·研究论文·

文章编号：1001-5493(2024)06-0469-12 DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2024060469

宽层间距MoS_2纳米片对水中重金属Cu(II)的吸附性能研究*

张梦, 聂广泽**, 仲兆祥

(南京工业大学环境科学与工程学院, 南京 211816)

摘 要：通过水热法制备宽层间距的二硫化钼 (W-MoS_2) 纳米片，并将其用于吸附水中的游离态和络合态Cu(II)。实验结果表明，W-MoS_2对水中铜离子 (Cu^{2+})、柠檬酸铜 (Citrate-Cu) 和乙二胺四乙酸铜 (EDTA-Cu) 均有优良的吸附效果，其吸附等温线符合Langmuir吸附模型，计算得到最大吸附量分别为55.71、23.45和9.72 mg/g。W-MoS_2对Cu^{2+}的吸附在90 min内达到平衡，对Citrate-Cu和EDTA-Cu的吸附在240 min内达到平衡，其吸附过程均符合准二级动力学模型。此外，W-MoS_2对3种形态的Cu(II)均表现出优异的吸附选择性。通过XPS、FTIR分析揭示了MoS_2吸附Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu的主要作用机制为表面丰富的S基团与Cu之间的配位络合。本研究为MoS_2纳米材料去除废水中不同形态的Cu(II)提供了技术参考。

关键词：二硫化钼，吸附，重金属Cu(II)，水处理

中图分类号：X703 **文献标志码：**A

1 前 言

重金属Cu(II)具有化学稳定性、难生物降解和生物毒性等特性，一旦进入水体，可通过饮用水、食物链等途径进入人体富集，从而对人类生命健康产生威胁[1]。水中Cu(II)的存在形态主要有游离态铜 (以Cu^{2+}为主) 和络合态铜 (如柠檬酸铜 (Citrate-Cu)、草酸铜和乙二胺四乙酸铜 (EDTA-Cu)) 2类[2]。游离态铜具有较高的迁移速率，易被动植物吸收[3]；而络合态铜通常具有较高的稳定性与水溶性，往往表现出更高的环境毒性[4]。因此，同时去除废水中游离态铜和络合态铜具有重要意义。

目前，去除废水中Cu(II)的方法主要包括化学沉淀法、离子交换法、膜分离法、生物处理法和吸附法等[5-9]。化学沉淀法处理Cu^{2+}具有操作简单、处理效率高的优点，但由于络合态铜在较宽的pH范围内可溶，因此利用化学沉淀法处理络合态铜很难达到理想效果[10]。离子交换法具有良好的去除游离态铜的能力，但由于络合态铜的相对分子质量较大，需要先对其进行预处理，以提高络合态铜的去除率[11]。膜分离法可以实现游离态铜和络合态铜的分离去除，但需要选择合适的膜材料，且工艺要求严格、成本较高、膜孔易堵塞[12]。生物处理法表现出较好的处理游离态铜效果，然而，络合态铜的稳定性较高，生物处理法很难将其直接处理[13]。相较于其他处理方法，吸附法具有简单高效、投入成本低、操作简单、产生的二次污染较少等优点，在实际应用中被广泛使用[14]。目前采用吸附法去除水中Cu(II)的研究非常普遍，然而同时具备较优异的游离态铜和络合态铜去除性

* 收稿日期：2024-03-22
基金项目：江苏省自然科学基金 (基金号 BK20221318).
作者简介：张梦 (1995—)，硕士研究生.
**通信作者：聂广泽，E-mail: gznie@njtech.edu.cn
引用本文：张梦, 聂广泽, 仲兆祥. 宽层间距MoS_2纳米片对水中重金属Cu(II)的吸附性能研究 [J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(6): 469-480.
Citation: ZHANG Meng, NIE Guang-ze, ZHONG Zhao-xiang. Adsorption Performance of Cu(II) on Molybdenum Disulfide Nanosheets with Wide Interlayer Spacing [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(6): 469-480.

能的吸附剂还比较少见。

近年来，二硫化钼 (MoS_2) 作为新兴的纳米吸附剂备受关注。MoS_2是一种二维层状富硫材料，其可以通过与水体中重金属离子产生特异性络合作用形成金属-硫键，从而达到净化效果[15]。此外，由于合成过程中氧化还原反应与缺陷的形成，MoS_2通常呈现表面负电荷，对带正电荷的重金属离子起到静电吸附作用。Zhang等[16]比较了几种常见重金属离子在单层MoS_2纳米片上的吸附性能，研究发现MoS_2对重金属离子的吸附能从高到低的顺序为Ni^{2+}>Cr^{3+}>Cu^{2+}>Pb^{2+}>Cd^{2+}>Zn^{2+}>Hg^{2+}。修其慧等[17]使用一步水热法合成MoS_2纳米材料，并研究了其吸附Cu^{2+}的性能，发现MoS_2对Cu^{2+}的最大吸附量可以达到221.3 mg/g。然而，有关MoS_2吸附金属络合物的研究相对较少。此外，尽管MoS_2在吸附金属离子方面表现出较好的潜力，但自然状态下其相邻层间距过小 (0.62 nm)，导致层间活性位点无法充分暴露，从而影响对重金属离子的吸附。为解决这一问题，Ai等[18]通过水热法制备了多层MoS_2纳米片，将MoS_2层间距从原来的0.62 nm扩大至0.94 nm。层间距的增大使内部S原子暴露更多，从而实现了极高的Hg吸附能力，与理论最大吸附量2506 mg/g一致。同时，该材料表现出快速的吸附动力学和出色的Hg选择性能。

本研究拟通过简单的水热法合成宽层间距的MoS_2纳米材料，探究其对Cu^{2+}以及络合态铜的吸附性能。通过系列静态吸附实验，评价MoS_2对Cu^{2+}和络合态铜的吸附性能，并通过X射线光电子能谱 (XPS) 和傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 表征手段，分析MoS_2吸附废水中不同形态铜的机理，从而为去除水中不同形态铜提供理论依据和技术参考。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

试剂：乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-Na_2)、柠檬酸二钠、六水合氯化镁 ($MgCl_2$•$6H_2O$)、五水硫酸铜 ($CuSO_4$•$5H_2O$)、氯化钠 (NaCl)、硫酸钠 (Na_2SO_4)、硝酸钠 ($NaNO_3$)，购自国药集团化学试剂有限公司；无水氯化钙 ($CaCl_2$)、氢氧化钠 (NaOH)，购自西陇科学股份有限公司；盐酸 (HCl)、硝酸 (HNO_3)、无水乙醇，购自上海凌峰化学试剂有限公司。以上化学试剂均为分析纯。

仪器：BS224S电子天平，北京赛多利斯科学仪器有限公司；DZF-6022真空干燥箱，上海一恒科学仪器有限公司；THZ-82水浴恒温振荡器，金坛市精达仪器制造有限公司；PHSJ-5 pH计，北京赛多利斯科学仪器有限公司；JJ-160W电动搅拌器，金坛市医疗仪器厂；ICP-5000电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES)，杭州聚光科技股份有限公司；Phaser X-射线衍射分析仪 (XRD)，德国布鲁克公司；Gemini 300扫描电子显微镜 (SEM)，德国Zeiss公司；K-Alpha+ X射线光电子能谱，美国Thermo Scientific公司；Sizer 300型Zeta电位分析仪，英国Malvern公司；FTIR-650傅里叶红外光谱仪，天津港东科技有限公司。

