in water treatment[J]. Progress in Chemistry, 2020, 32(5): 642-655.
 [8] 陈德良,董会娜,张锐.二硫化钼基纳米复合材料的构筑与应用
- [J]. 郑州大学学报 (工学版), 2015, 36(6): 18-29. CHEN D L, DONG H N, ZHANG R. Advances in synthesis and applications of molybdenum disulfide based nanocomposites[J]. Journal of Zhengzhou University (Engineering Science), 2015, 36(6): 18-29.
- [9] 杜森,张馨. 二维纳米材料在水处理中的应用研究进展[J]. 无机盐 工业, 2020, 52(1): 17-21.
 DU M, ZHANG X. Progress in application research of two-dimensional nanomaterials in water treatment[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(1): 17-21.
- [10] LI Z, FAN R, HUA Z, et al. Ethanol introduced synthesis of ultrastable 1T-MoS₂ for removal of Cr(VI)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 394: 122525.
- [11] WANG Z, SIM A, URBAN J J, et al. Removal and recovery of heavy metal ions by two-dimensional MoS₂ nanosheets: performance and

mechanisms[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52: 9741–9748.

- [12] KANG Y, NAJMAEI S, LIU Z, et al. Plasmonic hot electron induced structural phase transition in a MoS₂ monolayer[J]. Advanced Materials, 2014, 26: 6467–6471.
- [13] YIN Y, HAN J, ZHANG Y, et al. Contributions of phase, sulfur vacancies, and edges to the hydrogen evolution reaction catalytic activity of porous molybdenum disulfide nanosheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138: 7965–7972.
- [14] LIU W, XU S, GUAN S, et al. Confined synthesis of carbon nitride in a layered host matrix with unprecedented solid-state quantum yield and stability[J]. Advanced Materials, 2018, 30(2): 1704376.1-1704376.8.
- [15] LI Z, ZHANG X, CHENG H, et al. Confined synthesis of 2D nanostructured materials toward electrocatalysis[J]. Advanced Energy Materials, 2020(11):10. DOI:10.1002/aenm.201900486.
- [16] CHEN X, WANG Z, WEI Y, et al. High phase-purity 1T-MoS₂ ultrathin nanosheets by a spatially confined template[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 131: 17785–17788.
- [17] 陈方明, 陆琦. 天然矿物材料在废水处理中的应用[J]. 化工矿产地质, 2004, 26(1): 35-40.
 CHEN F M, LU Q. The application of natural mineral materials to the disposal of wastewater[J]. Geology of Chemical Minerals, 2004, 26(1): 35-40.
- [18] 陈尧,马玉龙,谢丽,等. 有机蒙脱石的制备及其应用研究进展
 [J]. 材料导报, 2009, 23(14): 432-434+438.
 CHEN Y, MA Y L, XIE L, et al. Development of preparation and application of organic-montmorillonite[J]. Materials Reports, 2009, 23(14): 432-434+438.
- YANG X, ZHU H, LIU J, et al. A mesoporous structure for efficient photocatalysts: Anatase nanocrystals attached to leached clay layers[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 112: 32–44.
- [20] PENG K, FU L, YANG H, et al. Hierarchical MoS₂ intercalated clay hybrid nanosheets with enhanced catalytic activity[J]. Nano Research, 2017, 10: 570–583.
- [21] WANG Z, SIM A, URBAN J J, et al. Removal and recovery of heavy metal ions by two-dimensional MoS₂ nanosheets: Performance and mechanisms[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(17): 9741–9748.

