

# ZnS 柱撑高岭石-蒙脱石混层矿物纳米复合材料的制备及其光降解伊红\_B 的研究

杨浩文<sup>1</sup>, 李金洪<sup>1</sup>, 赵文婷<sup>1</sup>, 苗世顶<sup>2</sup>

(1. 中国地质大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 中国科学院化学研究所 分子科学中心, 北京 100080)

**摘要:** 以硫脲和乙酸锌为前驱物, 通过离子交换和溶液热反应的方法在有机高岭石-蒙脱石混层矿物(高蒙混层矿物)层间原位合成了 ZnS 纳米粒子, 得到 ZnS 柱撑高岭石-蒙脱石混层矿物纳米复合材料。X 射线粉末衍射分析(XRD)表明高蒙混层矿物的  $d_{001}$  从原来的 0.98 nm 被柱撑到 1.95 nm, 表明层间被插入了直径小于 1 nm 的 ZnS 纳米颗粒。扫描电镜(SEM)观察发现, 原高蒙混层矿物的有序片层结构部分被破坏, 在被剥离的片层上面均匀覆盖了 ZnS 颗粒聚集体, 粒径在 25 nm 左右。透射电镜(TEM)显示, ZnS 颗粒聚集体是由 3~5 nm 的颗粒堆积而成, 夹杂在被剥离的高蒙混层矿物层中。选区电子衍射(SAED)和能量散射谱(EDS)测定表明形成的 ZnS 属于六方晶系, 结晶度较低。光降解伊红\_B(eosin\_B)实验表明该纳米复合物具有极高的反应活性, 紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)跟踪反应历程, 表明降解过程中没有其他中间产物生成, 20 min 之内降解率达到 99.1%。本方法制备的 ZnS 柱撑高蒙混层矿物纳米复合材料与前人制备的 ZnS 纳米粒子相比具有更高的催化活性, 方法更简单, 原料较便宜, 可重复利用。

**关键词:** ZnS; 高岭石-蒙脱石混层矿物; 柱撑; 光降解; 伊红\_B

中图分类号: P578.964; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)06-0578-05

## The synthesis of ZnS pillared kaolinite-montmorillonite nanocomposites: highly efficient catalyst for degradation of eosin\_B

YANG Hao\_wen<sup>1</sup>, LI Jin\_hong<sup>1</sup>, ZHAO Wen\_ting<sup>1</sup> and MIAO Shi\_ding<sup>2</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2. Center of Molecular Science, Institute of Chemistry, China Academy of Science, Beijing 100080, China)

**Abstract:** ZnS pillared kaolinite-montmorillonite (ZnS-PKM) nanocomposite was successfully prepared in situ via the ion exchange and solvothermal process of a complex precursor of thiourea and Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> at the molar ratio of 2:1 at 170 °C for 4 h. XRD result shows that the  $d_{001}$  of kaolinite-montmorillonite (KM) is pillared to 1.95 nm from 0.98 nm, which is due to the accommodation of ZnS in the gallery of KM. SEM images illustrate that the uniformly distributed ZnS agglomeration exists on the partially exfoliated KM layers, and TEM verifies that the agglomerated ZnS (~25 nm) is stacked by ZnS subparticles (3~5 nm), which is intercalated in the layers of KM. SAED and EDS confirm that the particles are of hexagonal ZnS with low crystallization. Photo degradation of eosin\_B was performed to test the catalytic activity of the prepared ZnS-PKM. UV-Vis absorption spectrum tracking the course of the degradation reaction shows that eosin\_B is demineralized in 20min without the formation of new pollutant, and its activity is much higher than activities reported ZnS nanoparticles in references. The probable mechanism lies in the protection of ZnS nanoparticles by the layers of KM from agglomeration, which leads to the possibility of the reuse of ZnS-PKM.