2.2 实验方法

2.2.1 MoS_2纳米材料的制备

通过经典的水热法合成宽层间距的MoS_2纳米材料，记为W-MoS_2，具体步骤为：将60 mmol/L四水钼酸铵和2 mmol/L硫脲溶解在70 mL去离子水中，并转移至100 mL以聚四氟乙烯为内衬的不锈钢高压反应釜中，在180 ℃下反应20 h后，将得到的产物过滤并用去离子水与无水乙醇交替洗涤3遍，于冷冻干燥机中进行冻干处理备用。本研究同时制备了常见的2H相窄层间距的MoS_2纳米材料进行对比，其制备方法和W-MoS_2类似，不同之处在于反应温度为220 ℃[18]，该材料记为N-MoS_2。

2.2.2 分析方法

使用SEM观察MoS_2的微观形貌；采用XRD对材料进行物相分析；采用Zeta电位分析仪对材料在不同pH下所带电荷进行分析；对吸附Cu(II)前后的W-MoS_2进行XPS和FTIR分析，探究W-MoS_2对Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu的吸附机理；采用ICP-OES测定溶液中的Cu(II)浓度，测试前样品通过0.45 μm滤膜过滤并用质量分数为2%的硝酸酸化。

2.3 吸附性能评价方法

2.3.1 吸附等温线

分别配制初始质量浓度为5~50 mg/L的Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu溶液50 mL置于150 mL三角烧瓶中，分别加入25 mg W-MoS_2，

将其放置于298 K的恒温水浴摇床中振荡24 h，将溶液滤出后通过ICP测定样品中Cu(II)含量并计算吸附量。

2.3.2　吸附动力学实验

配制初始质量浓度为20 mg/L的Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu溶液500 mL，加入250 mg W-MoS_2，在298 K下匀速搅拌。按照设定好的时间间隔，取样测定溶液中Cu(II)含量，并计算该时间点下吸附量。

2.3.3　pH影响实验

配制初始质量浓度为20 mg/L的Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu溶液50 mL，置于150 mL三角烧瓶中。使用HCl与NaOH调节溶液pH至实验设定值(1~7)，分别加入25 mg W-MoS_2，于298 K下的恒温水浴摇床中振荡24 h以达到吸附平衡。记录平衡pH，并测定溶液中剩余Cu(II)的浓度。

2.3.4　共存离子影响实验

配制初始质量浓度为20 mg/L的Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu溶液50 mL于150 mL三角烧瓶中，添加不同浓度的共存离子(Cu^{2+}溶液选择Mg^{2+}、Ca^{2+}、Na^{+}作为共存离子；Citrate-Cu和EDTA-Cu溶液选择NO_3^-、SO_4^{2-}和Cl^-作为共存离子，添加量依次为污染物摩尔浓度的0、1、5、10、25、50倍)，加入25 mg W-MoS_2后于298 K反应24 h，测定溶液中剩余Cu(II)的浓度。

2.3.5　有机配体含量对W-MoS_2去除络合态铜的影响实验

配制初始质量浓度为20 mg/L的Citrate-Cu和EDTA-Cu溶液50 mL于150 mL三角烧瓶中，添加不同质量的配体使得配体与金属的摩尔比为0.5∶1、1∶1、2∶1、5∶1。投加25 mg相应份数的W-MoS_2。

2.3.6　静态吸附-脱附循环实验

配制质量浓度为20 mg/L的Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu溶液各50 mL，分别加入25 mg W-MoS_2于150 mL三角烧瓶中反应平衡后，将溶液滤出测定剩余Cu(II)浓度。随后以0.5 mol/L HCl和5 mmol/L EDTA-Na_2的混合溶液为脱附剂，常温脱附7 h，过滤后测定脱附液中Cu(II)含量。重复上述操作5次，计算出每轮循环中材料的吸附量与脱附率。

3　结果与讨论

3.1　W-MoS_2的表征

图1(a)是通过水热法制备得到的W-MoS_2的SEM图像，可以观察到吸附剂是由纳米片组装形成的纳米花状结构，这种纳米花状结构可以提供较多的吸附活性位点用于吸附水中的污染物[19]。图1(b)展示了W-MoS_2的XRD图谱，在2θ=32.48°、35.12°和57.38°处产生的衍射峰分别与六方晶相MoS_2 (JCPDS No.37-1492)的(100)、(102)以及(110)晶面相匹配[20]。以N-MoS_2的XRD图谱为对比，图中可以明显观察到N-MoS_2的(002)晶面的衍射角和标准图谱相比未发生明显偏移，而W-MoS_2的(002)晶面的衍射角从标准谱图的14.4°转移到较低的9.0°，进一步通过Bragg方程计算出W-MoS_2的(002)晶面的层间距为0.94 nm，远大于六方晶相2H型MoS_2层间距(0.62 nm)。W-MoS_2的宽层间距有利于暴露更多的S活性位点，为吸附更多的污染物提供了可能[21]。

图2是W-MoS_2在溶液pH为2~10范围内的Zeta电位，可以看到W-MoS_2在实验pH范围内均带有负电荷，且电荷量随着pH的升高而不断

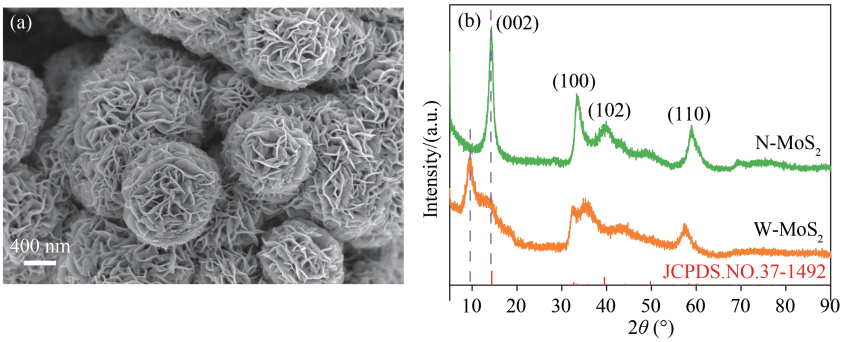


图1　W-MoS_2的表征图：(a) SEM; (b) XRD图谱.

Figure 1　Characterization of W-MoS_2: (a) SEM; (b) XRD pattern.

增加，这和文献报道的结果一致[22]。其表面所带的负电荷有利于材料通过静电作用吸附Cu^{2+}[23]。

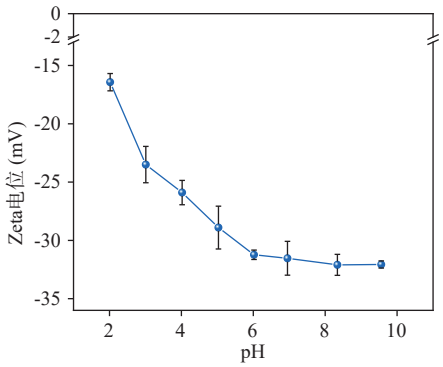


图2 W-MoS_2在不同pH时的Zeta电位.

