

利用铅锌废渣制备银修饰纳米复合材料的研究

石振武^{1,2}, 杨海东³, 宋娟², 杨守洁², 薛群虎¹

(1. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

(2. 陕西理工大学, 陕西 汉中 723000)

(3. 陕西有色金属控股集团有限责任公司, 陕西 西安 710075)

摘要: 以含银的铅锌废渣为银源, 联合采用氯盐法、Stöber 法、溶胶凝胶法以及光沉积法制备银修饰纳米复合材料 Ag@TiO₂@SiO₂。XRD 和 TEM 的分析表明: Ag@TiO₂@SiO₂ 具有核壳结构的纳米材料, Ag 以 10 nm 团簇的形式沉积在锐钛矿型 TiO₂ 壳层上。XPS 分析指出: TiO₂ 以 Ti-O-Si 键化学吸附在 SiO₂ 上, 而沉积在 TiO₂ 上的银是银的单质。Uv-Vis 的分析表明: 材料 Ag@TiO₂@SiO₂ 对光响应范围扩大到可见光区。罗丹明的光降解反应表明, Ag@TiO₂@SiO₂ 的光催化性能优良。

关键词: 银修饰的纳米复合材料; 铅锌废渣; 光催化性能

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)07-2257-05

根据美国地质勘探局颁布的矿产品统计年鉴 2002~2015, 我国从 2004 年起铅、锌矿山产量一直位居世界第一, 在 2015 年铅矿山总产量已达 230 万吨, 锌矿山总产量已达 490 万吨。由于我国生产 1 t 铅排放 0.71 t 废渣, 生产一吨锌排放 0.96 t 废渣^[1]。因此, 2015 年铅锌废渣总排放量 630 万吨, 2002 年~2015 年铅锌废渣排放量累计超过一亿吨。我国铅锌冶炼企业排放的铅锌废渣中, 特别是湿法炼铅炼锌排放的废渣中, 含银量 100~600 g/t, 超过银矿床的最低工业品位 80~100 g/t^[2,3], 因此随着银的矿产资源日益匮乏、银用量的增长和价格的攀升, 以及环保要求的日益提高, 研究回收和资源化利用铅锌废渣中的银是件十分有意义的工作。

纳米半导体材料 TiO₂ 是一种稳定、难溶、无毒、无污染的催化剂, 广泛应用于能源、污水处理和医疗等领域, 但是纳米 TiO₂ 的带隙较宽, 为 3.2 eV, 只能吸收波长小于 380 nm 的不可见光, 且光量子效率低, 因此极大降低 TiO₂ 的催化效率^[4-6]。为提高其分散性以及光量子效率, 拓宽其对光的吸收域, 增强光催化性能, 行之有效的办法就是把贵金属 Ag 的纳米颗粒沉积在纳米 TiO₂ 的表面^[5-11]。因此, 本次研究以铅锌废渣为银源制备核壳型 Ag@TiO₂@SiO₂ 纳米复合材料, 并以有机染料罗丹明模拟污染物来研究 Ag@TiO₂@SiO₂ 纳米复合材料的光催化性, 以期含

银废渣、废水的深度开发和高附加值利用开辟一条新的途径。

1 实验

实验用的废渣样品是陕西某铅锌冶炼厂提供的铅锌废渣。将采集到的块状铅锌废渣风干、破碎, 在 110 °C 恒温下干燥 12 h, 然后在 RH-600A 型球高速多功能粉碎机上粉碎, 筛分后得到粒径 ≤ 74 μm 的铅锌废渣。铅锌废渣的化学组成用德国布鲁克 AXS 有限公司产生的 S4PIONEERX-ray 荧光光谱仪分析, 其结果见表 1。由表 1 可知, 该铅锌废渣的主要成分是 Fe、Si、Pb 和 S, 它们的氧化物占到 83.581%; 银在该废渣中的含量 530 g/t, 而银矿床的边界品位 40~50 g/t, 最低工业品位 80~100 g/t, 矿床平均品位 > 150 g/t^[3]。因此, 这种铅锌废渣中的银含量是银矿床的边界品位的 13 倍, 大约是银的最低工业品位的 7 倍, 约是银矿床平均品位的 4 倍, 非常适合于作贵金属银的来源。