- [22] ZHAN W, YUAN Y, ZHANG X, et al, Efficient and selective Lead (II) removal within a wide concentration range through chemisorption and electrosorption coupling process via defective MoS₂ electrode[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 329: 125183.
- [23] 夏银,刘月迎,王丽娟,等. 蛭石对水中重金属离子的吸附性能
 [J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(5): 1357-1363.
 XIA Y, LIU Y Y, WANG L J, et al. Adsorption properties of heavy metal ions in water by vermiculite[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2022, 50(5): 1357-1363.
- [24] 来雪慧, 闫彩, 任晓莉, 等. 蒙脱石--钢渣复合吸附颗粒对水中 Cd^{**} 的吸附及其它离子的影响研究[J]. 中北大学学报 (自然科学版, 2018, 39(5): 566-571.
 LAI X H, YAN C, REN X L, et al. Research on Cd^{**} adsorption and effects of heavy ions of montmorillonite-slag composite particle[J]. Journal of North University of China (Natural Science Edition), 2018, 39(5): 566-571.
- [25] 江湛如,黄放,张攀,等.两种天然矿物改性材料对模拟废水中 Cd^{**}的吸附特性[J].环境科学研究,2019,32(2):356-364. JIANG Z R, HUANG F, ZHANG P, et al. Adsorption characteristics of cadmium(II) simulated wastewater by two organic modified mineral materials[J]. Research of Environmental Sciences, 2019, 32(2): 356-364.
- [26] 赵徐霞, 钛柱撑蒙脱石复合吸附剂的制备及对 Cd*的吸附研究
 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2019.
 ZHAO X X. The preparation of activated carbon/titanium pillared montmorillonite composite adsorbent and adsorption of cadmium
- ions[D]. Guiyang: Guizhou University, 2019.
 [27] 刘琦,任帮政,张是洲,等. Cd^{**}在针铁矿蒙脱石及铁-蒙复合物上的吸附特性[J],现代盐化工. 2021, 48(2): 41–43.
 LIU Q, REN B Z, ZHANG S Z, et al. Adsorption characteristics of Cd^{**} on goethite-montmorillonite complexes[J]. Modern Salt and Chemical Industry. 2021. 48(2): 41–43.
- [28] YU R, WANG S, WANG D, et al. Removal of Cd²⁺ from aqueous solution with carbon modified aluminum-pillared montmorillonite[J]. Catalysis Today, 2008, 139: 135–139.
- [29] ZHAO X, TUO B, LONG S, et al. Study on adsorption of Cd²⁺ by Ti-pillared montmorillonite-mixed activated carbon[J]. Micro & Nano Letters, 2021, 16(5): 304-312.

Confinement Synthesis of 1T Molybdenum Disulfide at the Interlayer of Montmorillonite and the Adsorption Properties of Heavy Metal Ions

WU Peng^{1,2}, HUANG Cong¹, LIU Xiaoyi¹, CHEN Qingze³, JIANG Haodong¹, XIA Kaisheng¹, LI Zhen¹, WANG Yang¹

1. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China;

2. Northwest of China Metallurgical Geology Bureau of Geological Prospecting Institute Jiuquan Testing Center, Jiuquan 735009, Gansu, China;

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, Guangdong, China

Abstract: 1T molybdenum disulfide (MoS₂) has great potential for heavy metal adsorption in sewage. However, due to the difficulty of synthesis and poor stability, the research and application of 1T MoS₂ adsorption materials are difficult to achieve breakthroughs. In this paper, the direct synthesis of 1T MoS₂ in the interlayer of the rich and cheap natural layered mineral montmorillonite is realized by nano confinement effect, and the adsorbent of montmorillite–1T MoS₂ interlayer composite material (M–S) is constructed. By means of scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X–ray diffractometer (XRD), Raman spectroscopy, X–ray photoelectron spectroscopy (XPS), the successful synthesis of 1T MoS₂ in M–S has been proved, and the content of 1T phase is up to 92.5%. The prepared adsorbent materials were utilized for the efficient removal of Cd²⁺ from aqueous solutions, and the impacts of pH value, adsorption time, and initial Cd²⁺ concentration on the adsorption process were systematically investigated. The findings revealed that optimal adsorption performance was achieved at a pH value of 5.0, an adsorption time of 5 minutes, and an initial Cd²⁺ concentration of 250 mg/L. In conjunction with theoretical simulation, the optimal adsorption capacity was determined to be 43.9 mg/g, in accordance with the quasi–second–order kinetic equation and Langmuir isothermal adsorption model. This study presents a novel approach for synthesizing 1T phase molybdenum disulfide, and also offers valuable insights for the development of efficient heavy metal adsorbents.

Keywords: molybdenum disulfide; montmorillonite; confinement effect; crystal structure; heavy metal; adsorption

引用格式:吴鹏,黄聪,刘小艺,陈情泽,蒋浩东,夏开胜,李珍,王洋.蒙脱石层间 1T 型 MoS₂ 的限域合成及重金属吸附性能[J]. 矿产保护与 利用, 2025, 45(1): 60-69.

WU Peng, HUANG Cong, LIU Xiaoyi, CHEN Qingze, JIANG Haodong, XIA Kaisheng, LI Zhen, WANG Yang. Confinement synthesis of 1t molybdenum disulfide at the interlayer of montmorillonite and the adsorption properties of heavy metal ions[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2025, 45(1): 60–69.

投稿网址: http://kcbhyly.xml-journal.net

E-mail: kcbh@chinajoumal.net.cn