



# CA/MoS<sub>2</sub> 复合物的制备及其去除六价铬的性能

郭秦铭, 崔金萍, 陈明星, 姚玉元

(浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 杭州 310018)

**摘要:** 为增强二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)对水中Cr(VI)的去除能力,以D-葡萄糖、苯胺为原料合成碳气凝胶(CA),然后采用水热法将二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)负载到CA上制得CA/MoS<sub>2</sub>复合物,采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、拉曼光谱仪、X射线光电子能谱(XPS)和BET对其形貌、晶形和结构进行表征。考察了CA/MoS<sub>2</sub>复合物对水中Cr(VI)的去除效果,并探究了pH值、温度、共存离子等因素对CA/MoS<sub>2</sub>复合物去除Cr(VI)的影响,结果表明:CA/MoS<sub>2</sub>具有优异的去除性能和重复使用性,去除Cr(VI)的容量高达460.2 mg/g。此外,XPS对CA/MoS<sub>2</sub>复合物使用前后分析表明,CA/MoS<sub>2</sub>先将水中Cr(VI)吸附至表面,然后利用MoS<sub>2</sub>原位还原为Cr(III),而且大部分Cr(III)释放到溶液中。该CA/MoS<sub>2</sub>复合物制备简单,使用便捷,为有效治理Cr(VI)废水提供了新方法。

**关键词:** 气凝胶;二硫化钼;复合物;六价铬;还原

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2021)03-0212-09

## Preparation of CA/MoS<sub>2</sub> composite and its removal of hexavalent chromium

GUO Qinming, CUI Jinping, CHEN Mingxing, YAO Yuyuan

(National Engineering Lab for Textile Fiber Materials and Processing Technology,  
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** To enhance the removal capacity of molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) for Cr(VI) in water, carbon aerogel (CA) was synthesized by taking D-glucose and aniline as the raw material, and then the CA/MoS<sub>2</sub> composite was prepared by loading MoS<sub>2</sub> onto the CA by hydrothermal process. The morphology, crystal shape and structure of CA/MoS<sub>2</sub> were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectrometer, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and BET. The removal capacity of CA/MoS<sub>2</sub> composite for Cr(VI) in water was investigated, and the effects of initial pH, temperature, coexisting ions and other factors on the removal of Cr(VI) by CA/MoS<sub>2</sub> composite were also investigated. The results showed that CA/MoS<sub>2</sub> had excellent removal performance and reusability, and the removal capacity for Cr(VI) was 460.2 mg/g. In addition, the XPS analysis before and after the use of CA/MoS<sub>2</sub> composite showed that Cr(VI) in water was first adsorbed onto the surface of CA/MoS<sub>2</sub> and then reduced to Cr(III) in situ by MoS<sub>2</sub>, and most of the Cr(III) was released into the solution. The proposed CA/MoS<sub>2</sub> composite was easy to make and convenient to use, which offered a new method for the effective treatment of Cr(VI) wastewater.

**Key words:** aerogel; molybdenum disulfide; composite; hexavalent chromium; reduction

收稿日期: 2020-11-28 网络出版日期: 2021-01-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(51772274)

作者简介: 郭秦铭(1996-), 男, 湖北大冶人, 硕士研究生, 主要从事催化材料方面的研究。

通信作者: 姚玉元, E-mail: yyy0571@126.com

## 0 引言

铬及其化合物作为原材料在纺织、玻璃、电镀、皮革鞣制和钢铁制造等行业被广泛使用,大量含Cr(VI)的废水被排放到环境中<sup>[1-2]</sup>。Cr(VI)在水体中通常以 $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等阴离子的形式存在,这些Cr(VI)离子都是致癌物质,可引起一系列皮肤、肝脏、肺和肾脏的疾病,甚至危及人的生命<sup>[3-4]</sup>。此外,Cr(VI)在水中流动性很强,极易进入地表和地下水,对生态环境造成严重危害。因此,治理水体中Cr(VI)污染至关重要。

近年来,针对水体中Cr(VI)的去除,主要以吸附法和还原法为主,其中吸附法因成本低、操作简便等优点而被广泛使用<sup>[5]</sup>,但吸附法只是将水中的Cr(VI)转移至吸附剂中,其毒性并未降低,吸附的Cr(VI)需要脱吸附,容易造成二次污染。还原法主要是通过还原剂将Cr(VI)还原为Cr(III),Cr(III)的毒性是Cr(VI)的百分之一,它也是人体必需的微量元素之一<sup>[6-8]</sup>。然而,还原法存在成本高、易产生污泥等弊端。因此,探索一种绿色高效的方法来去除水体中Cr(VI)具有重要的现实意义。

二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)因具有优异的结构设计性、较高的比表面积等特点被用于去除水体中Cr(VI)<sup>[9-10]</sup>。Wang等<sup>[11]</sup>将共轭聚乙烯醇涂覆在MoS<sub>2</sub>表面,用于光催化还原Cr(VI);Cai等<sup>[12]</sup>通过CTAB插层MoS<sub>2</sub>纳米片,改性后的MoS<sub>2</sub>可同时去除水中Cr(VI)和Ni(II),其中Cr(VI)最大去除量为79.4 mg/g;Zhu等<sup>[13]</sup>采用MoS<sub>2</sub>修饰纳米铁,增强了对Cr(VI)的还原能力,其最大去除量为126.4 mg/g。然而,尽管MoS<sub>2</sub>对Cr(VI)有一定的还原性,但其因纳米结构易团聚,以及具有较高的电子-空穴对复合速率<sup>[14]</sup>,导致MoS<sub>2</sub>去除Cr(VI)存在反应速率较低、去除性能不高等缺点,限制了其实际应用。

碳气凝胶(CA)是一类轻质、多孔的纳米碳材料,具有良好的热稳定性和化学稳定性<sup>[15]</sup>,其对Cr(VI)阴离子也有一定的去除效果。利用CA作为载体,不仅可以改善MoS<sub>2</sub>的分散性,而且CA的高比表面积和含氮基团<sup>[16]</sup>有助于进一步提高对Cr(VI)的还原去除性能,因此碳气凝胶可以成为MoS<sub>2</sub>的理想载体。迄今为止,国内外未曾有CA/MoS<sub>2</sub>去除水中六价铬的研究和报道。

本文以D-葡萄糖、苯胺为原料合成碳气凝胶,然后通过简单水热法在CA上负载MoS<sub>2</sub>,制备得到

CA/MoS<sub>2</sub>复合物,并对其进行了SEM、Raman、XPS等一系列表征。MoS<sub>2</sub>与CA的复合有望提高从水体中去除Cr(VI)的性能,作为一种环境友好、工艺简单的复合物,CA/MoS<sub>2</sub>具有很大的应用潜力。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