在实验中, 首先利用氯盐法^[12,13]制备 AgNO₃。将 1500 g 预处理的铅锌废渣置于 800 °C 的马弗炉中焙烧 5 h, 冷却室温后质量 1000 g。取 250 g 焙烧的废渣加到 1.0 L、0.4 mol·L⁻¹、pH=1 的 FeCl₃ 溶液中, 在 30 °C 下搅拌 4 h 后过滤分离; 将分离得到的沉淀物加到 1.0 L、2 mol·L⁻¹ 的醋酸和 2 mol·L⁻¹ 的醋酸钠混合溶液中搅拌 4 h、过滤、分离; 将二次分离的沉淀物加到 1 mol·L⁻¹

收稿日期: 2017-07-08

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划项目(2011BAJ02B01-01); 陕西省“13115”科技创新工程重大科技专项 (2010ZDKG-91)

作者简介: 石振武, 男, 1969 年生, 博士, 西安建筑科技大学材料与矿资学院, 陕西 西安 710055, E-mail: shizhenwu2013@163.com

表 1 铅锌废渣的化学组成

Table 1 Chemical composition of metallurgical lead and zinc slag ($\omega/\%$)

Element	Content
Fe ₂ O ₃	34.071
SiO ₂	17.745
PbO	12.095
SO ₃	19.670
ZnO	6.648
CaO	3.701
Al ₂ O ₃	2.271
MgO	1.372
TiO ₂	0.106
MnO	0.739
CuO	0.334
P ₂ O ₅	0.067
BaO	0.413
K ₂ O	0.556
Na ₂ O	0.152
Ag	0.053
Total	99.993

的氨水中搅拌 4 h, 然后过滤、分离, 将所得的滤液先后通入 RH⁺型和 RNH₄⁺型的离子交换树脂柱中, 以 2 mol·L⁻¹的 HNO₃作洗脱液进行离子交换, 得到 AgNO₃溶液。重复上述步骤 4 次, 最后将 4 次所得 AgNO₃溶液蒸发结晶而得到 AgNO₃晶体。

其次, 采用 Stöber 法制备 SiO₂亚微球^[14]。在锥形瓶中依次加入 300 mL 的无水乙醇、50 mL 去离子水以及 30 mL 氨水, 并用超声分散均匀, 然后在搅拌下逐滴加入 30 mL 正硅酸乙酯(TEOS); 当混合液变成乳白色后, 继续搅拌 3 h, 然后用去离子水离心洗涤 3 次, 再在 50 °C 真空干燥 10 h 后, 就可制得白色的 SiO₂模板。

然后, 用溶胶凝胶法合成核壳型纳米材料^[15]。将 250 mL 乙醇和 150 mL 乙腈混合后, 然后加入 300 mg 干燥的 SiO₂模板, 并用超声波分散; 在 SiO₂分散均匀后, 滴加 2 mL 去离子水和 1 mL 甲胺并搅拌 20 min, 然后逐滴加入 4.0 mL 钛酸异丙酯(TTIP); 待化学反应进行 2 h 后, 将得到的凝胶用去离子水洗涤 3 次, 然后在 50 °C 的真空条件下干燥 10 h 就转化成干燥的凝胶, 即得到核壳型纳米复合材料 TiO₂@SiO₂; 将适量的干凝胶在马氟炉中以 5 °C/min 升温至 600 °C, 并且在 600 °C 下焙烧 4 h 后就得到焙烧的核壳型 TiO₂@SiO₂纳米复合材料。

最后, 用光沉积法合成 Ag@TiO₂@SiO₂^[16]。将 250 mg 焙烧的 TiO₂@SiO₂样品和 20 mg AgNO₃依次加入 250 mL 乙醇中, 在超声分散均匀后放入光化学反应器中并通氮气 30 min, 然后打开光源照射 30 min、离心、去离子水洗涤 3 次, 之后在 50 °C 的真空条件下干燥 10 h, 就得到核壳型纳米复合材料 Ag@TiO₂@SiO₂。

在温度 25 °C 的条件下, 将 50 mg Ag@TiO₂@SiO₂和 10 mg 罗丹明分散在 250 mL 水中, 然后放置在石英管光化学反应器(内径 3.8 cm, 外径 4.5 cm, 长 21 cm)内; 先在避光下搅拌 30 min, 待罗丹明在光催化剂表面吸附平衡后打开 500 W($\lambda_{\max}=365$ nm)紫外灯光源继续搅拌; 每隔适当时间在 10 000 r/min 的离心机中取一次样, 连续多次取样, 并经 UV-Vis 检测上层清液污染物的含量^[17]。最后采用相同的方法使用 TiO₂@SiO₂作对照性实验。

