

MoS₂ 复合膜的制备及其透水性能研究

王秋雁, 刘 壮*

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要:采用共混真空抽滤的方式构建了一系列不同二茂铁含量的 MoS₂ 复合膜, 利用 XRD 研究了 MoS₂ 膜在二茂铁分子支撑作用下的层间距, 考察了不同二茂铁含量下 MoS₂ 膜的水相稳定性, 研究了 MoS₂ 复合膜的透水性能。结果表明, 当二茂铁质量分数为 33% 时, 水分子传质速率可提升至 214 g/(m²·h)。

关键词:二硫化钼; 二维膜; 二茂铁; 水分子扩散; 稳定性

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)S2-0125-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.025

Fabrication of MoS₂ composite membrane and study on its water permeation

WANG Qiu-yan, LIU Zhuang*

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: A series of MoS₂ composite membrane with different contents of ferrocene are constructed by using the blending vacuum filtration method. The layer spacing of MoS₂ membrane supported by ferrocene molecules is studied by means of XRD technology. The stability of MoS₂ composite membrane in water phase is investigated, and its water permeability is studied. It is shown that the mass transfer rate of water molecules is increased to 214 g/(m²·h) when the content of ferrocene is 33 wt%.

Key words: MoS₂; two-dimensional membrane; ferrocene; water molecule diffusion; stability

MoS₂ 具有二维材料典型层状结构和特殊的能带结构^[1], 呈现出不同相态结构下的不同物理化学性质。基于 MoS₂ 纳米片层 2 种不同的相态, 以 MoS₂ 纳米片层堆叠而成的膜也有 2 种不同的性质。1T 相的 MoS₂ 膜层间距较大且膜表面和层间活性位点更为丰富, 有利于传质效率的提高。但由于 1T 相态下的 MoS₂ 膜表面携带电荷, 导致 1T-MoS₂ 膜的不稳定性^[2], 易自发转化为更稳定但层间距更小的 2H-MoS₂ 膜。因此, 调控 MoS₂ 膜的层间距是 MoS₂ 膜发展的重要研究方向。

茂金属是由一对环戊二烯环与金属离子相连所组成的一类有机金属配位化合物^[3], 基于其在水中及一些好氧介质中的稳定性和良好的电化学性能^[4], 茂金属及其各种衍生物在电器元件^[5-6]、生物医药^[7-8]等领域备受青睐。二茂铁有着快速电子转移速率和较低的氧化电位^[9-10], 早在 1975 年 Dines 等^[3]便成功将茂金属加入到二硫化物中, 构成了一套具有新的磁性和电子性质的配合物。1989 年 Divigalpitiya 等^[11]通过将单层 MoS₂ 与包含在层间的有机分子重新堆叠, 获得了新材料, 得到的配合物层间距明显增大。

首先利用锂离子插层法剥离制备 MoS₂ 纳米单片层, 再选用不同含量的二茂铁经简单的共混抽滤方式将其插入到 MoS₂ 层间进行修饰改性, 构建的这种 Fc-MoS₂ 膜在水环境中展现出优异的稳定性, 且可将水分子在 MoS₂ 膜中的扩散速率提升到 214 g/(m²·h), 为 MoS₂ 膜的分离应用提供了新思路。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

手套箱, SG1200/750TS 型, 苏州威格气体公司生产; 落地式离心机, SORVALL LYNX 4000 型, 赛默飞世尔科技公司生产; 超声波清洗仪, KH7200E 型, 上海实验仪器厂生产; 六联过滤器, JTFA0206 型, 天津津腾实验设备有限公司生产; 台式扫描电子显微镜, Phenom G2 Pro 型, 上海复纳科学仪器有限公司生产; 原子力显微镜, MultiMode 8 型, 美国 Bruker 公司生产; X 射线衍射仪, MiniFlex 600-C 型, 日本 Rigaku 公司生产。

二硫化钼粉末 (<2 μm, 质量分数 >99%), 正丁基锂溶液 (1.6 mol/L 环己烷溶液), 均购于 Sigma-Aldrich; 正己烷溶液 (分析纯), 无水乙醇, 均购买于成都市科隆化学品公司; 二茂铁 (分析纯), 购自国

收稿日期: 2023-03-23; 修回日期: 2023-06-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21776182)