二水钼酸钠(AR)、硫脲(AR)、过硫酸铵(AR)和二苯氨基脲(AR),均购于阿拉丁试剂有限公司(中国上海);苯胺(AR)和D-葡萄糖(AR)购于上海麦克林生化科技有限公司;重铬酸钾(AR)购于中国医药(集团)上海化学试剂公司;盐酸(AR)、硫酸(AR)、硝酸(AR)和氢氧化钠(AR),均购于杭州欣阳三友精细化工有限公司;无水乙醇(AR)购于杭州高晶精细化工有限公司;去离子水。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 CA的制备

将10.00 g D-葡萄糖和2.50 g过硫酸铵溶于25.0 mL去离子水中,在磁力搅拌下进行加热。当溶液温度达到60℃时,在溶液中加入2.1 mL盐酸,紧接着加入1.0 mL苯胺。当溶液呈墨绿色并变得粘稠时,将它们转移到特氟龙内衬中,然后放置在一个密封的不锈钢高压釜中,加热至160℃持续10 h。所得水凝胶分别用去离子水、无水乙醇冲洗数次,然后在真空下冷冻干燥24 h得到CA。

#### 1.2.2 MoS<sub>2</sub>的制备

称取0.91 g二水钼酸钠和1.71 g硫脲加入到48.0 mL去离子水中,充分搅拌溶解后,将混合物转移至含100.0 mL特氟龙内衬的不锈钢高压釜中,在200℃烘箱中加热24 h。冷却至25℃后,通过离心收集产物,分别用去离子水、无水乙醇洗涤数次,在冷冻干燥机内干燥24 h得到MoS<sub>2</sub>。

#### 1.2.3 CA-MoS<sub>2</sub>的制备

称取0.75 g CA,加入到48.0 mL含有0.91 g二水钼酸钠和1.71 g硫脲的去离子水中,充分搅拌均匀后放置于超声机内超声分散30 min,再将混合物转移至含100.0 mL特氟龙内衬的不锈钢高压釜中,在200℃烘箱中加热24 h。冷却至25℃后,通过离心收集产物,分别用去离子水、无水乙醇洗涤数次,在冷冻干燥机内干燥24 h得到CA/MoS<sub>2</sub>。

### 1.3 Cr(VI)去除实验和计算

实验用模拟Cr(VI)废水经K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>配制而成。首先,将制备好的材料加入到模拟Cr(VI)废水中,然后将锥形瓶置于恒温振荡器中进行反应,反应

后经  $0.22\ \mu\text{m}$  针式过滤器过滤取样,实验默认条件:材料添加量为  $0.5\ \text{g/L}$ ,反应温度为  $25\ ^\circ\text{C}$ , $\text{Cr(VI)}$ 初始浓度为  $50.0\ \text{mg/L}$ , $\text{pH}$  值为 2,振荡速度为  $150\ \text{r/min}$ ,条件根据测试需求可以相应变化。分别采用电感耦合等离子体发射光谱法和二苯氨基脲分光光度法测定滤液的总 Cr 浓度和  $\text{Cr(VI)}$  浓度,总 Cr 浓度与  $\text{Cr(VI)}$  浓度的差值为  $\text{Cr(III)}$  浓度,去除量和去除率的计算如式(1)~(2):

$$q_e = (C_0 - C_e) V/m \quad (1)$$

$$R_e/\% = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100 \quad (2)$$

式中: $q_e$  为  $\text{Cr(VI)}$  去除量,  $\text{mg/g}$ ;  $C_0$  为  $\text{Cr(VI)}$  初始浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $C_e$  为吸附平衡时  $\text{Cr(VI)}$  浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $V$  为溶液体积,  $\text{L}$ ;  $m$  为材料用量,  $\text{g}$ ;  $R_e$  为  $\text{Cr(VI)}$  去除率, %。

#### 1.4 测试与表征

采用 Zeiss Sigma 300 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的形貌;采用 A8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对晶相结构进行表征;采用 LabRam HR Evolution 型拉曼光谱仪对晶体结构进行表征;采用 ASAP 2460 型全自动比表面及孔隙度分析仪 (BET) 分析样品的比表面积及孔体积;采用 Thermo Kalpha 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 对样品进行元素分析;采用 Zetasizer nano 型 Zeta 电位分析仪测量样品表面电位。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 表征

采用扫描电镜 (SEM) 对 CA、 $\text{MoS}_2$  和 CA/ $\text{MoS}_2$  材料的表面形貌进行了表征,并对 CA/ $\text{MoS}_2$  的元素组成进行了测定,结果如图 1 所示。由图 1(a) 可以看出,CA 具有多孔三维网络结构,其网络由大量珊瑚棒组成。在水热过程中,D-葡萄糖与聚苯胺反应脱水聚合、自组装成三维水凝胶<sup>[17]</sup>,经冷冻干燥得到 CA。图 1(b) 中  $\text{MoS}_2$  表观形貌是一种花状纳米球,更高放大倍率的扫描电镜(图 1(b)中右上插图)显示了花状纳米球是由许多卷曲二维纳米薄片组成。由图 1(c)和图 1(d)中 CA/ $\text{MoS}_2$  的 SEM 图像显示:卷曲二维纳米薄片构成的花状纳米球覆盖在珊瑚棒的表面,花状纳米球和珊瑚棒相互缠绕,经层层堆积形成了珊瑚礁状粒子。图 1(e)为 CA/ $\text{MoS}_2$  的元素分布图,从图中可见,钼、硫、碳、氮和氧元素均匀分布在 CA/ $\text{MoS}_2$  表面。以上结果初步表明  $\text{MoS}_2$  已经成功地负载到 CA 上。