Figure 2 Zeta potential of W-MoS_2 at different pH values.

3.2 吸附等温线与吸附动力学

在298 K温度下进行了吸附等温线实验和吸附动力学实验。图3(a)为W-MoS_2对Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu的吸附等温线，由图3(a)可知，随着污染物初始浓度增加，W-MoS_2对Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu吸附量逐渐增大，直至达到吸附饱和点，此后吸附量不再发生明显变化。并且，W-MoS_2对游离态Cu^{2+}的吸附容量远高于对Citrate-Cu和EDTA-Cu的吸附容量。为了更好地了解吸附过程，将吸附等温线数据用Langmuir和Freundlich吸附模型进行拟合[24]，拟合参数列于表1。由表1可知：Langmuir吸附模型具有更高的拟合度，能较好地描述W-MoS_2对Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu的吸附行为，表明W-MoS_2对重金属Cu(II)的吸附主要为单层化学吸附。通过Langmuir吸附模型拟合计算得出W-MoS_2对Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu的最大吸附量依次为：Cu^{2+} (55.71 mg/g) >>Citrate-Cu (23.45 mg/g)>EDTA-Cu (9.72 mg/g)。作为对比，同样考察了298 K温度下N-MoS_2对Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu的吸附等温线，结果如图3(b)所示。N-MoS_2对Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu的吸附行为同样可用Langmuir吸附模型更好地拟合，计算得出的最大吸附量依次为：Cu^{2+} (41.33 mg/g) >>Citrate-Cu (16.81 mg/g) >EDTA-Cu (6.54 mg/g)。N-MoS_2对Cu^{2+}、Citrate-Cu和

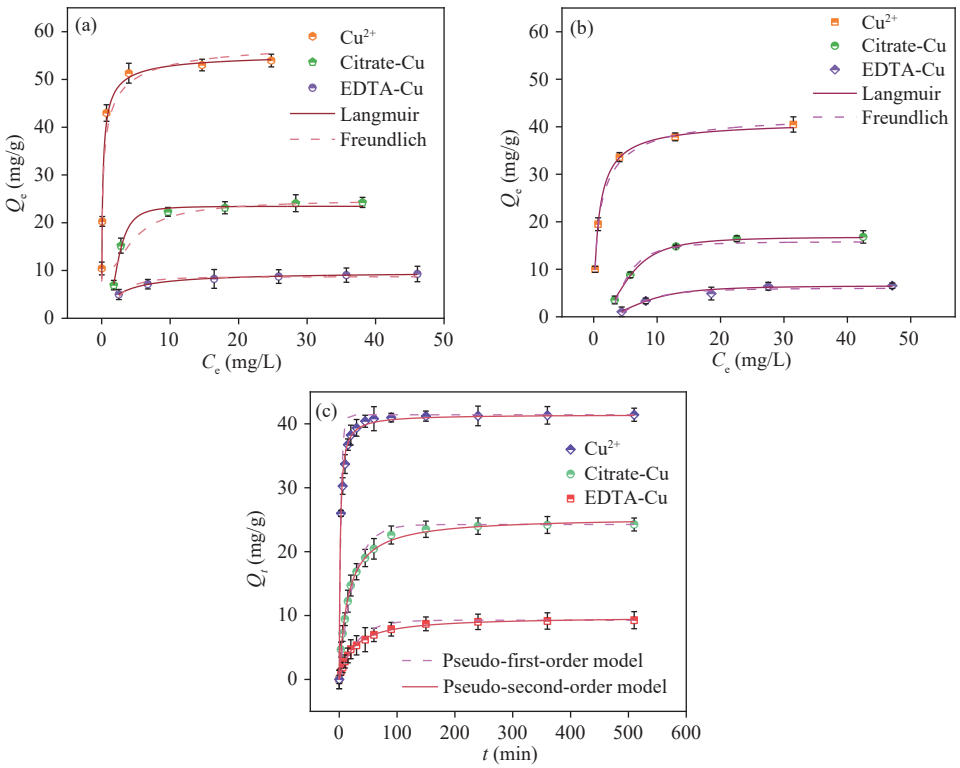


图3 298 K下 (a) W-MoS_2和 (b) N-MoS_2对Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu的吸附等温线; (c) W-MoS_2吸附Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu的动力学实验结果.

Figure 3 The adsorption isotherms of (a) W-MoS_2 and (b) N-MoS_2 on Cu^{2+}, Citrate Cu, and EDTA-Cu at 298 K; (c) The kinetic experimental results of W-MoS_2 adsorption of Cu^{2+}, Citrate-Cu, and EDTA-Cu.

表1　298 K下W-MoS_2和N-MoS_2吸附Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu的等温线拟合参数.

Table 1　Isotherm fitting parameters of W-MoS_2 and N-MoS_2 adsorption of Cu^{2+}, Citrate-Cu, and EDTA-Cu at 298 K.

纳米材料	污染物	Langmuir吸附模型			Freundlich吸附模型		
		K_L (L/mg)	Q_m (mg/g)	R^2	K_F (mg/g)	1/n	R^2
W-MoS_2	Cu^{2+}	0.29	55.71	0.99	56.05	1.76	0.95
	Citrate-Cu	0.18	23.45	0.99	24.87	0.19	0.90
	EDTA-Cu	0.05	9.72	0.99	9.37	2.47	0.91
N-MoS_2	Cu^{2+}	1.22	41.33	0.99	42.89	0.22	0.97
	Citrate-Cu	0.015	16.81	0.99	15.81	2.88	0.98
	EDTA-Cu	0.006	6.54	0.98	6.04	2.64	0.94

注：Q_m为理论最大吸附量，mg/g；K_L为Langmuir吸附模型常数，L/mg；1/n为吸附有关常量；K_F为Freundlich模型常数，L/mg；R^2为相关系数。

EDTA-Cu的吸附量均低于W-MoS_2的，进一步证明MoS_2层间距的扩大有利于吸附更多的污染物。

吸附动力学结果如图3(c)所示，W-MoS_2对Cu^{2+}的吸附过程在前30 min展现出较快的吸附速率，随后吸附速率减慢，直至90 min达到吸附平衡；而W-MoS_2对EDTA-Cu和Citrate-Cu的吸附速率明显慢于对Cu^{2+}的，直至240 min才达到吸附平衡。将实验数据通过准一级、准二级吸附动力学模型进行拟合[25]，拟合结果如表2所示。

表2　298 K下W-MoS_2对Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu的动力学拟合参数.

Table 2　Dynamics fitting parameters of W-MoS_2 for Cu^{2+}, Citrate-Cu, and EDTA-Cu at 298 K.