作者简介: 王秋雁 (1997-), 女, 硕士生; 刘壮 (1987-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为膜材料与膜分离, 通讯联系人, liuz@scu.edu.cn。

药化学试剂有限公司;聚醚砜(PES)有机微滤膜(47 mm,孔径 220 nm),聚四氟乙烯(PTFE)有机微滤膜(47 mm,孔径 220 nm),均购于天津市津腾实验设备有限公司;实验用去离子水由 Millipore TEX-10 纯水系统提供,电阻值为 18.2 M Ω 。

1.2 二茂铁插层 MoS₂ 复合膜的制备过程

1.2.1 正丁基锂插层法制备 MoS₂ 单片层

MoS₂ 单片层的剥离制备采用锂离子插层法^[12-15],剥离示意图如图 1。在干燥的氩气氛围中,取 2.5 mL 浓度为 1.6 mol/L 的正丁基锂(n-Bu-Li)

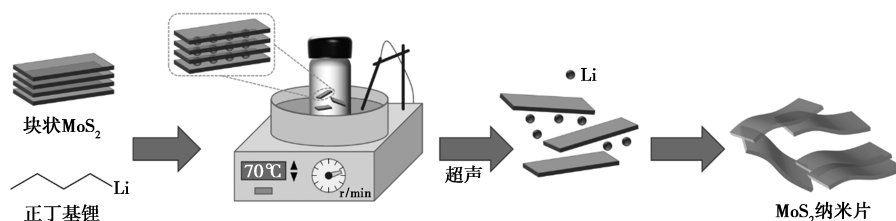


图 1 MoS₂ 单片层剥离过程示意图

1.2.2 混合铸膜液溶剂极性探究

Zhou 等^[16]提出了一种 HSP 理论,指出当乙醇体积分数为 45%时,MoS₂ 在乙醇/水混合溶剂中溶解性最佳。而二茂铁是一种不溶于水的亲核性试剂,在乙醇/水混合溶剂中的溶解度随乙醇体积分数不同发生变化。为探索能同时将 MoS₂ 和二茂铁以最大程度溶解的合适溶剂配比,配制了乙醇体积分数 10%~100%的二茂铁溶液 10 mL,静置 24 h 后观察二茂铁在其中的溶解情况。

1.2.3 Fc-MoS₂ 复合膜的制备

基于前一节对混合溶剂极性的探究,将 MoS₂ 片层分散液与不同质量二茂铁溶于乙醇/水的混合溶液,利用真空抽滤法来制备复合膜,二茂铁的不同插入质量分数分别为 14%、33%、40%、59%,抽滤过程中选用的基底膜是直径为 47 mm 的 PES 膜。

1.3 Fc-MoS₂ 复合膜的表征

1.3.1 Fc-MoS₂ 复合膜微观形貌表征及元素含量分析

利用扫描电子显微镜(SEM)对不同二茂铁含量的 Fc-MoS₂ 复合膜进行断面微观形貌的表征。用液氮将 Fc-MoS₂ 膜淬断成小块后,经喷金处理和氮气吹扫后再进行观察。然后利用能谱仪(EDS)对其层间进行元素组成分析。

1.3.2 Fc-MoS₂ 复合膜层间距分析

利用 X 射线衍射仪(XRD)对不同二茂铁含量 Fc-MoS₂ 复合膜的层间结构进行分析。将不同二茂

溶液加入到约 300 mg 块状 MoS₂ 粉末中,反应 72 h。静置 1 h 后吸走上层清液并在无水乙醇中淬灭,再加入过量正己烷溶液对插层后的粉末进行洗涤。待粉末干燥后加入到去离子水中用超声辅助剥离 MoS₂ 片层,然后利用梯度离心法在不同转速下离心除去过量 MoS₂ 粉末和多余有机物,最后将剩余粉末以约 1 mg/mL 的浓度溶于去离子水中,制成 MoS₂ 单片分散铸膜液。为进一步观察 MoS₂ 片层的形貌和厚度,利用原子力显微镜(AFM)对 MoS₂ 单片进行表征。