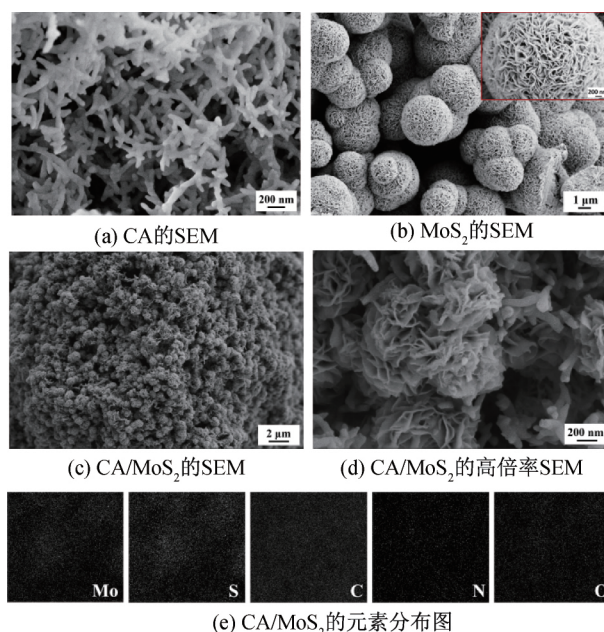


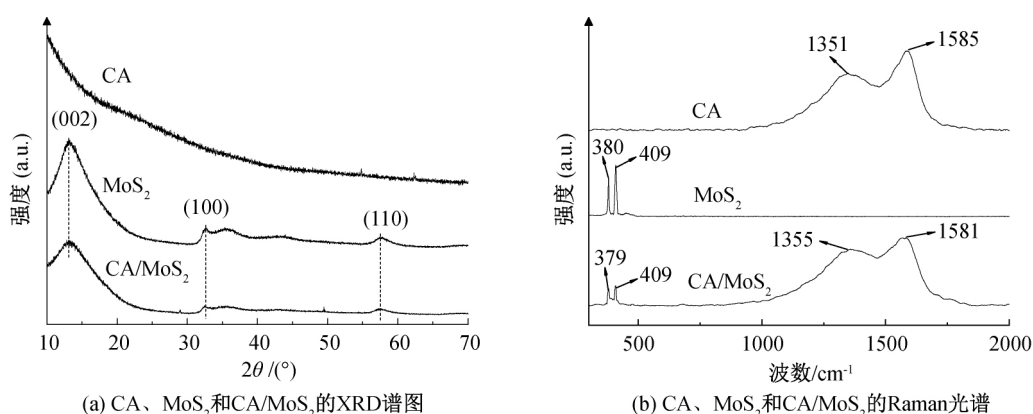
图 1 CA、 $\text{MoS}_2$ 、CA/ $\text{MoS}_2$  的 SEM 图像和 CA/ $\text{MoS}_2$  的元素分布图

### 2.2 X 射线衍射与拉曼光谱分析

为了进一步研究了样品的结构,采用 X 射线衍射仪 (XRD) 和拉曼光谱仪对 CA、 $\text{MoS}_2$  和 CA/ $\text{MoS}_2$  进行了测试,结果如图 2 所示。由图 2(a) 可见,CA 的 XRD 谱图是一条相对平滑的曲线,其没有明显的特征衍射峰,说明 CA 为非晶结构。 $\text{MoS}_2$  的 XRD 谱图在  $2\theta$  为  $13.22^\circ$ 、 $32.66^\circ$ 、 $57.72^\circ$  处有明显的特征衍射峰,与  $\text{MoS}_2$  标准谱图 (JCPDS No. 37-1492) 对比,这些特征衍射峰分别对应  $\text{MoS}_2$  的 (002)、(100)、(110) 晶面。CA/ $\text{MoS}_2$  的 XRD 谱图可以观察到三个明显的特征衍射峰,这三处特征衍射峰所处位置刚好与二硫化钼 (002)、(100)、(110) 晶面的特征衍射峰位置相对应。图 2(b) 的拉曼光谱显示:CA 在  $1351\ \text{cm}^{-1}$  和  $1585\ \text{cm}^{-1}$  处有两个特征峰,分别对应非晶态碳的 D 峰和 G 峰<sup>[18]</sup>。 $\text{MoS}_2$  在  $380\ \text{cm}^{-1}$  和  $409\ \text{cm}^{-1}$  处出现了两个特征峰,根据文献<sup>[19]</sup>可知,这两个峰分别为  $E_{2g}^1$  峰和  $A_{1g}$  峰, $E_{2g}^1$  为平面内振动模式,反映钼原子和硫原子平面内的反向振动,而  $A_{1g}$  为平面外振动模式,反映硫原子的平面外振动。CA/ $\text{MoS}_2$  在  $1355\ \text{cm}^{-1}$  和  $1581\ \text{cm}^{-1}$  处有两个特征峰,这与 CA 的 D 峰和 G 峰相对应。此外,在  $379\ \text{cm}^{-1}$  和  $409\ \text{cm}^{-1}$  处也存在与  $\text{MoS}_2$  的  $E_{2g}^1$  峰和  $A_{1g}$  峰相对应。

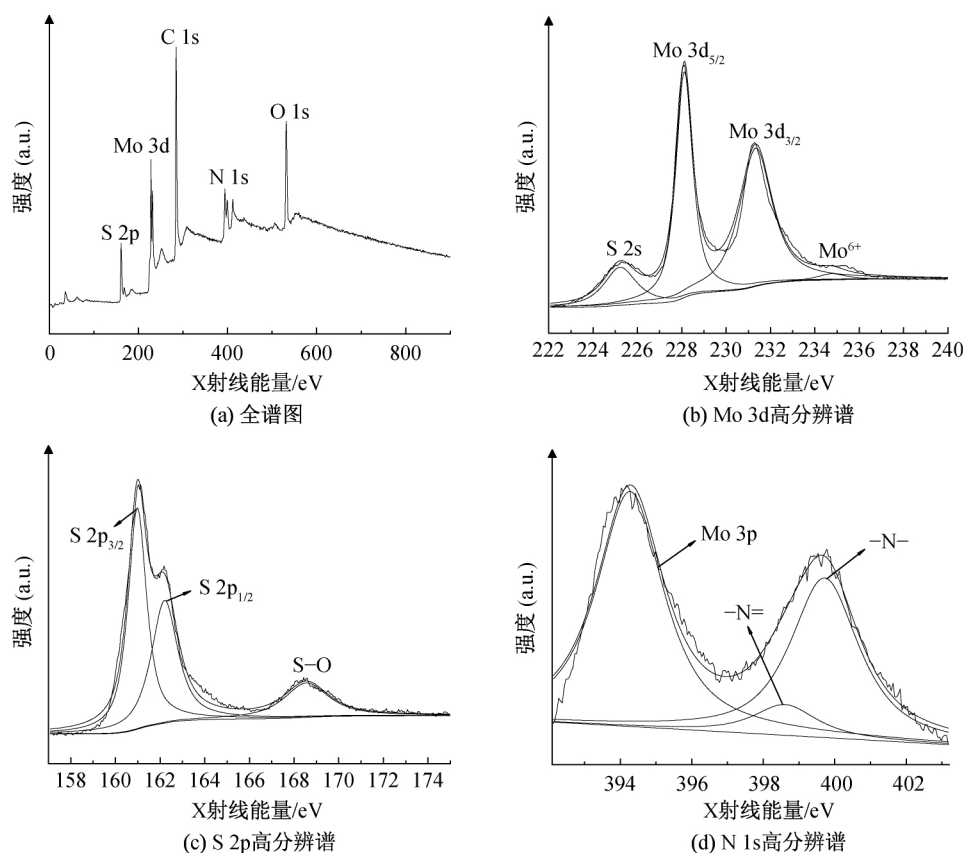
### 2.3 X 射线光电子能谱分析

采用 XPS 对 CA/ $\text{MoS}_2$  进行表征,分析其元素组成和化学价态,结果如图 3 所示。由图 3 可见,在 CA/ $\text{MoS}_2$  全谱中可以清晰地识别出与 S 2p、Mo