**Key words:** ZnS; kaolinite-montmorillonite; pillared; degradation; eosin\_B

ZnS 是一种重要的 II-VI 半导体材料, 有较宽的禁带宽度, 在  $\lambda$  小于 400 nm 的光照下, 价带电子激发到导带, 形成空穴-电子对, 作为一种半导体型光催化剂可用于降解毒性重金属离子和其他水体污染物(Bredol *et al.*, 1998; Yamamoto *et*

收稿日期: 2005-09-05; 修订日期: 2005-10-10

基金项目: 中国地质大学(北京)校内基金资助项目(A61004, 51900961008)

作者简介: 杨浩文(1984-), 女, 汉族, 本科生, 材料化学专业; 联系作者: 李金洪, 电话: 010-82322039, E-mail: jin hong@cugb.edu.cn.

al., 2001; Chen *et al.*, 2001), 但是单纯的 ZnS 纳米粒子在使用过程中易发生聚集而导致催化活性降低 (Dhas, *et al.*, 1999), 因此有必要寻求一种对 ZnS 颗粒进行保护的载体。蒙脱石是一类具有 2:1 型层状结构的粘土矿物, 结构中四次配位阳离子中的硅可被少量铝替代, 八面体空隙中的阳离子常由低价阳离子代替, 层间有水分子及交换性阳离子等特点, 层间除能进入交换阳离子和水外, 也能进入有机分子 (Balogh *et al.*, 1993)。

“柱撑”(pillared)是 20 世纪 70 年代发展起来的具有提高层状结构物质的层间距、稳定性、比表面积及表面酸性、催化性能等的工艺技术, 是一种特殊的活化方式 (Kudo *et al.*, 1999, 2000; Hamanoi *et al.*, 2002; Tsuji *et al.*, 2003)。柱撑粘土是由柱化剂(或交联剂)在粘土矿物层间呈“柱”状支撑接触的新型类沸石层柱状催化剂, 具有大孔径、大比表面积、微孔量高、耐热性好、表面酸性强等特点, 在一些重油、渣油等大分子的催化裂化上有独特的作用 (Kudo *et al.*, 1999, 2000)。目前采用的柱化剂主要有: 烷基季铵离子、双环胺阳离子、金属螯合物和多核羟基金属阳离子 (Enea *et al.*, 1986; Miyoshi *et al.*, 1989, 1991; Yoneyama *et al.*, 1989; Sato *et al.*, 1993, 1996), 但尚未见有 ZnS 柱撑高岭石-蒙脱石或高岭石-蒙脱石混层矿物的相关研究报道。本实验主要利用高岭石-蒙脱石混层矿物和 ZnS 的这种协同吸附光催化性能来制备用以降解有机污染物的高效催化剂。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

高岭石-蒙脱石混层矿物(KM)购自天津鸿雁矿物公司, CEC= 1.00 mmol·g<sup>-1</sup>。十六烷基三甲基溴化铵(HTAB)、硫酸和醋酸锌购自北京试剂公司, 为分析纯。伊红\_B(eosion\_B)

购自 Alderich 公司, 为分析纯。

### 1.2 实验方法

将 1.00 g KM .0.41 g HTAB 和 50 mL 水溶液混合均匀后搅拌 4 h, 过滤, 用去离子水洗涤后得到有机高蒙混层矿物(样品编号 HTAB\_KM); 将 HTAB\_KM 溶解于 10.00 mL 硫酸(0.1102 g)和醋酸锌(0.3000 g)水溶液中, 继续搅拌 30 min 后, 将混合物倒入 15 mL 不锈钢高压反应釜中, 密封 170℃ 保温 4 h, 然后迅速在冰水混合物中冷却, 制得的产物通过反复离心和用去离子水洗涤后, 放置在真空烘箱于 60℃ 下干燥 6 h, 得到 ZnS 柱撑高蒙混层矿物复合材料(样品编号 ZnS\_PKM)。

光催化活性实验仪器为 1 个 200 W 高压汞灯(340 nm, Wacom, BMO\_500DY)。在 1 个 100 mL 内置一个磁性震子的长颈锥形玻璃瓶中加入 ZnS\_PKM 催化剂粉末(50 mg)和 75 mL 1.0 × 10<sup>-4</sup> mol·L<sup>-1</sup> eosin\_B 水溶液后继续搅拌, 形成悬浊液。将悬浊液在 UV 灯下照射后在不同的时间取出相同量, 经过 6 000 rpm 的高速离心机离心 6 min 除去固体催化剂, 然后用 UV\_vis 分光光度计在波长为 517 nm 时对剩余的伊红\_B 溶液进行分析测定。