实验制备的复合材料的物相在 X 射线衍射 (XRD) 仪(D8ADVANCE 型, 德国)上进行分析, 它的微观结构及其形貌在 TEM(H-9500 型, 日本)上观察, 它的化学结构在 XPS 设备(Shimadzu, 日本)上分析, 它对光的吸收域在 UV-Vis (UV2550 型, 日本)上进行表征。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的物相分析

图 1 是 SiO₂、焙烧的 TiO₂@SiO₂和 Ag@TiO₂@SiO₂的 XRD 图谱。图 1 中 a 的 XRD 图谱没有尖锐的特征衍射峰, 只在 $2\theta=18^\circ\sim 30^\circ$ 有非晶衍射包, 表明制备的模板 SiO₂是无定形。图 1 中 b 的 XRD 图谱只有锐钛矿型 TiO₂的特征衍射峰, 说明焙烧的 TiO₂@SiO₂中的 TiO₂是锐钛矿型, 完全包覆 SiO₂。从图 1 中 c 可以看到, Ag@TiO₂@SiO₂的 XRD 图谱中除锐钛矿型 TiO₂的特征衍射峰外, 还有单质银的特征衍射峰, 表明在 Ag@TiO₂@SiO₂中的单质 Ag 分散在包覆层锐钛矿型 TiO₂上。

2.2 复合材料的形貌表征

图 2 是试样 SiO₂、TiO₂@SiO₂和 Ag@TiO₂@SiO₂的透射电镜 (TEM) 照片。由图 2a 可以看出模板 SiO₂呈球形, 直径 250 nm, 分散性良好。从图 2b 和 2c 可以看出焙烧前后的 TiO₂@SiO₂均呈现核壳型结构, 球

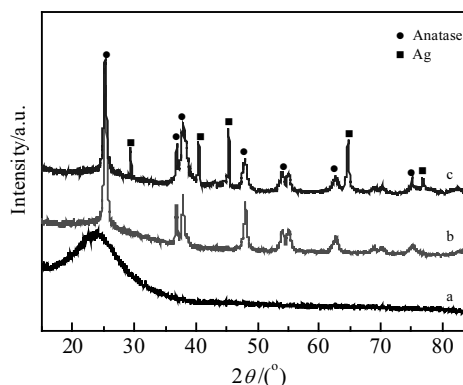


图 1 SiO₂、焙烧 TiO₂@SiO₂和 Ag@TiO₂@SiO₂的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of SiO₂ (a), sintered TiO₂@SiO₂ (b) and Ag@TiO₂@SiO₂ (c)

壳 TiO_2 包覆在球形 SiO_2 上, 有利提高 TiO_2 的分散性。其中, 未焙烧 $\text{TiO}_2@SiO_2$ 的直径 370 nm, 球壳 TiO_2 厚度 60 nm, 而焙烧得到的锐钛矿型 $\text{TiO}_2@SiO_2$ 粒径变小, 为 350 nm, 球壳 TiO_2 的外表面粗糙, 有利于提高 TiO_2 的比表面积, 可吸附更多的银粒。由图 2d 和 2e 可以看出, $\text{Ag}@TiO_2@SiO_2$ 的粒径为 370 nm, 其中 Ag 以 10 nm 的团簇沉积在球壳 TiO_2 的外表面, 而且分散均匀。根据以上分析得出, 复合材料 $\text{Ag}@TiO_2@SiO_2$ 结构中的 $\text{TiO}_2@SiO_2$ 核壳结构能提高纳米 TiO_2 的分散度和比表面积, 而在锐钛矿型 TiO_2 上均匀沉积 Ag 能有效消除纳米 Ag 的团聚, 增大纳米 Ag 的比表面积, 从而增强 TiO_2 的光催化性能。