图2 CA、MoS<sub>2</sub> 和 CA/MoS<sub>2</sub> 的 XRD 谱图及 Raman 光谱

3d、C 1s、N 1s 和 O 1s 对应的峰值信号,这与 CA/MoS<sub>2</sub> 在 Mapping 和 EDX 中显示的元素组成一致。基于图 3(b) Mo 3d 的高分辨谱图,可以观察到在 228.1 eV 和 231.3 eV 处有两个强峰,它们分别对应于 Mo 3d<sub>5/2</sub> 和 Mo 3d<sub>3/2</sub>,表明材料中存在 Mo<sup>4+</sup>;位于 225.2 eV 处的小峰,则属于 S 2s 轨道跃迁,说明 S<sup>2-</sup> 的存在,以上三个峰是典型的 MoS<sub>2</sub> 中 Mo 和 S 的结合能峰;而在 234.7 eV 处还存在一微弱的峰,其对应于 Mo<sup>6+</sup>,说明材料表面有轻微氧化生成

的 MoO<sub>3</sub><sup>[20-21]</sup>。S 2p 高分辨谱(图 3(c))去卷积后,位于 160.9 eV 和 162.2 eV 处的结合能峰,分别对应 S-Mo 2p<sub>3/2</sub> 和 S-Mo 2p<sub>1/2</sub>;位于 168.5 eV 处的小峰则属于 S—O,表明材料暴露于空气后表面可能存在轻微氧化<sup>[22]</sup>。在图 3(d)中,CA/MoS<sub>2</sub> 的 N 1s 峰谱去卷积后可以分为两个峰,结合能分别为 394.2 eV 和 399.5 eV,分别对应亚胺(—N=)和胺(—NH—)<sup>[23]</sup>,以上结果表明 MoS<sub>2</sub> 已成功负载到 CA 上。

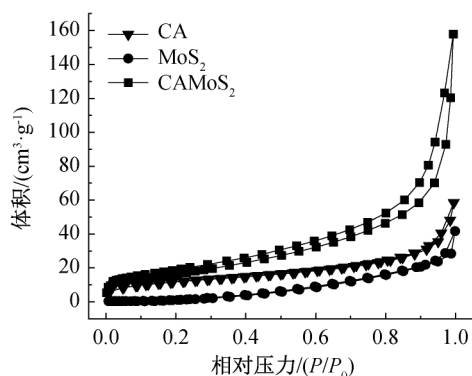
图3 CA/MoS<sub>2</sub> 的 XPS 全谱图及 Mo 3d、S 2p 和 N 1s 的高分辨谱

## 2.4 BET 分析

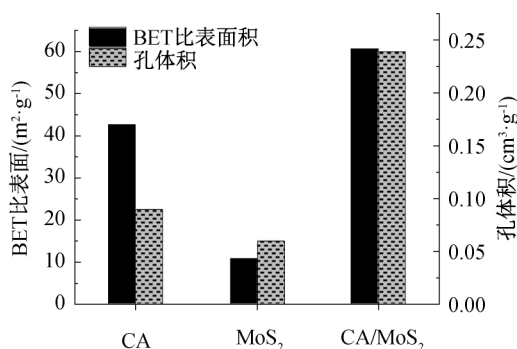
图 4(a)为 CA、MoS<sub>2</sub> 和 CA/MoS<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸附-

脱附等温线,CA、MoS<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线分别为 II 型等温线和 III 型等温线,CA/MoS<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸

脱附等温线为典型的Ⅳ型等温线,并带有H3型的回滞环。Ⅳ型吸脱附等温线意味着CA/MoS<sub>2</sub>存在介孔,H3型回滞环常见于片状颗粒的非刚性聚集体,表明材料产生狭缝型介孔<sup>[24]</sup>,可能是由于MoS<sub>2</sub>与CA间相互堆叠形成的孔,这与SEM图(图1(c)和图1(d))的结果一致。图4(b)为BET比表面积和孔体积,CA、MoS<sub>2</sub>和CA/MoS<sub>2</sub>的比表面积分别为42.81、10.76 m<sup>2</sup>/g和60.91 m<sup>2</sup>/g,孔体积分别为0.09、0.06 m<sup>3</sup>/g和0.24 m<sup>3</sup>/g,



(a) 氮气吸附-脱附等温线



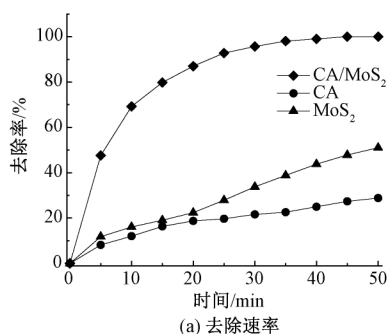
(b) BET比表面积和孔体积

图4 CA、MoS<sub>2</sub>、CA/MoS<sub>2</sub>的氮气吸附-脱附等温线及其BET比表面积和孔体积

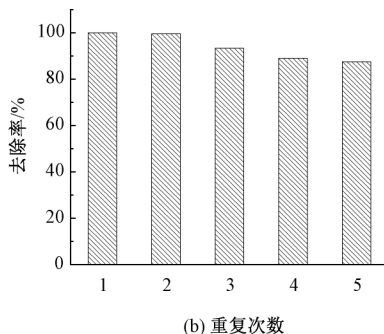
## 2.5 CA/MoS<sub>2</sub>对水中Cr(VI)的去除性能

为了比较CA、MoS<sub>2</sub>和CA/MoS<sub>2</sub>去除Cr(VI)的性能差异,在25℃下分别测试了CA、MoS<sub>2</sub>和CA/MoS<sub>2</sub>对Cr(VI)的去除效果,结果如图5(a)所示。由图5(a)可知,反应50 min后CA/MoS<sub>2</sub>基本完全去除溶液中Cr(VI),而此时MoS<sub>2</sub>对Cr(VI)去除率只有51.0%,CA对Cr(VI)去除率仅为28.9%。在反应结束后抽滤收集CA/MoS<sub>2</sub>,将其浸入0.1 mol/L NaOH中振荡24 h后,用2.0 mol/L HCl进行洗涤处理,然后将CA/MoS<sub>2</sub>放置于真空烘箱中干燥,干燥的CA/MoS<sub>2</sub>再用于Cr(VI)的去