铁含量的 Fc-MoS₂ 复合膜置于洁净的硅片上,测试范围为 5°~35°,每个样品平行测量 3 次,通过 X 射线衍射仪得到层间结构的光谱图。再通过布拉格方程可计算得出 MoS₂ 的层间距,布拉格方程如式(1):

$$d = \lambda / 2 \sin \theta \quad (1)$$

式中, λ 为 X 射线衍射仪所用 X 射线波长, nm; θ 为最大衍射峰对应的夹角,°; d 为 MoS₂ 膜的层间距, Å。

1.4 Fc-MoS₂ 复合膜水蒸汽扩散性能研究

将 Fc-MoS₂ 复合膜裁剪为尺寸约 1 cm×1 cm 的小块,用 AB 胶将其粘在孔径为 5 mm 的铜板上,静置 24 h 后放入手套箱中,在扩散通量装置底部添加少量去离子水,再将铜板密封固定于装置内。利用电子天平记录扩散通量装置在 8 h 内的质量变化。整个测试过程均在水分子质量浓度低于 0.5 mg/L 的手套箱中进行。膜的水蒸汽扩散通量可由式(2)计算得出:

$$D_{\text{vapor}} = \Delta m / (A \times T) \quad (2)$$

式中, D_{vapor} 为膜扩散通量, g/(m²·h); A 为膜有效扩散面积, m²; T 为测试时间, h。

2 结果与分析

2.1 MoS₂ 纳米片层微观形貌

图 2 为 MoS₂ 纳米片的微观形貌表征图。MoS₂ 纳米片被剥离为典型的单片状结构,尺寸在 200~

500 nm 间。此外,可以看到分布的纳米片层厚度均一,约为 1.2 nm,表征结果证实锂离子插层法可制备出在水溶液中良好分散的 MoS₂ 纳米单片层。

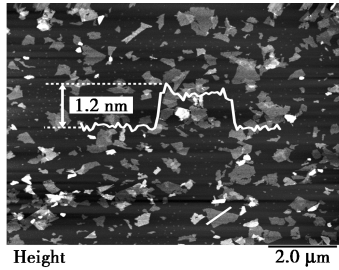


图2 MoS₂ 纳米层原子力显微镜图

2.2 Fe-MoS₂ 复合膜铸膜液配比选择

二茂铁在乙醇/水混合溶剂中的溶解性结果显示,当乙醇体积分数在 60% 以下时,二茂铁颗粒析出,悬浮在样品瓶底部和壁面上,无法完全溶解。至少在乙醇体积分数为 60% 以上的乙醇/水混合溶剂中,二茂铁才能完全溶解,溶液呈现出透明澄清的状态。因此,综合 MoS₂ 在混合溶剂中的溶解性,本研究选用乙醇/水体积比为 6:4 的混合溶剂作为铸膜液。

2.3 Fe-MoS₂ 复合膜形貌结构及元素分析

为确定二茂铁插层改性后 MoS₂ 膜层间的形貌结构及元素组成,利用扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱仪 (EDS) 对二茂铁质量分数为 15% 的 MoS₂ 膜进行断面观察和元素分布测试,结果如图 3 所示。由于 MoS₂ 纳米片的定向排列,MoS₂ 膜表现出二维材料典型的层层堆叠结构,且层间 S、Fe、Mo 元素含量

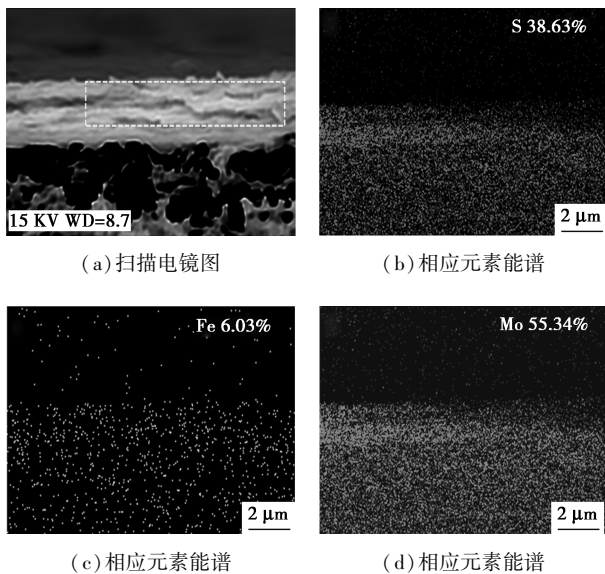
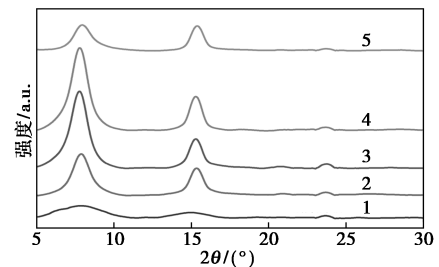