污染物	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	k_1 (min^{-1})	Q_e (mg/g)	R^2	k_2 ($g\cdot mg^{-1}\cdot min^{-1}$)	Q_e (mg/g)	R^2
Cu^{2+}	3.13×10^{-1}	41.42	0.95	1.32×10^{-5}	41.46	0.99
Citrate-Cu	4.07×10^{-2}	24.25	0.93	2.62×10^{-6}	25.41	0.99
EDTA-Cu	3.30×10^{-2}	9.27	0.91	2.23×10^{-6}	9.83	0.99

注：Q_e为平衡吸附量，mg/g；k_1为准一级动力学方程的相关常数，min^{-1}；k_2为准二级动力学方程的相关常数，$g\cdot mg^{-1}\cdot min^{-1}$。

由表2可知，准二级动力学模型能够较好地描述W-MoS_2对Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu的吸附行为，表明在该吸附过程中，化学吸附是W-MoS_2吸附Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu的主要机制[26]。通过准二级动力学模型拟合得知，W-MoS_2对Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu的吸附速率依次为：Cu^{2+} (1.32×10^{-5} $g\cdot mg^{-1}\cdot min^{-1}$) >> Citrate-Cu($2.62\times10^{-6}$ $g\cdot mg^{-1}\cdot min^{-1}$) > EDTA-Cu ($2.23\times10^{-6}$ $g\cdot mg^{-1}\cdot min^{-1}$)。

综上可知，W-MoS_2对Cu^{2+}的吸附容量与吸附速率均大于对Citrate-Cu和EDTA-Cu的吸附容量与吸附速率，猜测络合态Cu(II)本身所带的配体，制约了W-MoS_2对络合态铜的吸附过程。

3.3　pH对吸附效果的影响

废水pH会影响吸附剂的表面电荷和溶液中重金属的存在形态，从而影响W-MoS_2对Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu的吸附量。W-MoS_2对Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu的吸附量随pH值变化趋势如图4(a)所示。由图可知，当pH值从2.0升高至3.5时，W-MoS_2对Cu^{2+}的吸附量迅速增加，在pH=3.5~6.0时趋于稳定。这是由于在低pH条件下，溶液中过量H^+与Cu^{2+}竞争吸附位点，且材料表面所带负电荷减少，导致其对Cu^{2+}的吸附量下降；而在pH=3~6时，W-MoS_2材料所带负电荷不断增加(图2)且溶液中铜主要以Cu^{2+}形式存在(图4(b))，因此W-MoS_2的吸附量保持较高水平。W-MoS_2对Citrate-Cu和EDTA-Cu的吸附量随着溶液pH值的增大而逐步减小，从图4(c)和图4(d)可知随着溶液pH值的增大，Citrate-Cu和EDTA-Cu的带负电荷量逐渐增加，此外W-MoS_2的负电荷也在增加，两者之间产生的静电排斥作用逐渐加强，从而导致W-MoS_2对Citrate-Cu和EDTA-Cu的吸附量减小。

3.4　共存离子竞争实验

工业废水往往成分复杂多变，目标污染物通常与多种离子共存，因此考察W-MoS_2在复杂

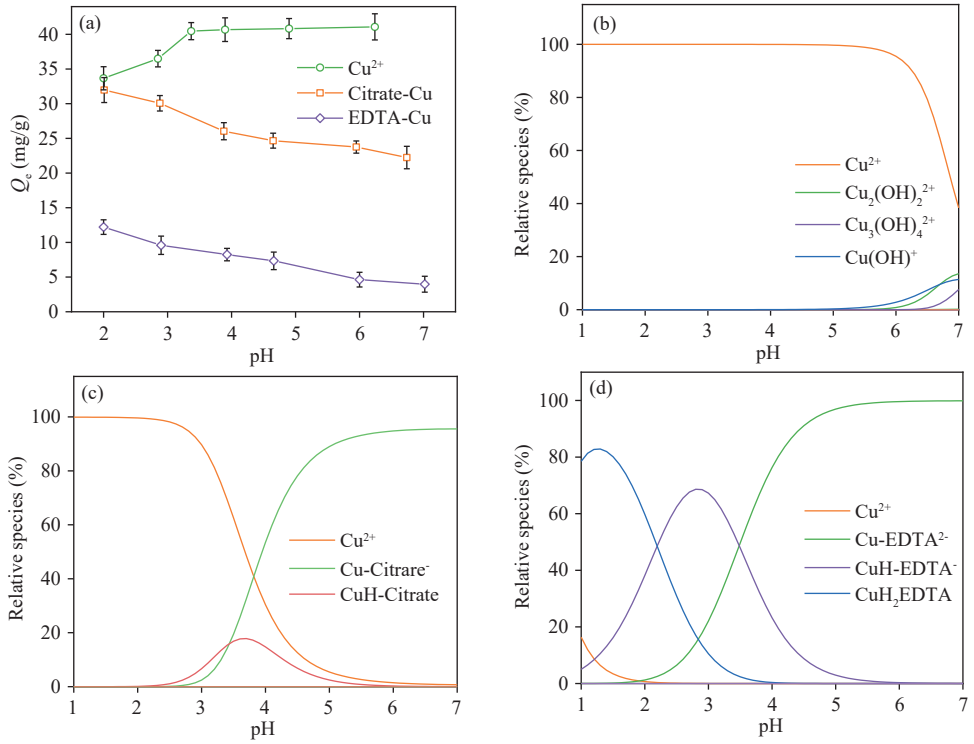


图4 (a) 平衡pH对W-MoS_2吸附Cu^{2+}、Citrate-Cu与EDTA-Cu的影响;不同污染物在水溶液中的形态分布: (b) Cu^{2+}; (c) Citrate-Cu; (d) EDTA -Cu.

Figure 4 (a) The effect of equilibrium pH on the adsorption of Cu^{2+}, Citrate-Cu, and EDTA-Cu by W-MoS_2; The distribution of different pollutants in aqueous solution: (b) Cu^{2+}; (c) Citrate-Cu; (d) EDTA-Cu.

水体中对Cu的吸附选择性十分有必要[15]。本实验选取水体中常见的矿物阳离子Ca^{2+}、Mg^{2+}和Na^+为干扰离子考察W-MoS_2对Cu^{2+}的吸附选择性，结果如图5(a)所示；选取常见的阴离子SO_4^{2-}、NO_3^-、Cl^-为干扰离子考察W-MoS_2对Citrate-Cu和EDTA-Cu吸附的选择性，结果如图5(b)和5(c)所示。由图5(a)可知，随着Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^+浓度的增加，W-MoS_2对Cu^{2+}的吸附量没有出现明显下降，说明W-MoS_2对Cu^{2+}的吸附具有较好的选择性。这是由于W-MoS_2表面S活性位点与Cu^{2+}形成稳定的金属硫络合物，几乎不受共存离子的干扰[15]。同样地，对于以阴离子形式存在的Citrate-Cu和EDTA-Cu的吸附，在SO_4^{2-}、NO_3^-和Cl^-存在的情况下，W-MoS_2的吸附量也没有明显下降。说明W-MoS_2对Citrate-Cu和EDTA-Cu的吸附同样具有较强的选择性。

3.5 有机配体含量对W-MoS_2吸附Cu的影响实验

上述实验均在Citrate-Cu和EDTA-Cu 2种铜络合物中Cu与有机配体的摩尔比为1∶1的理想状态下进行的吸附性能评价实验，然而在实际水体中，重金属与有机配体之间的络合比例受有机配体含量影响[27]。因此，本研究考察了Citrate和EDTA配体含量对W-MoS_2吸附性能的影响，结果如图6所示。由图6可知，当配体含量增大时W-MoS_2的吸附量均不断下降，其原因可能是随着配体含量的增加，络合态重金属的负电属性越明显，从而与带负电的MoS_2产生了静电排斥作用。