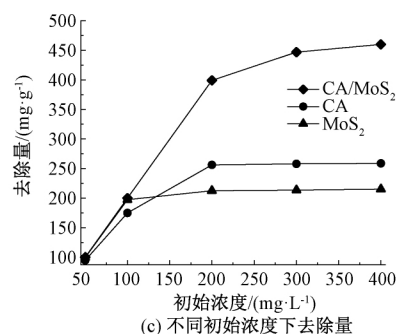
除。按照以上同样的方法依次重复四次,CA/MoS<sub>2</sub>的重复使用性能如图5(b)所示。从图5(b)可见,在4次重复使用后,CA/MoS<sub>2</sub>对溶液中Cr(VI)的去除率仍然能达到87.5%,说明CA/MoS<sub>2</sub>具有良好的重复使用性能。进一步测试了CA、MoS<sub>2</sub>和CA/MoS<sub>2</sub>对不同初始浓度Cr(VI)溶液的去除量,结果如图5(c)所示。由图5(c)可见,在400.0 mg/L Cr(VI)溶液中CA/MoS<sub>2</sub>去除量为460.2 mg/g,明显高于CA(258.8 mg/g)和MoS<sub>2</sub>(215.1 mg/g)。这可能是因为相较于CA和MoS<sub>2</sub>,CA/MoS<sub>2</sub>引入了含氮基团,且BET比表面积与孔体积明显提高。



(a) 去除速率



(b) 重复次数



(c) 不同初始浓度下去除量

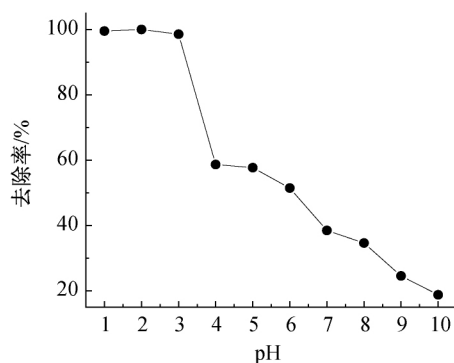
图5 CA、MoS<sub>2</sub>和CA/MoS<sub>2</sub>对Cr(VI)的去除性能

## 2.6 初始pH值对CA/MoS<sub>2</sub>去除Cr(VI)的影响

本文考察了溶液初始pH值对CA/MoS<sub>2</sub>去除Cr(VI)效果的影响,结果如图6(a)所示。由图6(a)

可见,CA/MoS<sub>2</sub>对pH值有明显的依赖性,随着pH值升高,CA/MoS<sub>2</sub>的Cr(VI)去除率呈下降趋势。当pH值位于3.0以下时,Cr(VI)几乎100%被去

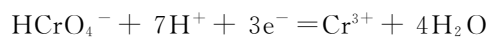
除,而在 pH 值等于 10.0 时 Cr(VI) 去除率仅为 19%。为了分析原因,通过 Zeta 电位分析仪进一步测量了 CA/MoS<sub>2</sub> 在不同 pH 值下的 Zeta 电位,结果如图 6(b)所示。从图 6(b)可见,当 pH 值低于 5 时,CA/MoS<sub>2</sub> 带有正电荷;当 pH 值大于 5 时,CA/MoS<sub>2</sub> 带有负电荷。同时,随着 pH 值增加,CA/MoS<sub>2</sub> 的 Zeta 电位呈下降趋势,在 pH 值为 10 时甚至降低至 -31.70 mV。Zeta 电位的升高,有利于材料吸附 Cr(VI) 阴离子<sup>[26-27]</sup>,而在低 pH 值条件下(1.5 < pH < 4.0),溶液中 Cr(VI) 主要以 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 的形式存在,溶液在酸性条件下存在大量的 H<sup>+</sup>,因此 CA/MoS<sub>2</sub> 的含氮官能团将很容易被质子化而带正电,这有利于 CA/MoS<sub>2</sub> 通过静电相互作用吸引 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>,从而更好地还原 Cr(VI) 阴离子,所以在低 pH 值条件下对 Cr(VI) 具有较高的去除率;随着 pH 值的升高,CA/MoS<sub>2</sub> 的表面负电荷增加,而且溶液中大量的 OH<sup>-</sup> 与 Cr(VI) 阴离子存在竞争关系,这不利于其对 Cr(VI) 阴离子的还原,故 CA/MoS<sub>2</sub> 对 Cr(VI) 的去除率有所降低。Cr(VI) 在酸性和



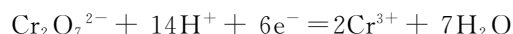
(b) 不同pH值下去除率

碱性溶液中反应方程式如式(3)—(5)<sup>[28]</sup>:

酸性溶液中:

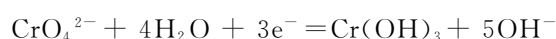


$$E^0 = 1.35 \text{ eV} \quad (3)$$



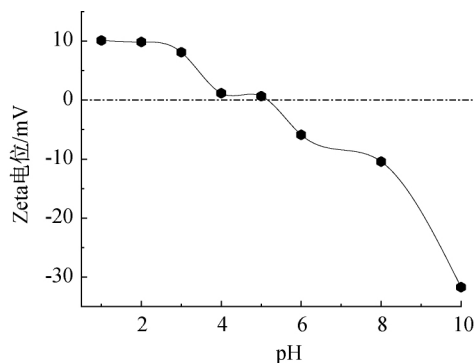
$$E^0 = 1.33 \text{ eV} \quad (4)$$

碱性溶液中:



$$E^0 = -0.13 \text{ eV} \quad (5)$$

如式(3)至式(5)所示,酸性溶液中 Cr(VI) 氧化电位为 1.35 eV 和 1.33 eV,碱性溶液中其氧化电位降低至 -0.13 eV。氧化电位越高氧化性越强,即在低 pH 值条件下溶液中的 Cr(VI) 更易被还原为 Cr(III),这也是随着溶液 pH 值升高,CA/MoS<sub>2</sub> 对 Cr(VI) 去除率会降低的原因之一。溶液 pH 值的升高还带来了另一个问题,溶液中 Cr(III) 会以 Cr(OH)<sub>3</sub> 的形式沉淀在 CA/MoS<sub>2</sub> 表面,这些沉淀会覆盖接触点,降低 CA/MoS<sub>2</sub> 反应活性,这进一步抑制了对 Cr(VI) 的去除。