图3 Fe-MoS₂ 膜的截面分析图

分别为 38.63%、6.03%、55.34%,证实二茂铁可以成功插入到 MoS₂ 的层间。同时,膜截面的元素亮点可以看出在 Fe-MoS₂ 膜上表面的各元素含量低于下表面的元素含量,这是因为在真空抽滤过程中,沉积一段时间后已堆积的 MoS₂ 纳米片对后续抽滤过程造成阻力,最终导致能谱图中出现此结果。

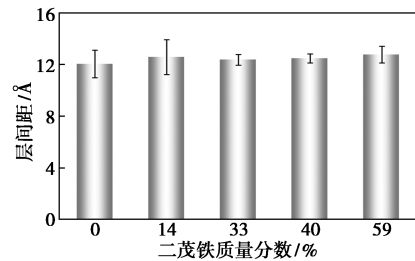
2.4 二茂铁插层前后 MoS₂ 膜的层间距分析

为了分析不同二茂铁含量对 MoS₂ 膜层间结构的影响,利用 XRD 对层间距进行表征,结果如图 4 所示。观察发现,不含二茂铁的新鲜制备的 MoS₂ 空白膜的特征衍射峰出现在 001 ($2\theta = 7.8^\circ$) 的位置,与文献对比这是 MoS₂ 的 1T 相对应特征峰,计算得出层间距约为 11.3 Å,新鲜制备好的 MoS₂ 膜是由大层间的单片层堆叠而成的。观察插入二茂铁后的 XRD 图谱,层间也得到了扩大,计算得出层间距约为 11.6 Å,由于扩大的尺寸与二茂铁横向分子尺寸相近^[3],结合能谱仪分析结果显示铁元素确实存在于 MoS₂ 的层间,考虑是由于二茂铁的加入使层间扩大。MoS₂ 的 1T 相由于表面电荷的存在,稳定性较差,层间易坍塌转化为 2H 相,利用二茂铁分子插层的方式扩大了 MoS₂ 的层间,可提供稳定且更大的传质通道。



1—0 wt% Fe-MoS₂; 2—15 wt% Fe-MoS₂; 3—33 wt% Fe-MoS₂; 4—40 wt% Fe-MoS₂; 5—59 wt% Fe-MoS₂

(a) XRD 图谱



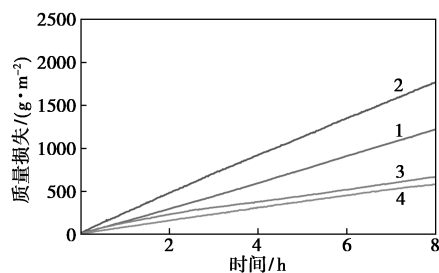
(b) 层间距

图4 不同二茂铁插层量的 MoS₂ 膜 XRD 图谱和层间距

2.5 Fe-MoS₂ 复合膜水蒸汽扩散性能

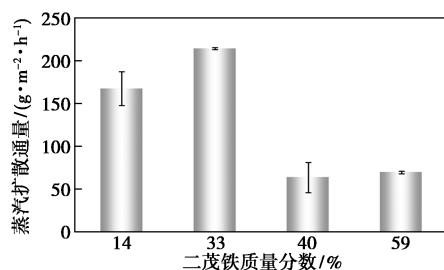
实验分别测试不同二茂铁质量分数下 Fe-MoS₂

膜的水蒸汽扩散通量,结果如图 5 所示。当二茂铁质量分数由 14% 增加到 33% 时,由于二茂铁在层间起到的支撑作用增强, Fc-MoS_2 复合膜的水蒸汽扩散速率增强;而当二茂铁质量分数从 33% 增加到 59% 时,过多的二茂铁分子堆积在 MoS_2 层间,填补了 MoS_2 片层中的一些缺陷,从而导致二维传质通道被一定程度堵塞,水蒸汽扩散通量出现明显下降。结果显示,在二茂铁质量分数为 33% 时, Fc-MoS_2 复合膜水蒸汽扩散通量最大,约为 $214 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。