3.6 吸附-脱附循环实验

用0.5 mol/L HCl和5 mmol/L EDTA-Na_2的混合溶液作为脱附剂对吸附剂进行再生，评估W-MoS_2的循环使用性能，实验结果如图7所示。由图7(a)~7(c)可知，经过5次循环吸附-脱附实验后，W-MoS_2对Cu^{2+}的吸附量和脱附率均没有明显下降，表明W-MoS_2吸附Cu^{2+}具有良好的再生能力；经过5次循环吸附-脱附实验后，W-MoS_2对Citrate-Cu和EDTA-Cu的脱附率没有明显变化，分别保持在75%和60%以上，然而其吸附量出现下降趋势。这表明络合态Cu(II)的吸附过程可能存在部分不可逆吸附，循环吸附时，有未能脱附的络合态Cu(II)占据了吸附位点，导致吸附量下降。酸性条件下，EDTA-Cu的存在

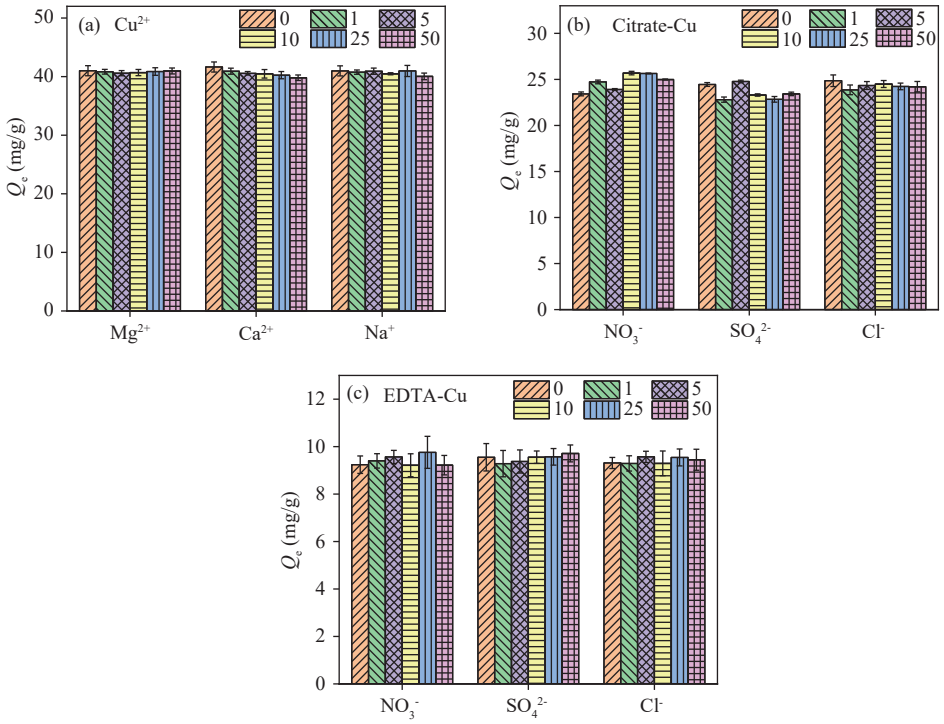


图5 共存离子对W-MoS_2吸附(a)Cu^{2+}、(b)Citrate-Cu和(c)EDTA-Cu的影响.

Figure 5 The effect of coexisting ions on the adsorption of W-MoS_2 (a)Cu^{2+}, (b) Citrate-Cu, and (c)EDTA-Cu.

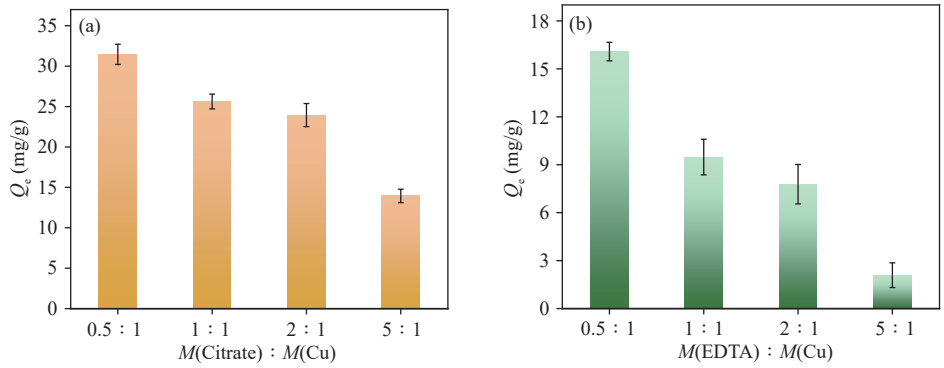


图6 配体含量对W-MoS_2吸附性能的影响: (a) Citrate; (b) EDTA.

Figure 6 Effect of ligand content on the adsorption performance of W-MoS_2: (a) Citrate; (b) EDTA.

形态比Citrate-Cu的存在形态更复杂，导致循环吸附实验中EDTA-Cu的吸附量小于Citrate-Cu的吸附量。

图7(d)为W-MoS_2对Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu的5次吸附-脱附循环实验前后的XRD图谱。由图可以看出，在进行5次吸附-脱附循环实验后，W-MoS_2的(002)、(100)、(102)以及(110)晶面的衍射峰没有发生明显变化，说明W-MoS_2结构在多次使用后依然可以保持较好的稳定性，具有实际应用的潜力。

3.7　吸附机理分析

为了进一步研究W-MoS_2对Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu的吸附机制，采用XPS和FTIR分析W-MoS_2吸附Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu前后的元素化学状态和表面官能团的变化。图8(a)为W-MoS_2吸附Cu^{2+}前后的XPS全谱图，可以观察到吸附后在931.5 eV处检测到Cu 2p的峰，表明Cu^{2+}被成功吸附到W-MoS_2上。对W-MoS_2吸附后的Cu 2p进行反褶积分峰，结果如图8(b)所示。由图8(b)可知，Cu $2p_{1/2}$与Cu $2p_{3/2}$可分别反褶积成2个峰，其中在932.1 eV和952.0 eV处出现的2个特征峰归属于Cu—S，由W-MoS_2表面的S原子与Cu^{2+}之间发生特异性结合形成；在933.8 eV和953.7 eV处出现的2个特