X 射线粉晶衍射物相分析是采用 Siemens 公司 X' PERT SW 型 X 射线衍射仪分析, Cu 靶, K $\alpha$  辐射源, 管电压 15 kV, 管电流 5 mA, 扫描速度 2 $^{\circ}$ /min, 扫描范围 2~ 70 $^{\circ}$ (2 $\theta$ )。SEM 和 TEM 分析分别采用 JEOL 公司生产的 JSM\_6700F 型扫描电子显微镜和 JEM\_2010 透射电子显微镜。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

X 射线衍射分析(图 1)表明, KM 的(001)面随着有机化和被 ZnS 柱撑后 2 $\theta$  值逐渐减小, 即粘土层间距离  $d$  值逐渐

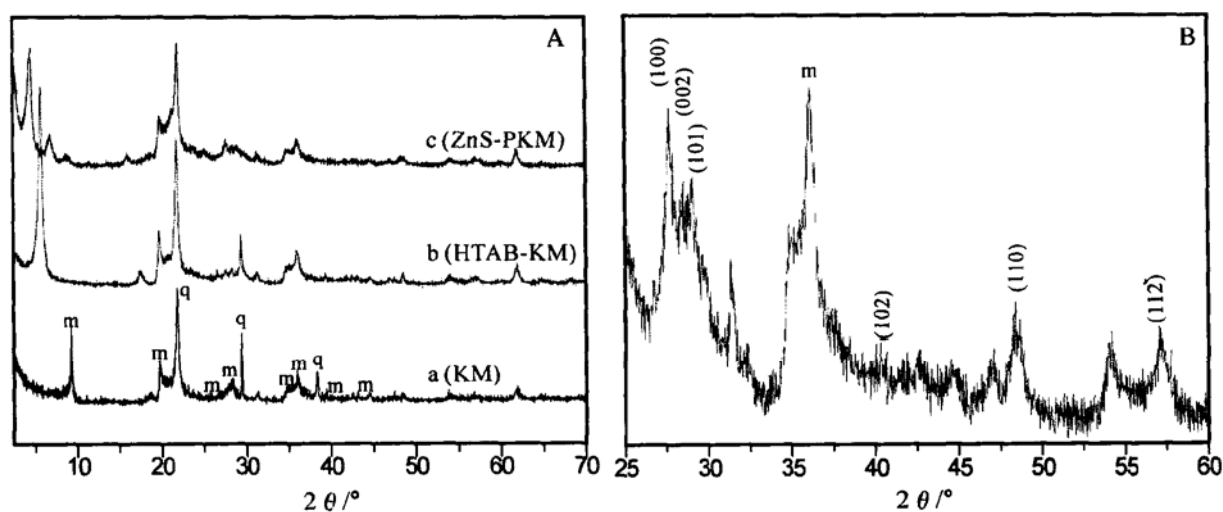


图 1 实验样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the pristine KM

B 图是 A 图曲线 c 的 25 $^{\circ}$ ~ 60 $^{\circ}$  放大图; m—高蒙混层矿物; q—石英

m—kaolinite\_montmorillonite; b—HTAB\_KM; c—ZnS\_PKM; B is 25 $^{\circ}$ ~ 60 $^{\circ}$  enlargement of curve c in A

增大。粘土层间距离扩大的现象证实了通过离子交换引入其他物质进入粘土层间的过程(Han *et al.*, 2005)。通过图 1A 曲线 a, 可以看出未经处理 KM 的衍射峰角度为  $9.30^\circ$ , 对应  $d = 0.98 \text{ nm}$ , 当 KM 经过有机化后, 如当 HTAB 分子进入 KM 层间形成 HTAB\_KM 时,  $d_{001}$  增大到  $1.45 \text{ nm}$  (曲线 b), 当 ZnS 粉体进入 HTAB\_KM 时, 衍射峰角度变为  $4.52^\circ$  (曲线 c), 对应  $d = 1.95 \text{ nm}$ 。据此计算出层间的 ZnS 最小粒径为  $0.5 \text{ nm}$ , 若考虑到 HTAB 分子被交换出来的情况, ZnS 粒子应在  $0.5 \sim 1.0 \text{ nm}$  之间(Han *et al.*, 2005)。另外, 对比曲线 a 和曲线 b, ZnS\_PKM 的衍射峰分布更宽并且强度有所降低, 这表明 ZnS 进入片层中并且在一定程度上破坏了 KM 的结