2.3 核壳型复合材料 $\text{Ag}@TiO_2@SiO_2$ 的微观结构

图3是核壳型复合材料 $\text{Ag}@TiO_2@SiO_2$ 的 XPS 总谱图和各元素的高分辨率 XPS 谱图。在 XPS 总谱图 3a 中没有明显的杂质峰, 其中 C 1s 来自于 XPS 仪器的有机碳氢化合物。O 1s 的高分辨率 XPS 能谱如图 3b 所示。位于结合能 529.0 eV 的特征峰对应 TiO_2 中 O, 位于结合能 532.7 eV 的特征峰对应 O-Si-O 键中 O, 表明在 $\text{Ag}@TiO_2@SiO_2$ 中的 SiO_2 与 TiO_2 以 Ti-O-Si 键合。由于在 Ti-O-Si 中与 Si 键结合的 O 周围电子密度比在 Si-O-Si 中的电子密度高^[18], 因此复合材料中的 Ti-O-Si 键比 Si-O-Si 键稳定。图 3c 中位于结合能 458.6 和 464.4 eV 的特征峰分别对应 Ti $2p_{3/2}$ 和 Ti $2p_{1/2}$, 与四方相中 Ti^{4+} 的结合能基本相一致, 说明 Ti 以 TiO_2 存在。图 3d 中位于结合能 368 和 374.8 eV 的特征峰分别对应单质 Ag 的 Ag $3d_{5/2}$ 和 Ag $3d_{3/2}$, 说明在制备复合材料 $\text{Ag}@TiO_2$

@ SiO_2 的过程中, TiO_2 受到激发, 低能价带的 e⁻ 越迁到高能导带, 被吸附在锐钛矿型 TiO_2 表面的 Ag^+ 捕获, Ag^+ 被还原成单质 Ag。

2.4 核壳型复合材料 $\text{Ag}@TiO_2@SiO_2$ 和 $\text{TiO}_2@SiO_2$ 的紫外-可见漫反射光谱

图4是纳米复合材料 $\text{Ag}@TiO_2@SiO_2$ 和焙烧后的 $\text{TiO}_2@SiO_2$ 的 Uv-vis 漫反射吸收光谱。从图4可以清楚地看到, $\text{TiO}_2@SiO_2$ 的强吸收峰在波长 200~400 nm 的紫外区, $\text{Ag}@TiO_2@SiO_2$ 的强吸收峰除了在波长 200~400 nm 的紫外区以外, 在 455 nm 的可见光区也还出现。由此可见, $\text{Ag}@TiO_2@SiO_2$ 对光的响应范围比 $\text{TiO}_2@SiO_2$ 对光的响应范围要宽, 扩大到可见光区。 $\text{Ag}@TiO_2@SiO_2$ 对光响应范围扩大是由 Ag 的等离子共振效应造成的^[19]。

2.5 核壳型复合材料 $\text{Ag}@TiO_2@SiO_2$ 和 $\text{TiO}_2@SiO_2$ 的催化性能

图5是银修饰的核壳型复合材料 $\text{Ag}@TiO_2@SiO_2$ 和 $\text{TiO}_2@SiO_2$ 光催化剂在紫外灯的照射下降解罗丹明水溶液的紫外-可见吸收光谱。由于罗丹明的特征吸收带大约在 553 nm, 因此罗丹明水溶液在 553 nm 处的吸收强度能够间接表示溶液中罗丹明的浓度^[20,21]。由图5可以看出, 在波长 553 nm 处, 罗丹明在核壳型复合材料 $\text{TiO}_2@SiO_2$ 的光催化作用下 60 min, 它的吸收强度从 1.27 降到 0.47, 而在 $\text{Ag}@TiO_2@SiO_2$ 的光催化下 30 min, 其吸收强度从 1.56 降到 0.04, 说明 $\text{TiO}_2@SiO_2$ 对罗丹明的光催化降解效率低, 较长时间内罗丹明未完全降解, 而 $\text{Ag}@TiO_2@SiO_2$ 对罗丹明的光催化降