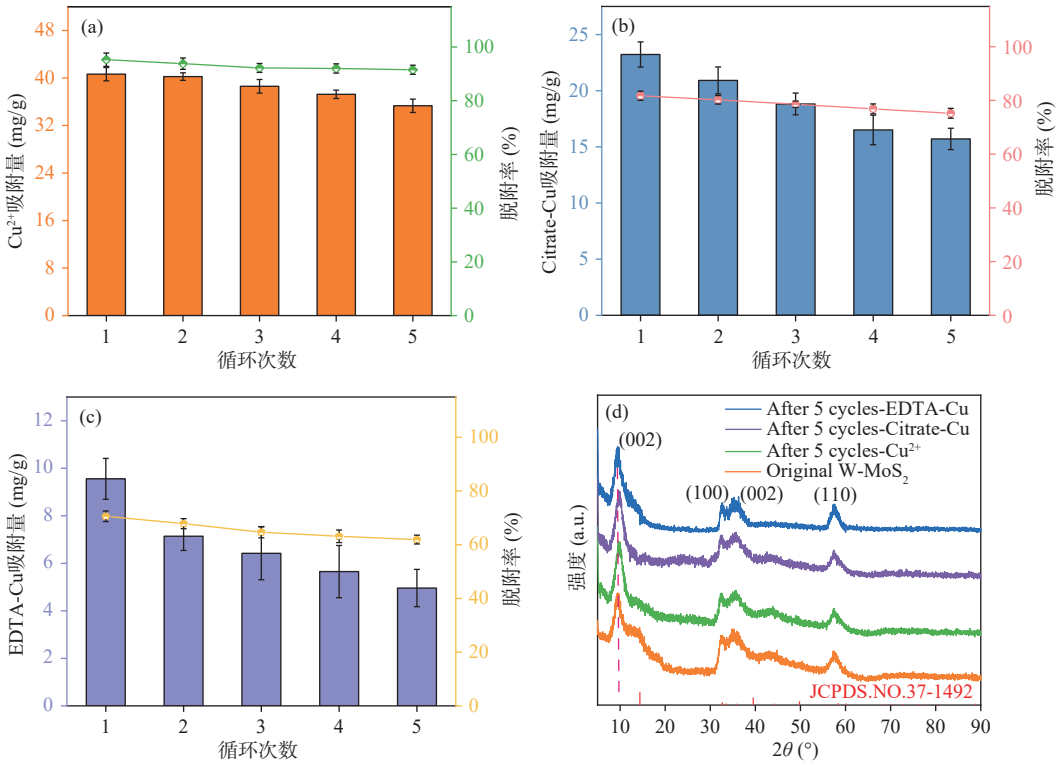


图7 W-MoS_2循环吸附性能评价: (a) Cu^{2+}, (b) Citrate-Cu, (c) EDTA-Cu; (d) W-MoS_2 5次吸附-循环实验前后XRD图谱.

Figure 7 Evaluation of cyclic adsorption performance of W-MoS_2: (a) Cu^{2+}, (b) Citrate-Cu, (c) EDTA-Cu; (d) XRD patterns of W-MoS_2 before and after 5 adsorption cycling experiments.

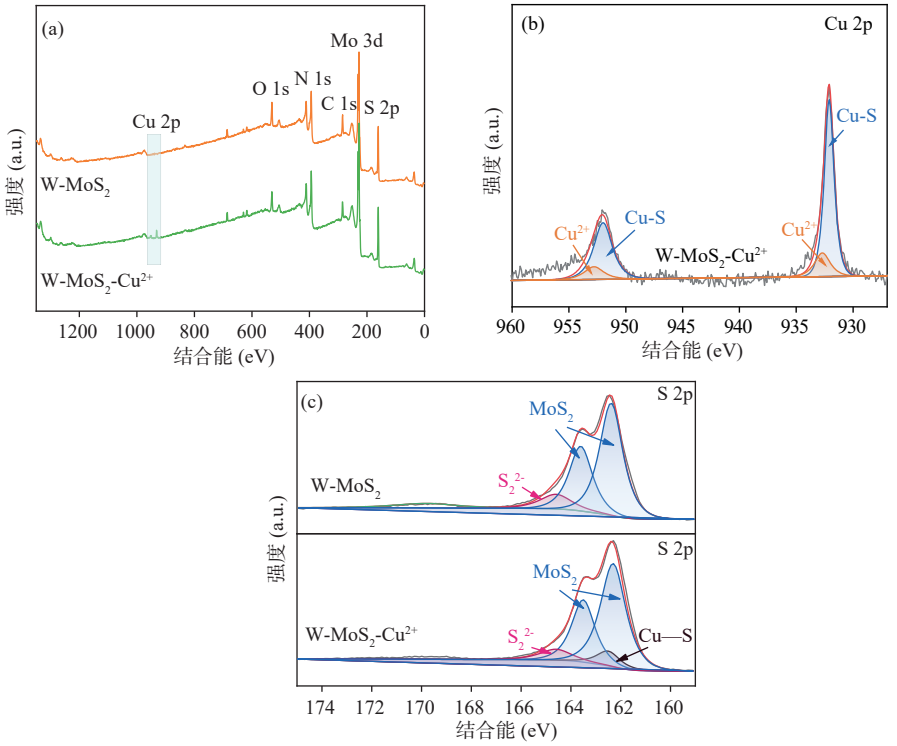


图8 (a) W-MoS_2吸附Cu^{2+}前后的XPS全谱图; (b) W-MoS_2吸附Cu^{2+}后的Cu 2p 谱图; (c) W-MoS_2吸附Cu^{2+}前后的S 2p 谱图.

Figure 8 (a) Full XPS spectra of W-MoS_2 before and after adsorption of Cu^{2+}; (b) The Cu 2p spectrum of W-MoS_2 after adsorption of Cu^{2+}; (c) The S 2p spectra of W-MoS_2 before and after adsorption of Cu^{2+}.

征峰为Cu^{2+}，是由Cu^{2+}通过静电相互作用吸附在W-MoS_2材料表面[28]。对比Cu—S和W-MoS_2-Cu^{2+}对应的峰面积可知，W-MoS_2对Cu^{2+}的吸附机理主要是表面的S原子与Cu(II)的特异性络合作用。

对W-MoS_2吸附前后的S 2p进行反褶积分峰，结果如图8(c)所示。由图8(c)可知，结合能位于161.2 eV与162.6 eV处的峰可对应于W-MoS_2中的S^{2-}，163.6 eV处的峰主要是由W-MoS_2存在的缺陷或者不饱和S原子产生的桥接S_2^{2-}产生。吸附Cu^{2+}后，在162.5 eV处出现Cu-S特征峰，这表明W-MoS_2上的S原子参与了Cu^{2+}的吸附过程，Cu^{2+}与S发生反应生成Cu-S络合物。

图9(a)为W-MoS_2吸附Citrate-Cu和EDTA-Cu前后的XPS全谱图。同样，吸附Citrate-Cu和EDTA-Cu后分别在931.53 eV与931.6 eV处出现了Cu 2p峰，表明W-MoS_2成功吸附了Citrate-Cu和EDTA-Cu。对W-MoS_2吸附Citrate-Cu和EDTA-Cu后的Cu 2p进行反褶积分峰，结果如图9(b)所示。由图9(b)可知，Cu $2p_{1/2}$与Cu $2p_{3/2}$也可分别反褶积成2个峰，其中在932.2 eV与952.2 eV处出现的2个特征峰归属于Cu—S，这是由W-MoS_2表面的S原子与Cu(II)之间发生特异性络合形成[29]。在933.0 eV与954.0 eV处出现的特征峰为Cu—O，此为Citrate-Cu和EDTA-Cu本身结构的Cu—O键。猜测W-MoS_2对Citrate-Cu和EDTA-Cu的吸附为整体吸附，主要是通过其表面的S原子与Cu(II)发生特异性络合作用形成Cu—S络合物。