二茂铁质量分数: 1—14%; 2—33%; 3—40%; 4—59%

(a) 质量损失图



(b) 水蒸汽扩散通量

图 5 Fc-MoS_2 膜的水蒸汽扩散性能

3 结论

首先通过正丁基锂插层法成功剥离制备了 MoS_2 纳米单片层,该片层厚度约为 1.2 nm ,尺寸在 $200 \sim 500 \text{ nm}$ 。然后将 MoS_2 片层分散液与二茂铁溶液先进行物理共混后经真空抽滤构建了不同二茂铁质量分数的 Fc-MoS_2 复合膜。该系列 Fc-MoS_2 膜在保持二维膜材料层状结构的同时,该膜在水环境中具有较好的稳定性,在 30 d 内仍能保持膜的完整结构。最后,基于二茂铁在层间的支撑作用,该复合膜可表现出优良的水分子扩散性能,当二茂铁质量分数为 33% 时,水分子传质速率可提升至 $214 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,该研究结果为制备稳定的二维 MoS_2 分离膜提供了新方法。

参考文献

- [1] Lloyd D, Liu X, Christopher J W. Band gap engineering with ultra-large biaxial strains in suspended monolayer MoS_2 [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(9): 5836–5841.
- [2] Achari A, Sahabna S, Eswaramoorthy M. High performance MoS_2 membranes: Effects of thermally driven phase transition on CO_2 separation efficiency [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(4): 1224–1228.
- [3] Dines M B. Intercalation of metallocenes in the layered transition-metal dichalcogenides [J]. *Science*, 1975, 188: 1210–1211.
- [4] Van Staveren D R, Metzler-Nolte N. Bioorganometallic chemistry of ferrocene [J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104: 5931–5985.
- [5] Mishchenko A, Abdulla M, Rudnev A. Electrochemical scanning tunnelling spectroscopy of a ferrocene-modified N-Si (111)-surface: Electrolyte gating and ambipolar fet behaviour [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(35): 9807–9809.
- [6] Park M, Ryu J, Wang W. Material design and engineering of next-generation flow-battery technologies [J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 2(1): 1–18.
- [7] Mufula A I, Aderibigbe B A, Neuse E W. Macromolecular Co-conjugates of methotrexate and ferrocene in the chemotherapy of cancer [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2012, 22(2): 423–428.
- [8] Wang Y, Zhang S, Wang J. Ferrocene-containing polymersome nano-reactors for synergistically amplified tumor-specific chemodynamic therapy [J]. *Journal of Controlled Release*, 2021, 333: 500–510.
- [9] Fabre B. Ferrocene-terminated monolayers covalently bound to hydrogen-terminated silicon surfaces [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2010, 43(12): 1509–1518.
- [10] Kealy T J, Pauson P L. A new type of organo-iron compound [J]. *Nature*, 1951, 168(4285): 1039–1040.
- [11] Divigalpitiya W M R, Frindt R F, Morrison S R. Inclusion systems of organic molecules in restacked single-layer molybdenum disulfide [J]. *Science*, 1989, 246(4928): 369–371.
- [12] Ambrosi A, Sofer Z, Pumera M. Lithium intercalation compound dramatically influences the electrochemical properties of exfoliated MoS_2 [J]. *Small*, 2015, 11(5): 605–612.
- [13] Benavente E, Sanra Ana M A, Mendizábal F. Intercalation chemistry of molybdenum disulfide [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2002, 224: 87–109.
- [14] Mulhern P J. Lithium intercalation in crystalline Li_xMoS_2 [J]. *Canadian Journal of Physics*, 1989, 67: 1049–1052.
- [15] Gee M A, Frindt R F, Joensen P. Inclusion compounds of MoS_2 [J]. *Materials Research Bulletin*, 1986, 21: 543–549.
- [16] Zhou K G, Mao N N, Wang H X. A mixed-solvent strategy for efficient exfoliation of inorganic graphene analogues [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(46): 10839–10842. ■