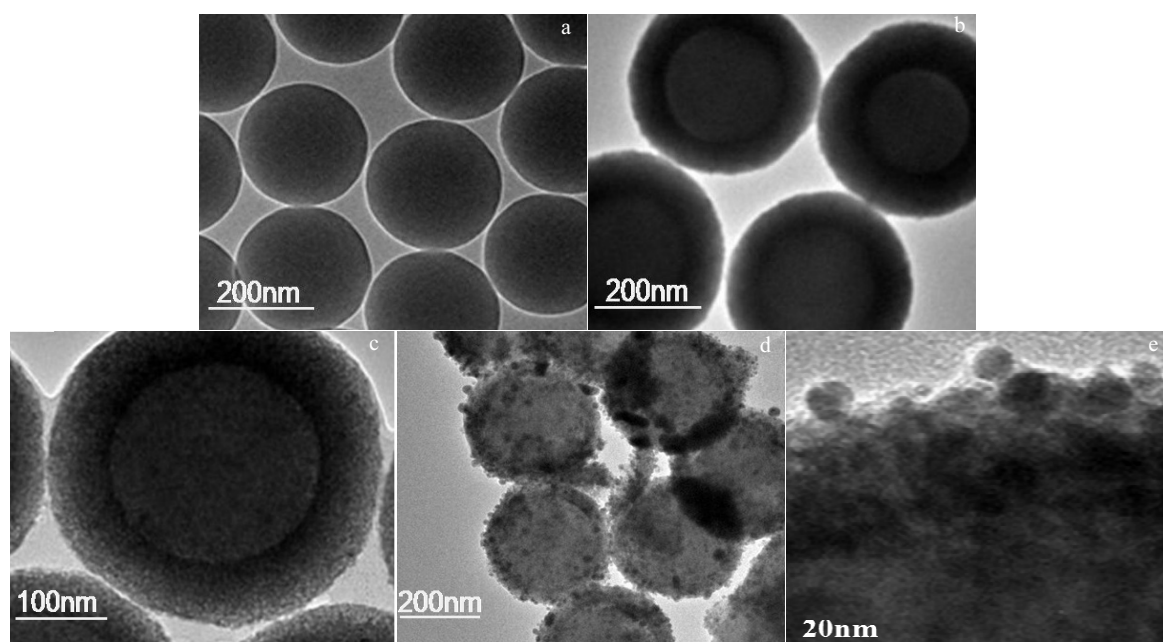


图2 SiO_2 、 $\text{TiO}_2@SiO_2$ 、焙烧 $\text{TiO}_2@SiO_2$ 和 $\text{Ag}@TiO_2@SiO_2$ 的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of SiO_2 (a), $\text{TiO}_2@SiO_2$ (b), sintered $\text{TiO}_2@SiO_2$ (c) and $\text{Ag}@TiO_2@SiO_2$ (d, e)

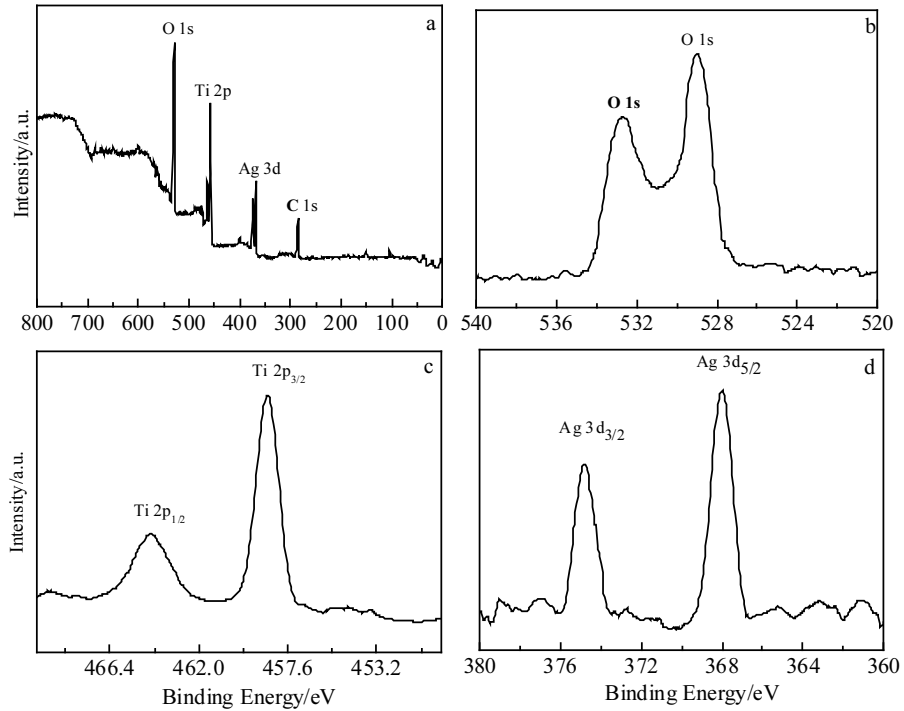


图 3 Ag@TiO₂@SiO₂ 的 XPS 总谱和各元素的高分辨 XPS 能谱

Fig.3 XPS survey spectra of Ag@TiO₂@SiO₂ (a) and high-resolution XPS spectra of O 1s (b), Ti 2p (c) and Ag 3d (d)