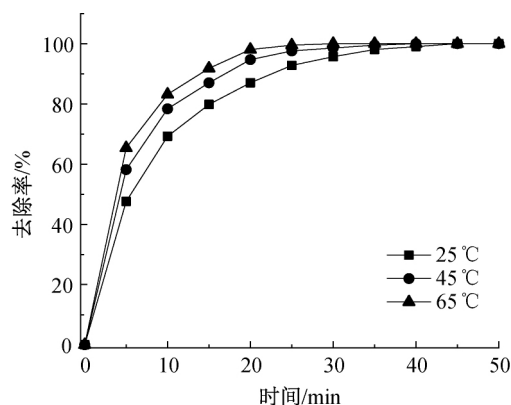
(b) 不同pH值下Zeta电位

图6 CA/MoS<sub>2</sub> 在不同 pH 值下对 Cr(VI) 的去除率及其 Zeta 电位

## 2.7 温度对 CA/MoS<sub>2</sub> 去除 Cr(VI) 的影响

温度是影响溶液中 Cr(VI) 去除效率的关键因素,因此研究了 CA/MoS<sub>2</sub> 在不同温度下去除 Cr(VI) 的效果,结果如图 7 所示。从图 7 可知,当温度为 25 °C 时,50 min 内 CA/MoS<sub>2</sub> 几乎完全去除溶液中 Cr(VI),当温度提高到 45 °C 时,在 40 min 内溶液中 Cr(VI) 几乎完全被 CA/MoS<sub>2</sub> 去除,当温度进一步升高为 65 °C 时,仅仅 30 min 后溶液中 Cr(VI) 就可被去除。由此可见,随着温度升高,CA/MoS<sub>2</sub> 对溶液中 Cr(VI) 的去除速率不断增加。Cr(VI) 的去除速率主要由 Cr(VI) 吸附到 CA/MoS<sub>2</sub> 表面的速率和 Cr(VI) 被 CA/MoS<sub>2</sub> 还原为 Cr(III) 的速率所决定,温度的升高可以增加 CA/MoS<sub>2</sub> 与 Cr(VI) 的

接触碰撞,这有利于对 Cr(VI) 的吸附和还原,故 CA/MoS<sub>2</sub> 对 Cr(VI) 的去除速率随着温度的升高而加快。

图7 CA/MoS<sub>2</sub> 在不同温度下对 Cr(VI) 的去除效果



## 2.8 共存离子对 CA/MoS<sub>2</sub> 去除 Cr(VI) 的影响

实际废水的成分往往很复杂,通常包含多种无机离子,这会影响水中 Cr(VI) 的去除,因此研究了不同阳离子(Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>)和不同阴离子(Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)对 CA/MoS<sub>2</sub> 去除溶液中 Cr(VI) 的影响,结果如图 8 所示。由图 8 可见,当离子浓度为 1.0、5.0、10.0、15.0、20.0 mmol/L 时,Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的存在对 Cr(VI) 的去除没有明显的影响,而 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的存

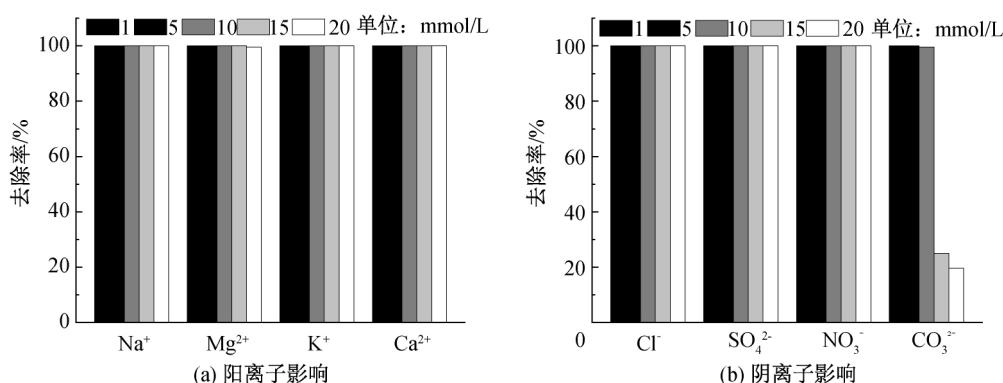


图 8 CA/MoS<sub>2</sub> 在加入不同浓度阳离子和阴离子下对 Cr(VI) 的去除率

## 3 CA/MoS<sub>2</sub> 对 Cr(VI) 的去除过程

为分析 CA/MoS<sub>2</sub> 对 Cr(VI) 的去除过程,测试了不同初始浓度下,反应后溶液中的 Cr(VI) 和 Cr(III) 含量,结果如图 9(a) 所示。由图 9(a) 可见,当 Cr(VI) 初始浓度为 50.0、100.0、200.0、300.0、400.0 mg/L 时,溶液中 Cr(III) 含量分别为 37.5、76.9、157.6、184.6、187.2 mg/L, Cr(VI) 含量分别为 0、0、0.3、76.5、169.9 mg/L。同一浓度下,去除的 Cr(VI) 有部分还原为 Cr(III),这些还原 Cr(III) 含量占去除 Cr(VI) 总量均高于 75.0%,这说明 CA/MoS<sub>2</sub> 对 Cr(VI) 去除过程中还原起到了主导作用;在同一浓度下,溶液中 Cr(VI) 和 Cr(III) 总含量始终小于溶液初始 Cr(VI) 含量,这表明 CA/MoS<sub>2</sub> 上可能存在部分 Cr(VI) 和 Cr(III)。通过 XPS 对使用后的 CA/MoS<sub>2</sub> 进行了分析,结果如图 9(b-f) 所示。从图 9 可见,能谱图中除了 S 2p、Mo 3d、C 1s、N 1s 和 O 1s 对应的峰外,还出现了新的峰 Cr 2p。Cr 2p 峰在 577.2 eV、587.1 eV 分别对应于 Cr 2p<sub>3/2</sub> 和 Cr 2p<sub>1/2</sub>, Cr 2p 峰的去卷积显示不但有 Cr(VI) 的峰存在(位于 577.8 eV 和 587.1 eV),还出现了 Cr(III) 的峰(位于 576.6 eV 和 586.0 eV),Cr(III) 信号的出现进一步证明了 CA/MoS<sub>2</sub> 对 Cr(VI) 的还原<sup>[29]</sup>。Mo 3d 的高分辨谱与反应前(图 3(b))相比,Mo<sup>4+</sup> 3d<sub>5/2</sub> 的峰面积占比从 40.5% 下降到