构, 降低了其结晶度。从曲线 c 中可以看出 2 $\theta$  在  $27.24^\circ$ 、 $28.90^\circ$ 、 $30.90^\circ$ 、 $48.15^\circ$  处存在一些小峰(放大为图 1B), 表明有六方 ZnS(JCPDS: 80\_0007) 形成。

## 2.2 SEM 表征

SEM 照片显示高蒙混层矿物相互平行的片层经过柱撑后, 片层发生卷曲, 有序度大大降低(图 2a), 仔细观察发现高蒙混层矿物被剥离的片层上有一层均匀的颗粒物, 垂直于片层的照片可以清楚的看到 HTAB\_KM 中一些杂乱及剥落的片层结构上生长有约  $25 \text{ nm}$  的球形粒子(图 2b), 该粒子密集生长、均匀分布; 能量散射谱(EDS)分析表明该粒子成分为 Zn S, 原子比  $1:0.97$ , 接近  $1:1$ , 判断为 ZnS 颗粒。

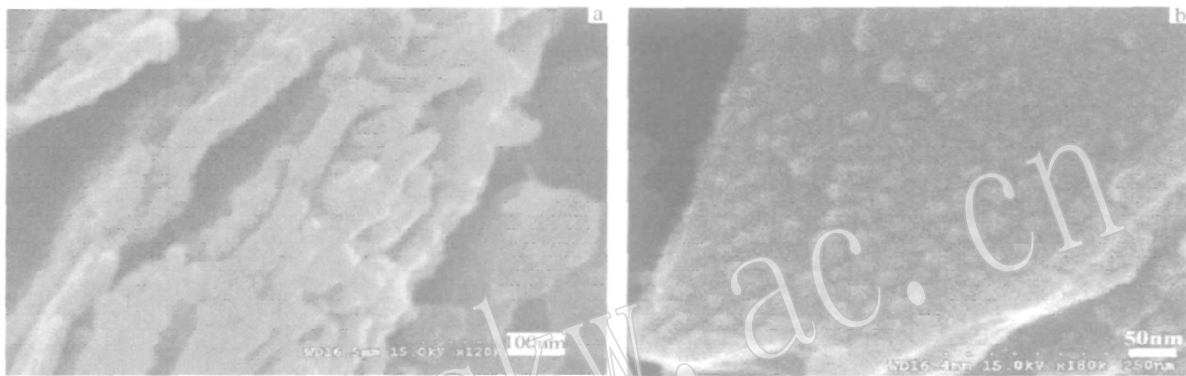


图 2 ZnS 柱撑高蒙混层矿物 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of ZnS\_PKM

a—平行剥离片层; b—垂直于片层

a—seen from parallel to the exfoliated layers; b—seen from vertical to the layers

## 2.3 TEM 表征

ZnS\_PKM 的 TEM 照片(图 3a)表明, ZnS 纳米粒子以相同的形式分布在 KM 的片层结构中。照片同时显示出了 KM 片层结构的边缘位置(箭头所指位置), 可看出片层结构的层间距大约为  $2.0 \text{ nm}$ , 这与 XRD 的测试结果一致。从 TEM 的照片中还可以观察到位于 KM 剥离的片层结构上的  $2 \sim 5 \text{ nm}$  ZnS 次级粒子, 它们正是 SEM 照片中 KM 表面那些约  $25 \text{ nm}$  的 ZnS 颗粒的次级粒子。由选区电子衍射(SAED)照片(图 3b)内部的 3 个衍射斑环, 即(002)、(110)和(112)表明, 生成的 ZnS 隶属六方晶系, 但结晶度并不高, 结果与 XRD 一致。由能量散射谱(EDS)(图 3c)可以看出, Zn 和 S 的峰值与它们常态时能量一致, 表明纳米球体是 ZnS 粒子。

通过 TEM 和 EDS, 可以确定在 KM 片层结构中制备 ZnS 的溶剂热反应是在离子交换过程之后发生的。并因其小尺寸, ZnS 粒子呈现出量子尺寸效应, 纳米 ZnS 粒子的导带能约为  $-2.3 \text{ V}$ , 而块状 ZnS 导带能约为  $-2.0 \text{ V}$  (Dékány *et al.*, 1995), 所以小尺寸的 ZnS 粒子在光催化降解反应中可能具有较大的应用价值。