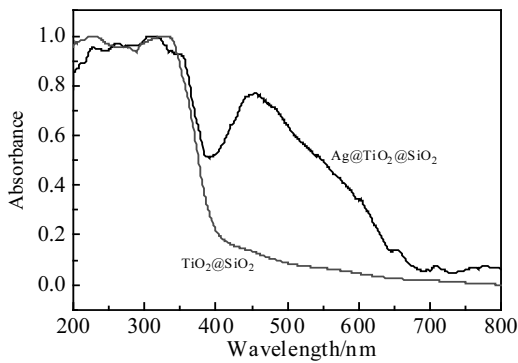


图 4 Ag@TiO₂@SiO₂ 和焙烧 TiO₂@SiO₂ 的紫外-可见漫反射光谱

Fig.4 UV-Vis diffuse reflectance spectra of Ag@TiO₂@SiO₂ and sintered TiO₂@SiO₂

解效率较高，较短时间内罗丹明几乎完全降解。

由上述的分析可以推断出，Ag@TiO₂@SiO₂ 的光催化性能比 TiO₂@SiO₂ 的高，同时也表明将纳米 Ag 负载在 TiO₂@SiO₂ 的 TiO₂ 的外表面可以有效提高 TiO₂@SiO₂ 的光催化性能。这是因为当 TiO₂ 激发态时，积累在纳米 Ag 表面的 e⁻向溶解在水中 and 吸附在 TiO₂ 表面的 O₂ 传递，形成氧化性很强的自由基 O₂⁻，加速有机物的降解；其次，Ag 既能接受光生 e⁻又能接受光生 h⁺，可以作为光生电子的接收器，促进复合界面的载流子传输，降低 e⁻与 h⁺结合率，有利自由基 O₂⁻的生成^[22]。

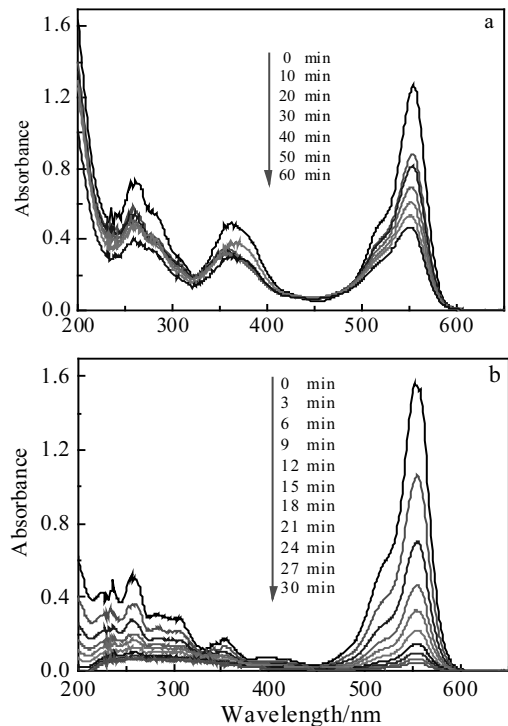


图 5 罗丹明光催化降解过程吸光度的变化

Fig.5 Absorbance change during the photocatalytic degradation of phenol using TiO₂@SiO₂ (a) and Ag@TiO₂@SiO₂ (b)

3 结 论

1) 以含银铅锌废渣为银源可以制备出银的复合材料 Ag@TiO₂@SiO₂。制备的 Ag@TiO₂@SiO₂ 是具有核壳结构的纳米材料, 核心是 250 nm 的 SiO₂ 亚微球, 壳层是 60 nm 厚的锐钛矿型 TiO₂, 10 nm 的 Ag 单质团簇形式均匀沉积在 TiO₂ 表面。

2) 负载在锐钛矿型 TiO₂ 壳层上的 Ag 纳米团簇能捕获光生电子, 提高光生载流子的分离效率, 把 TiO₂ 对光响应范围扩大到可见光区。制备的核壳型纳米复合材料 Ag@TiO₂@SiO₂ 比 TiO₂@SiO₂ 具有更好的光催化性能。