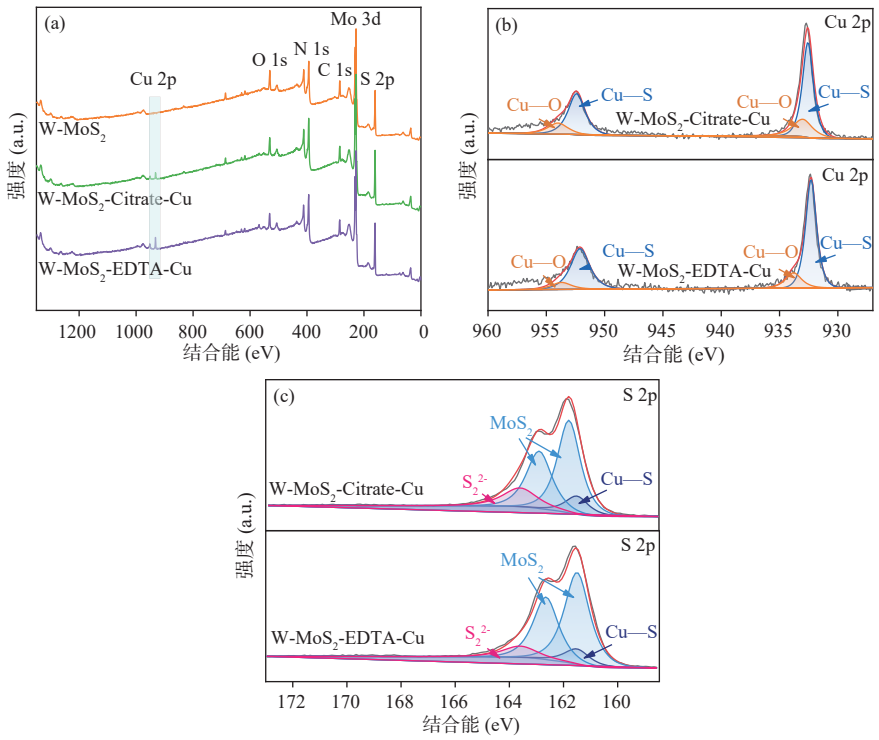


图9 (a) W-MoS_2吸附Citrate-Cu和EDTA-Cu前后的XPS全谱图; (b) W-MoS_2吸附Citrate-Cu和EDTA-Cu后的Cu 2p谱图; (c) W-MoS_2吸附Citrate-Cu和EDTA-Cu后的S 2p谱图.

Figure 9 (a) Full XPS spectra of W-MoS_2 before and after adsorption of Citrate-Cu and EDTA-Cu; (b) The Cu 2p spectra of W-MoS_2 after adsorption of Citrate-Cu and EDTA-Cu; (c) The S 2p spectra of W-MoS_2 after adsorption of Citrate- Cu and EDTA-Cu.

图10为W-MoS_2吸附Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu前后的红外光谱图，从图中可以观察到多个透射峰，其中3434 cm^{-1}和1627 cm^{-1}处的宽峰是材料表面水分子中O—H基团的伸缩振动引起的[30]。在吸附前的W-MoS_2红外光谱图中，580 cm^{-1}归属于Mo—S键伸缩振动峰[31]，吸附Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu后，Mo—S键吸收峰均发生了一定程度的偏移，表明吸附过程中有S原子的参与。此外，吸附Citrate-Cu和EDTA-Cu后的红外光谱图中，2360 cm^{-1}处的衍

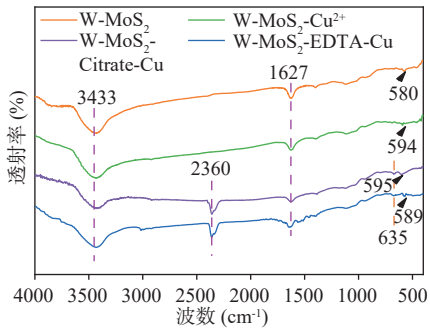


图10 W-MoS_2吸附Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu前后的FTIR图谱.

Figure 10 FTIR spectra of W-MoS_2 before and after adsorption of Cu^{2+}, Citrate-Cu, and EDTA-Cu.

射峰归属于芳族C═C，635 cm^{-1}处新产生的衍射峰为Cu—O峰，此为Citrate-Cu和EDTA-Cu结构中的C═C和Cu—O[32-33]，可进一步推测W-MoS_2吸附Citrate-Cu和EDTA-Cu为整体吸附。

4 结 论

(1) 制备的宽层间距MoS_2对Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu吸附容量均大于窄层间距MoS_2的吸附容量，其吸附等温线符合Langmuir吸附模型，计算得到最大吸附量分别为55.71、23.45和9.72 mg/g。

(2) W-MoS_2对Cu^{2+}的吸附在90 min内达到平衡，对Citrate-Cu和EDTA-Cu的吸附在240 min内达到平衡，其对Cu^{2+}的吸附速率高于Citrate-Cu和EDTA-Cu的吸附速率，3种Cu(II)的吸附过程均符合准二级动力学模型。

(3) 水中共存离子对W-MoS_2吸附Cu^{2+}、Citrate-Cu和EDTA-Cu的影响不大，表明吸附剂对3种形态的Cu(II)均具有良好的选择性。

(4) 经过5次吸附-脱附循环实验后，W-MoS_2对Cu^{2+}的吸附依然保持较好的吸附性能，而对Citrate-Cu和EDTA-Cu的吸附容量减少。

(5) XPS和FTIR揭示了W-MoS_2对不同形态的Cu(II)的吸附机制主要为W-MoS_2表面的S基团与重金属Cu(II)之间发生特异性络合作用。

参考文献

1 Qasem N A A, Mohammed R H, Lawal D U. Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review [J]. *Npj Clean Water*, **2021**, 4(1): 36.

2 Huang X F, Xu Y, Shan C, Li X C, Zhang W M, Pan B C. Coupled Cu(II)-EDTA degradation and Cu(II) removal from acidic wastewater by ozonation: Performance, products and pathways [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2016**, 299: 23-29.

3 Hao X, Yang S, E T, Li Y. High efficiency and selective removal of Cu(II) via regulating the pore size of graphene oxide/montmorillonite composite aerogel [J]. *Journal of Hazardous Materials* , **2022**, 424: 127680.

4 Malamis S, Katsou E, Haralambous K J. Study of Ni(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) removal using sludge and minerals followed by MF/UF [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, **2010**, 218(1/2/3/4): 81-92.

5 Chen Q, Yao Y, Li X, Lu J, Zhou J, Huang Z. Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates [J]. *Journal of Water Process Engineering*, **2018**, 26: 289-300.

6 Ferrer O, Gibert O, Cortina J. Reverse osmosis membrane composition, structure and performance modification by bisulphite, iron(III), bromide and chlorite exposure [J]. *Water Research*, **2016**, 103: 256-263.

7 Samavati Z, Samavati A, Goh P S, Ismail A F, Abdullah M S. A comprehensive review of recent advances in nanofiltration membranes for heavy metal removal from wastewater [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, **2023**, 189: 530-571.

8 Evgenidou E, Chatzisalata Z, Tsevis A, Bourikas K, Lambropoulou D A. Photocatalytic degradation of a mixture of eight antibiotics using Cu-modified TiO_2 photocatalysts: Kinetics, mineralization, antimicrobial activity elimination and disinfection [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2021**, 9(4): 105295.

9 Chen L, Zhang X, Zhang M, Zhu Y H, Zhuo R. Removal of heavy-metal pollutants by white rot fungi: Mechanisms, achievements, and perspectives [J]. *Journal of Cleaner Production*, **2022**, 354: 131681.