## 2.4 光降解伊红 B 实验

Eosion\_B 的吸收特征峰值为  $517 \text{ nm}$ 。图 4 显示了  $50 \text{ mg}$

ZnS\_PKM 和  $75 \text{ mL}$  初始浓度为  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 eosion\_B 在 UV 照射下由于光降解作用, 吸光度随时间变化而产生的变化。在光降解反应发生  $20 \text{ min}$  后, eosion\_B 的特征峰基本消失, eosion\_B 的浓度趋于 0(图 5 曲线 b)。作为对照实验, 设计在不同条件下 eosion\_B 溶液的降解反应。由图 5 可以看出, 在无光照条件下, 约有 10% 的 eosion\_B 可被 ZnS\_PKM 降解吸附(曲线 a、d), 表明 KM 和 ZnS\_PKM 同样具有吸收 eosion\_B 的能力。通过对比曲线 a 和 d, 可以推测出 ZnS\_PKM 具有更强的吸收能力。从曲线 b、c 和 e 中可以看出, 在紫外光照下, 当催化剂与染料分子比率一定时 (ZnS: eosion\_B = 100:15), ZnS\_PKM 的催化活性远远高于 KM, 并且也高于 Hu 等(2005)用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)法作稳定剂制备的纳米 ZnS 粒子的催化活性。在相同的光催化降解实验中将催化剂回收反复使用 5 次以检验催化剂的重复利用性, 经检测, 催化剂的活性并没有显著降低。

ZnS\_PKM 降解 eosion\_B 的确切反应机理尚不清楚, 但根据已有的实验结果推测可能的反应机理为: 首先, 在 KM 层间的固液相界面处通过溶剂热反应形成 ZnS 纳米粒子, 从而使半导体粒子的生长受到限制; 然后被表面活性剂 HTAB 分子或剥离的 KM 片层固定。光催化活性的增强推测是由小

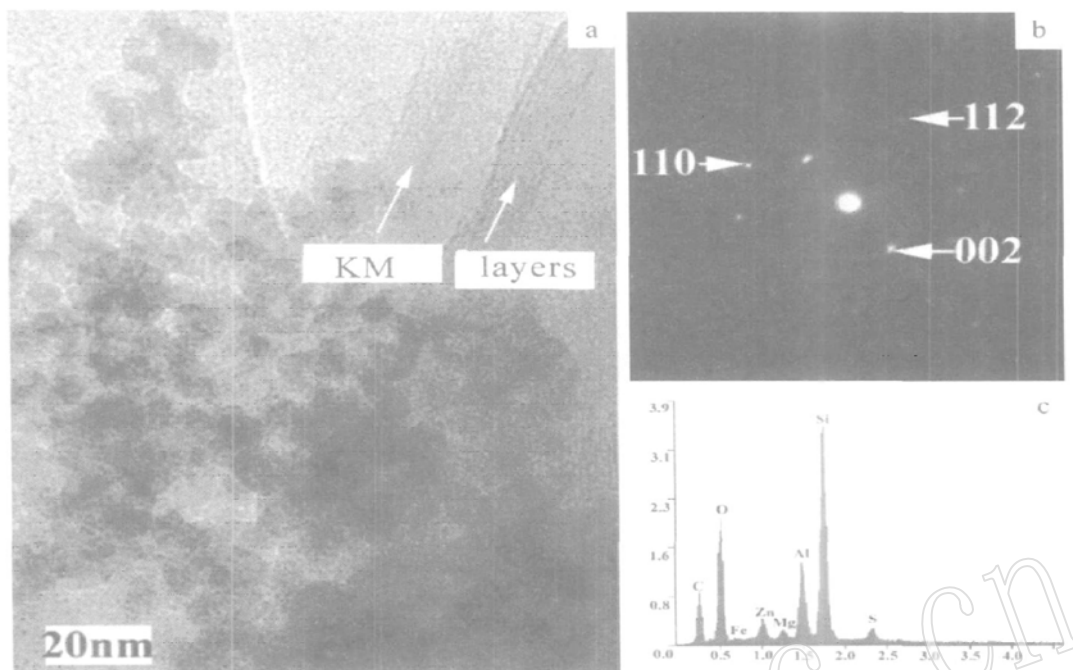


图 3 ZnS\_PKM 样品的 TEM 照片(a)及选区电子衍射图(b)和相应的能量散射谱图(c)