在对 Cr(VI) 的去除有明显的影。当 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度为 1.0、5.0、10.0 mmol/L 时,Cr(VI) 基本完全被去除;当 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度为 15.0、20.0 mmol/L, Cr(VI) 的去除率仅为 25.0% 和 19.0%,这可能是因为 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 为二价阴离子,受同性相斥与水合半径的影响,Cr(VI) 阴离子与其存在竞争关系,并且其在酸性条件下 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 会消耗溶液中的 H<sup>+</sup>,从而使溶液偏向碱性,进一步减少对 Cr(VI) 的去除率。

28.5%;而 S 2p 的高分辨谱中,S<sup>2-</sup> 2p<sub>3/2</sub> 和 S<sup>2-</sup> 2p<sub>1/2</sub> 的峰面积占比由反应前(图 3(c))的 82.8% 下降到反应后的 72.6%,这表明 CA/MoS<sub>2</sub> 中 Mo 基团和 S 基团参与了对 Cr(VI) 的还原<sup>[30]</sup>。N 1s 的高分辨谱则清楚地显示,反应前后亚胺(—N=)与胺(—N—)的峰面积比发生明显的变化,这说明 CA/MoS<sub>2</sub> 的含氮基团对溶液中 Cr(VI) 的吸附和还原起到了重要作用<sup>[31]</sup>。综上所述,CA/MoS<sub>2</sub> 在去除水体中 Cr(VI) 时,会将吸附到表面的 Cr(VI) 还原为 Cr(III),并将大部分 Cr(III) 释放到溶液中。

## 4 结 论

本文采用简单的水热法制得 CA/MoS<sub>2</sub> 复合物,并通过 SEM、XRD、Raman、XPS 和 BET 对其进行了表征,在考察 CA/MoS<sub>2</sub> 对水中 Cr(VI) 的去除性能和重复使用性的同时,还考察了 pH 值、温度和共存离子等因素对 CA/MoS<sub>2</sub> 去除水体中 Cr(VI) 的影响,所得主要结论如下:

a) SEM、XRD、Raman、XPS 的表征结果证明了 CA/MoS<sub>2</sub> 复合物通过水热法成功合成,而 BET 分析结果显示复合物的比表面积和孔体积都有所提高。

b) CA/MoS<sub>2</sub> 在 pH 值为 1.0~3.0 的范围内对 Cr(VI) 具有优异的去。除性能和重复使用性,在

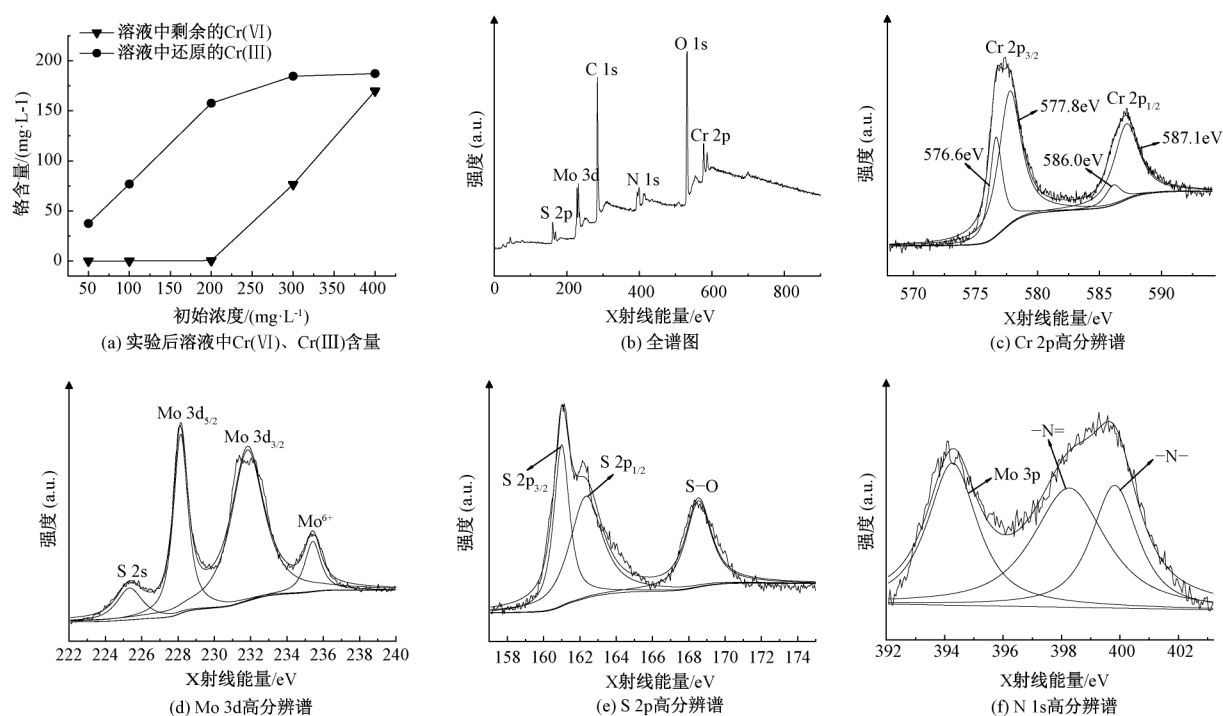


图9 去除实验后溶液中Cr(VI)、Cr(III)含量和CA/MoS<sub>2</sub>的XPS全谱、高分辨谱

400.0 mg/L Cr(VI)溶液中去除量达到460.2 mg/g, 除CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>浓度高于10.0 mmol/L时对Cr(VI)的去除有明显影响, Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>均对Cr(VI)的去除无明显影响。

c) CA/MoS<sub>2</sub>在去除水体Cr(VI)的过程中, 其含氮基团和较高的比表面积、孔体积有利于对Cr(VI)的吸附, 吸附到表面的Cr(VI)被进一步还原为Cr(III), 而大部分Cr(III)会被释放到溶液中。