10 Shan C, Xu Z, Zhang X. Efficient removal of EDTA-complexed Cu(II) by a combined Fe(III)/UV/alkaline precipitation process: Performance and role of Fe(II) [J]. *Chemosphere*, **2018**, 193: 1235-1242.

11 Li Q M, Song H O, Han R M, Wang G X, Li A M. Efficient removal of Cu(II) and citrate complexes by combined permanent magnetic resin and its mechanistic insights [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2019**, 366: 1-10.

12 Abdullah N, Yusof N, Lau W J, Jaafar J, Ismail A F. Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2019**, 76: 17-28.

13 Bilal M, Shah J A, Ashfaq T, Gardazi S M H, Tahir A A, Pervez A, Haroon H, Mahmood Q. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2013**, 263 (Pt 2): 322-333.

14 赵玄. 锆基材料深度净化络合态铜特性研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, **2022**.

15 Luo J, Fu K, Sun M, Yin K, Crittenden J C. Phase-mediated heavy metal adsorption from aqueous solutions using two-dimensional layered MoS_2 [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(42): 38789-38797.

16 Zhang Z, Chen K, Zhao Q, Huang M, Ouyang X P. Comparative adsorption of heavy metal ions in wastewater on monolayer molybdenum disulfide [J]. *Green Energy & Environmen*, **2021**, 6(5): 751-758.

17 修其慧, 邓晓燕, 戴冬梅, 高洪涛. MoS_2吸附去除水中Cu(II)的机制研究 [J]. 青岛科技大学学报 (自然科学版), **2019**, 40(5): 31-36.

18 Ai K L, Ruan C P, Shen M X, Lu L H. MoS_2 nanosheets with widened interlayer spacing for high-efficiency removal of mercury in aquatic systems [J]. *Advanced Functional Materials*, **2016**, 26(30): 5542-5549.

19 Zhou H, Lai L, Wan Y, He Y, Lai B. Molybdenum disulfide (MoS_2): A versatile activator of both peroxymonosulfate and persulfate for the degradation of carbamazepine [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 384: 123264.

20 Wang Z, Tu Q, Sim A, Yu J, Duan Y, Poon S, Liu B, Han Q, Urban J J, Sedlak D. Superselective removal of lead from water by two-dimensional MoS_2 nanosheets and layer-stacked membranes [J]. *Environmental Science Technology*, **2020**, 54(19): 12602-12611.

21 Joshi B, Khalil A M E, Zhang S W, Memon F A, Yang Z X. Application of 2D MoS_2 nanoflower for the removal of emerging pollutants from water [J]. *ACS Engineering Au*, **2023**, 3(6): 461-476.

22 Liu C, Jia F, Wang Q, Yang B, Song S. Two-dimensional molybdenum disulfide as adsorbent for high-efficient Pb (II) removal from water [J]. *Applied Materials Today*, **2017**, 9: 220-228.

23 Yang S, Li Q, Chen L, Chen Z, Wang X. Ultrahigh sorption and reduction of Cr(VI) by two novel core-shell composites combined with Fe_3O_4 and MoS_2 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2019**, 379: 120797.

24 Gupta A, Sharma V, Sharma K, Kumar V, Mishra P K. A review of adsorbents for heavy metal decontamination: Growing approach to wastewater treatment [J]. *Materials*, **2021**, 14(16): 4702.

25 Mckay Y S H. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. *Process Biochemistry*, **1999**, 34: 451-465.

26 罗在苒, 桑敏, 邢丽君, 战志博, 聂广泽. 树脂基UiO-66复合材料的制备及其去除水中配位态重金属EDTA-Cu的性能 [J]. 南京工业大学学报 (自然科学版), **2023**, 45(6): 639-646.

27 Zhang W, Li R, Li Q, Xiong P. Green rust-deposited MoS_2 composites for the enhanced sequestration of EDTA-chelated Cu(II) from an aqueous solution [J]. *Journal of Molecular Liquids*, **2021**, 341: 117300.

28 Wu T, Chen X, Zhang H, Zhao M, Huang L, Yan J, Su M, Liu X. MoS_2-encapsulated nitrogen-doped carbon bowls for highly efficient and selective removal of copper ions from wastewater [J]. *Separation and Purification Technology*, **2023**, 304: 122284.

29 Huang Q, Zhang Y, Zhou W, Huang X, Chen Y L, Tan X, Yu T. Amorphous molybdenum sulfide mediated EDTA with multiple active sites to boost heavy metal ions removal [J]. *Chinese Chemical Letters*, **2021**, 32(9): 2797-2802.

30 Jose A, Nivitha M, Krishnan J M, Robinson R G. Characterization of cement stabilized pond ash using FTIR spectroscopy [J]. *Construction and Building Materials* , **2020**, 263: 120136.

31 Wang J, Zhang R, Huo Y Z, Ai Y J, Gu P C, Wang X X, Li Q, Yu S J, Chen Y T, Yu Z M, Che J R, Wang X K. Efficient elimination of Cr(VI) from aqueous solutions using sodium dodecyl sulfate intercalated molybdenum disulfide [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **2019**, 175: 251-262.

32 Jiang D, Li Y, Li Z. High-performance MoS_2/SWCNT composite films for a flexible thermoelectric power generator [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2023**, 15(25): 30495-30503.

33 Liu Y, Wang D, Xue M, Song R Y, Zhang Y, Qu G Z, Wang T C. High-efficient decomplexation of Cu-EDTA and

Cu removal by high-frequency non-thermal plasma oxidation/alkaline precipitation [J]. *Separation and Purification Technology*, **2021**, 257: 117885.

Research paper

Adsorption Performance of Cu(II) on Molybdenum Disulfide Nanosheets with Wide Interlayer Spacing

ZHANG Meng, NIE Guang-ze*, ZHONG Zhao-xiang
(*School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China*)

Abstract MoS_2 nanosheets with wide interlayer spacing (W-MoS_2) were synthesized via hydrothermal reaction and used for the removal of ionic Cu and complex Cu from water. The experimental results showed that W-MoS_2 achieved excellent adsorption capacities on copper ions (Cu^{2+}), Citrate-Cu, and EDTA-Cu in water, and its adsorption isotherm were described by the Langmuir model. The maximum calculated adsorption capacities of Cu^{2+}, Citrate-Cu, and EDTA-Cu were 55.71, 23.45, and 9.72 mg/g, respectively. The adsorption of Cu^{2+} onto MoS_2 reached equilibrium within 90 min, while the adsorption of Citrate-Cu and EDTA-Cu on MoS_2 reached equilibrium within 240 min. The adsorption kinetics followed the pseudo-second-model. In addition, MoS_2 showed excellent selectivity for all three forms of Cu(II). XPS and FTIR analysis indicated that the adsorption mechanism of Cu^{2+}, Citrate-Cu, and EDTA-Cu on W-MoS_2 is the coordination reaction between the abundant S group and Cu on the surface. This study offers a technical reference for removing various forms of Cu(II) from wastewater using MoS_2 nanomaterials.

Keywords Molybdenum disulfide, Adsorption, Heavy metal Cu(II), Water treatment

* **Corresponding author:** NIE Guang-ze, E-mail: gznie@njtech.edu.cn.