Fig. 3 TEM image of ZnS\_PKM (a), selected area diffraction pattern (SAED) (b) and energy disperse spectrum (EDS) of ZnS\_PKM (c)

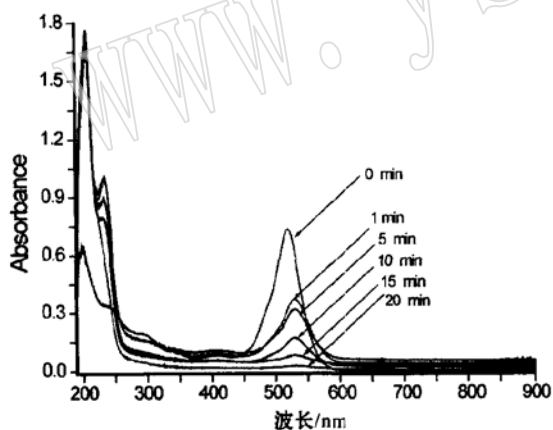


图 4 加入 50 mg ZnS\_PKM 的 eosin\_B 溶液 UV\_Vis 吸收图谱

Fig. 4 UV\_Vis absorption spectrum of a solution eosin B in the presence of ZnS\_PKM nanocomposite (50 mg) under the exposure to UV light

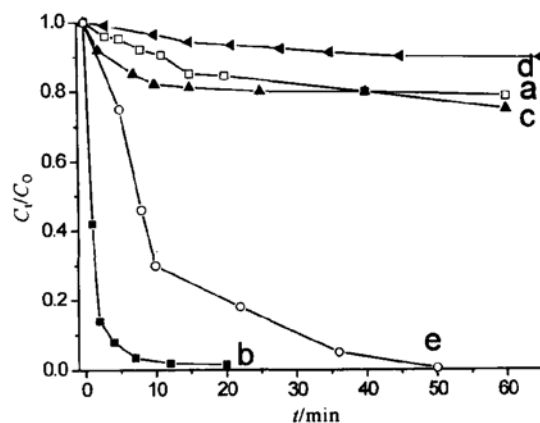


图 5 初始浓度为  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 的 eosin\_B 水溶液在不同条件下反应后的剩余浓度

Fig. 5 Residual concentration of the eosin\_B aqueous solution with initial concentration of  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L under different conditions

a—ZnS\_PKM, 无光照射; b—ZnS\_PKM, UV 照射; c—KM, UV 照射; d—KM, 无光照射; e—Hu 等(2005)制备的 ZnS 纳米粒子, UV 照射

a—with ZnS\_PKM in the dark; b—with ZnS\_PKM composite, under UV light; c—with KM, under UV light; d—with pristine KM in the dark; e—ZnS nanoparticles reported in the previous literature (Hu *et al.*, 2005), under UV light

尺寸效应、孔道结构的抑制以及电子由半导体材料转移到片层重组的共同作用导致的。由于金属离子易占用粘稠的 ZnS 纳米球体的  $Zn^{2+}$  晶格位置, 易导致 Zn-金属-S 复合系统的形成, 因此, 交联 ZnS\_PKM 复合物中有大量的缺陷存在,

它的能级取决于层间 Zn 和置换金属的比率,所以纳米 ZnS 中的电子由于被激发表现出很高的还原性,可作为具有高催化活性的光还原型催化剂,通过电子给体来降解缺电子型有机污染物。

### 3 结论

(1) 硫脲与醋酸锌反应制备出 ZnS 通过离子交换进入有机 KM 的片层结构,形成由 ZnS 柱撑高蒙混层矿物复合物,其 XRD 和 TEM 测试表明, KM 的片层结构在制备催化剂的过程中遭到一定程度的破坏。KM 片层上有小于 5 nm 的六方粒子逐渐沉积生成约 25 nm 的 ZnS 粒子。