#### 参考文献:

- [1] 王东辉, 李广辉, 秦仕强, 等. Cr(VI)污染细粒土壤化学淋洗修复效果与经济成本分析[J]. 生态学杂志, 2020, 39(7): 2309-2315.
- [2] 田玲, 韦桂查. 白菜秸秆生物炭制备及其吸附Cr<sup>6+</sup>性能[J]. 西部皮革, 2020, 42(20): 7-10.
- [3] nal E S, Yarkin T, Aslanov T, et al. Biosynthesis and characterization of iron nanoparticles for effective adsorption of Cr(VI) [J]. International Journal of Chemical Engineering, 2019, 2019: 1-13.
- [4] 曾惠婷, 陈文, 曾鸿鹄, 等. 无机改性红辉沸石吸附Cr(VI)研究[J]. 水处理技术, 2020, 46(10): 74-78.
- [5] Zheng C F, Zheng H L, Wang Y J, et al. Synthesis of novel modified magnetic chitosan particles and their adsorption performance toward Cr(VI) [J]. Bioresource Technology, 2018, 267: 1-8.
- [6] Xu X Y, Huang H, Zhang Y, et al. Biochar as both electron donor and electron shuttle for the reduction

transformation of Cr(VI) during its sorption [J]. Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987), 2019, 244: 423-430.

- [7] 程抱奎, 戚春江, 方颂平, 等. Fe@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>一维杂化纳米结构还原水中Cr(VI)研究[J]. 水处理技术, 2018, 44(1): 17-20.
- [8] Liu B B, Liu X J, Li L, et al. CaIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> decorated WS<sub>2</sub> hybrid for efficient Cr(VI) reduction [J]. Applied Surface Science, 2019, 484: 300-306.
- [9] Jia F F, Wang Q M, Wu J S, et al. Two-dimensional molybdenum disulfide as a superb adsorbent for removing Hg<sup>2+</sup> from water [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(8): 7410-7419.
- [10] Du Y, Wang J, Zou Y D, et al. Synthesis of molybdenum disulfide/reduced graphene oxide composites for effective removal of Pb(II) from aqueous solutions [J]. Science Bulletin, 2017, 62(13): 913-922.
- [11] Wang K, Chen P P, Nie W Y, et al. Improved photocatalytic reduction of Cr(VI) by molybdenum disulfide modified with conjugated polyvinyl alcohol [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359: 1205-1214.
- [12] Cai W T, Dionysiou D D, Fu F L, et al. CTAB-intercalated molybdenum disulfide nanosheets for enhanced simultaneous removal of Cr(VI) and Ni(II) from aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 396: 122728.
- [13] Zhu Y L, Jin Y, Chang K K, et al. Use of



- molybdenum disulfide nanosheets embellished nanoiron for effective capture of chromium (VI) ions from aqueous solution [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 259: 376-383.
- [14] Chen S, Yang F, Cao Z F, et al. Enhanced photocatalytic activity of molybdenum disulfide by compositing ZnAl-LDH [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 586: 124140.
- [15] Liu X H, Yang R E, Xu M C, et al. Hydrothermal synthesis of cellulose nanocrystal-grafted-acrylic acid aerogels with superabsorbent properties [J]. *Polymers*, 2018, 10(10): 1168.
- [16] Wan Z, Li M, Zhang Q, et al. Concurrent reduction-adsorption of chromium using m-phenylenediamine-modified magnetic chitosan: Kinetics, isotherm, and mechanism [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(18): 17830-17841.
- [17] Zhu C Z, Fu S F, Song J H, et al. Self-assembled Fe-N-doped carbon nanotube aerogels with single-atom catalyst feature as high-efficiency oxygen reduction electrocatalysts [J]. *Small*, 2017, 13(15): 1603407.
- [18] Wang N, Ma W J, Ren Z Q, et al. Prussian blue analogues derived porous nitrogen-doped carbon microspheres as high-performance metal-free peroxymonosulfate activators for non-radical-dominated degradation of organic pollutants [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(3): 884-895.
- [19] Lee J U, Kim K, Han S, et al. Raman signatures of polytypism in molybdenum disulfide [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(2): 1948-1953.
- [20] Yao Y X, Ao K L, Lv P, et al. MoS<sub>2</sub> coexisting in 1T and 2H phases synthesized by common hydrothermal method for hydrogen evolution reaction [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(6): 844.
- [21] Jeong N, Kim H K, Kim W S, et al. Thickness-modulated and interface-engineered MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructures as a highly active and inexpensive cathode for reverse electrodialysis [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 504: 144323.
- [22] Pytlakowska K, Kocot K, Pilch M, et al. Ultrasound-assisted dispersive micro-solid phase extraction using molybdenum disulfide supported on reduced graphene oxide for energy dispersive X-ray fluorescence spectrometric determination of chromium species in water [J]. *Mikrochimica Acta*, 2020, 187(9): 542.
- [23] Kundu A, Park B, Oh J, et al. Multicolor emissive carbon dot with solvatochromic behavior across the entire visible spectrum [J]. *Carbon*, 2020, 156: 110-118.
- [24] Tanhaei M, Mahjoub A R, Safarifard V. Energy-efficient sonochemical approach for the preparation of nanohybrid composites from graphene oxide and metal-organic framework [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2019, 102: 185-191.
- [25] Liu C, Wang Q, Jia F, et al. Adsorption of heavy metals on molybdenum disulfide in water: A critical review [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 292: 111390.
- [26] Ren Z F, Xu X, Wang X, et al. FTIR, Raman, and XPS analysis during phosphate, nitrate and Cr(VI) removal by amine cross-linking biosorbent [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 468: 313-323.
- [27] Lin H, Han S K, Dong Y B, et al. The surface characteristics of hyperbranched polyamide modified corncob and its adsorption property for Cr(VI) [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 412: 152-159.
- [28] Oleinik S V, Kuznetsov Y I. Corrosion inhibitors in conversion coatings. IV [J]. *Protection of Metals*, 2007, 43(4): 391-397.
- [29] Nam A, Choi U S, Yun S T, et al. Evaluation of amine-functionalized acrylic ion exchange fiber for chromium(VI) removal using flow-through experiments modeling and real wastewater [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 66: 187-195.
- [30] Wang J, Wang P Y, Wang H H, et al. Preparation of molybdenum disulfide coated Mg/Al layered double hydroxide composites for efficient removal of chromium(VI) [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(8): 7165-7174.
- [31] Ding J, Pu L T, Wang Y F, et al. Adsorption and reduction of Cr(VI) together with Cr(III) sequestration by polyaniline confined in pores of polystyrene beads [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(21): 12602-12611.

(责任编辑:唐志荣)