参考文献 References

- [1] Hou Xiaobo(侯晓波). *Yunnan Metallurgy*(云南冶金)[J], 2011, 40(3): 42
- [2] Wang Ruixiang(王瑞祥), Tang Motang(唐谟堂), Tang Chaobo(唐朝波) et al. *Gold*(黄金)[J], 2008, 29(9): 32
- [3] Shao Juenian(邵厥年), Tao Weiping(陶维屏). *Industrial Requirements Handbook of Mineral Resources*(矿产资源工业要求手册)[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2010: 213
- [4] Parida K M, Sahu N. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*[J], 2008, 287(1-2): 151
- [5] Zhao D, Yang C F. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2016, 54: 1048
- [6] Mukhopadhyay S, Mondal I, Pal U et al. *Phys Chem Chem Phys*[J], 2015, 17(31): 20407
- [7] Xu M W, Bao S J, Zhang X G. *Materials Letters*[J], 2005, 59(17): 2194
- [8] Gao L, Ng K, Sun D D. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2013, 262: 826
- [9] Chen H W, Ku Y, Kuo Y L. *Water Research*[J], 2007, 41(10): 2069
- [10] Pandikumar A, Ramaraj R. *Materials Chemistry and Physics* [J], 2013, 141(2-3): 629
- [11] Pandikumar A, Ramaraj R. *Journal of Hazardous Materials* [J], 2012, S203-204(4): 244
- [12] Sun Ziming(孙梓明). *Yunnan Chemical Technology*(云南化工)[J], 1991(1-2): 80
- [13] Hu Qiaosheng(胡乔生). *Environmental Protection of Chemical Industry* (化工环保)[J], 2001, 21(4): 196
- [14] Moritz M, Geszke-Moritz M. *Chemical Engineering Journal* [J], 2013, 228(14): 596
- [15] Su J W, Zhang Y X, Xu S C et al. *Nanoscale*[J], 2014, 6(10): 5181
- [16] Guo Shaobo(郭少波), Ma Jianqi(马剑琪), Chen Wenqiang(陈文强) et al. *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报), 2015, 44(7): 1946
- [17] Ma J Q, Guo S B, Guo X H et al. *Applied Surface Science*[J], 2015, 353: 1117
- [18] Chi Y, Yuan Q, Li Y et al. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2013, 262(22): 404
- [19] Deng Z W, Chen M, Wu L M. *J Phys Chem C*[J], 2007, 111(31): 11692
- [20] Pu Yuying(蒲玉英), Fang Jianzhang(方建章), Peng Feng(彭峰) et al. *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 2007, 28(3): 251
- [21] Zhao Wei, Feng Lili, Yang Rong et al. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2011, 103(1-2): 181
- [22] Liu Shouxin(刘守新), Qu Zhenping(曲振平), Han Xiuwen(韩秀文) et al. *Chinese Journal Catalysis* (催化学报)[J], 2004, 25(2): 133

Silver Modified Composite Nanomaterials from Metallurgical Lead and Zinc Slag

Shi Zhenwu^{1,2}, Yang Haidong³, Song Juan², Yang Shoujie², Xue Qunhu¹
 (1. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)
 (2. Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)
 (3. Shaanxi Nonferrous Metals Holding Group Co., Ltd, Xi'an 710075, China)

Abstract: Metallurgical lead and zinc slag was taken as the resource of silver, and silver modified nanomaterials Ag@SiO₂@TiO₂ were synthesized by chlorine salt method, Stöber method, sol-gel method and photo-deposited method. XRD and TEM analyses show that composite Ag@SiO₂@TiO₂ has core-shell structure, and Ag is deposited on anatase TiO₂ shell in the form of cluster with 10 nm in diameter. XPS indicates that in silver modified Ag@SiO₂@TiO₂, TiO₂ is chemisorbed on SiO₂ with Ti-O-Si chemical bond, while Ag deposited on TiO₂ shell is elementary substance of silver. UV-vis diffuse reflectance spectra (DRS) show that Ag clusters of silver modified Ag@SiO₂@TiO₂ widen the TiO₂ response range to the visible light region. The photocatalytic degradation reaction of Rhodamine indicates that silver modified nanocomposite Ag@SiO₂@TiO₂ has excellent catalytic performance.

Key words: silver modified composite; metallurgical lead and zinc slag; photocatalytic performance

Corresponding author: Xue Qunhu, Professor, College of Materials and Mineral Resources, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 0086-29-82201276, E-mail: xuequnhu@xauat.edu.cn