(2) 本实验制备出的 25 nm ZnS 粒子与 Hu 等用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)法制备出的 ZnS 粒子大小相似,但后者的方法制备出的产物价格昂贵并且在反复使用过程中损失量大,而本方法简单,原料便宜且重复利用时,有高蒙混层矿物片层保护, ZnS 纳米粒子不易聚集而失去催化活性。

### Reference

- Balogh M and Laszlo P. 1993. Organic Chemistry Using Clays[M]. Springer-Verlag, Berlin. 125~ 156.
- Bredol M and Merikhil J. 1998. Catalytic growth and photoluminescence properties of ZnS nanowires[J]. J. Mater. Sci., 33: 471~ 485.
- Chen W, Joly A G and Zhang J Z. 2001. Up-conversion luminescence of  $Mn^{2+}$  in ZnS:  $Mn^{2+}$  nanoparticles[J]. Phys. Rev. B, 64: 41 202~ 41 214.
- Dékány Imre, László Turi, Etelka Tombácz, *et al.* 1995. Preparation of size-quantized CdS and ZnS particles in nanophase reactors provided by binary liquids adsorbed at layered silicates[J]. J. H. Langmuir, 11: 2 285~ 2 292.
- Dhas N A, Zaban A and Gedankan A. 1999. Surface synthesis of zinc sulfide nanoparticles on silica microspheres: Sonochemical preparation, characterization, and optical properties[J]. Chem. Mater, 11: 806~ 812.
- Enea O and Bard A J. 1986. Photoredox reactions at semiconductor particles incorporated into clays. Cadmium sulfide and zinc sulfide + cadmium sulfide mixtures in colloidal montmorillonite suspensions[J]. J. Phys. Chem., 90: 301~ 308.
- Hamanoi O and Kudo A. 2002. AgInZn<sub>7</sub>S<sub>9</sub> solid solution photocatalyst for H<sub>2</sub> evolution from aqueous solutions under visible light irradiation[J]. Chem. Lett., 838~ 841.
- Han Z, Zhu H Y, Bulcock S R, *et al.* 2005. One-step synthesis and structural features of CdS/montmorillonite nanocomposites[J]. J. Phys. Chem. B, 109: 2 673~ 2 678.
- Hu J S, Ren L L, Guo Y G, Liang H P, *et al.* 2005. Mass production and high photocatalytic activity of ZnS nanoporous nanoparticles[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 44: 1 269~ 1 272.
- Kudo A and Sekizawa M. 1999. Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution under visible light irradiation on Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>S solution photocatalysts[J]. Catal. Lett, 58: 241~ 243.
- Kudo A and Sekizawa M. 2000. Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution under visible light irradiation on Ni-doped ZnS photocatalyst[J]. Chem. Commun., 1 371~ 1 373.
- Miyoshi H, Mori H and Yoneyama H. 1991. Light induced decomposition of saturated carboxylic acids on iron oxide incorporated clay suspended in aqueous solutions[J]. Langmuir, 7: 503~ 510.
- Miyoshi H and Yoneyama H. 1989. Photochemical properties of iron oxide incorporated in clay interlayers[J]. J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 1 (85): 1 873~ 1 879.
- Sato T, Masaki K, Sato K, *et al.* 1996. Photocatalytic properties of layered hydrous titanium oxide CdS/ZnS nanocomposites incorporating CdS/ZnS into the interlayer[J]. J. Chem. Tech. Biotechnol., 67: 339~ 345.
- Sato T, Masaki K, Yoshioka T, *et al.* 1993. Photocatalytic properties of CdS and CdS/ZnS mixtures incorporated into the interlayer of layered compounds[J]. J. Chem. Tech. Biotechnol., 58: 315~ 323.
- Tsuji I and Kudo A. 2003. H<sub>2</sub> evolution from aqueous sulfite solutions under visible light irradiation over Pb and halogen-codoped ZnS photocatalysts[J]. J. Photochem. Photobiol. A, 156: 249~ 252.
- Yamamoto T, Kishimoto S and Iida S. 2001. Control of valence states for ZnS by triple-codoping method[J]. Physica B-Condensed Matter, 916: 308~ 311.
- Yoneyama H, Haga S and Yamanaka S. 1989. Photocatalytic activities of microcrystalline titania incorporated in sheet silicates of clay[J]. J. Phys. Chem., 93: 4 833~ 4 838.