

# SiO<sub>2</sub>@Ag@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 核壳结构的制备 及其光催化降解性能

迟聪聪, 屈盼盼, 任超男, 许馨, 白飞飞, 张丹洁

(陕西科技大学 轻化工程国家级实验教学中心, 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 中国轻工业纸基功能材料重点实验室, 中国轻工业功能印刷与运输包装重点实验室, 西安 710021)

**摘要:** 光催化是一种绿色且高效的降解染料污染物的方式, 在水污染治理中应用广泛。本研究以 SiO<sub>2</sub> 为核层, 依次采用氧化还原法、改进的 Stöber 法及水热法合成 SiO<sub>2</sub>@Ag@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 多层核壳结构作为光催化剂用于染料污染物降解, 并探讨了硝酸银(AgNO<sub>3</sub>)、正硅酸乙酯(TEOS)、钛酸四丁酯(TBOT)等用量对包覆效果的影响。采用不同表征手段对样品的微观形貌、物相结构、孔结构参数和光电性能进行分析表征。结果表明, 当 AgNO<sub>3</sub>、TEOS、TBOT 与 SiO<sub>2</sub> 的质量比为 5 : 2.4 : 6 : 1, 多层核壳结构每层均达到最优包覆效果。与 SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub>@Ag@TiO<sub>2</sub> 催化剂相比较, SiO<sub>2</sub>@Ag@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 核壳结构的光催化剂具有更佳的光催化活性, 光照 45 min 可降解 93% 的 MB 溶液, 经 4 次循环后其光催化效率为 90%。

**关键词:** 核壳结构; 光催化; 二氧化钛; 亚甲基蓝

中图分类号: TB333 文献标志码: A

## Preparation of SiO<sub>2</sub>@Ag@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Core-shell Structure and Its Photocatalytic Degradation Property

CHI Congcong, QU Panpan, REN Chaonan, XU Xin, BAI Feifei, ZHANG Danjie

(National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Key Laboratory of Paper based Functional Materials of China National Light Industry, Key Laboratory of Functional Printing and Transport Packaging of China National Light Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Photocatalytic degradation is an eco-friendly and high-efficiency way to degrade dye pollutants which has broad application prospects in water pollution control. In this study, the multi-layer core-shell structure of SiO<sub>2</sub>@Ag@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> was synthesized by different methods as a photocatalyst for pollutant degradation, with oxidation-reduction method, modified Stöber method and hydrothermal method in turn. Effect of silver nitrate (AgNO<sub>3</sub>), tetraethyl orthosilicate (TEOS) and tetrabutyl titanate (TBOT) on the coating effect were discussed. Microstructure, phase structure, pore structure parameters and photoelectrical properties of SiO<sub>2</sub>-based multi-layer core-shell structure were systematically analyzed by various characterization methods while its degradation performance of methylene blue (MB) was also studied and discussed. The results show that when the mass ratio of AgNO<sub>3</sub>,

收稿日期: 2021-11-08; 收到修改稿日期: 2021-12-22; 网络出版日期: 2020-01-06

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(31600476); 省级大学生创新创业训练计划(S202110708106); 陕西省提升公众科学素质计划(2021PSL68)

National Natural Science Foundation of China (31600476); Provincial College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program (S202110708106); Shanxi Provincial Project to Improve the Scientific Quality of the Public (2021PSL68)

作者简介: 迟聪聪(1981-), 女, 副教授. E-mail: congcongchi@163.com

CHI Congcong (1981-), female, associate professor. E-mail: congcongchi@163.com

TEOS and TBOT to  $\text{SiO}_2$  is 5 : 2.4 : 6 : 1, each layer of the multi-layer cored shell structure achieves the optimal coating effect. Compared with  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ , the core-shell structure of  $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  photocatalyst has the best photocatalytic activity. Its photocatalytic degradation efficiency is close to 93% after simulated visible light irradiation for 45 min, and degradation efficiency keeps at 90% after 4 cycles of recycling tests.

**Key words:** core-shell structure; photocatalysis; titanium dioxide; methylene blue

很多行业使用化学染料产生的废水排放到环境中会破坏生态平衡, 并影响人们生活环境。因此, 开发高效的废水处理技术尤为重要<sup>[1-2]</sup>。目前, 废水处理技术主要有电凝聚、臭氧氧化、膜分离、芬顿技术、吸附和光催化等<sup>[3-10]</sup>。其中, 光催化技术凭借稳定高效且成本低的优势获得了广泛应用。

常用的光催化剂有  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{CuO}$  等, 其中  $\text{TiO}_2$  因低成本、无毒无害、生物相容性好等特点而得到广泛应用, 但在实际应用中仍然存在一些不足, 比如对太阳光的利用率低、极易团聚、回收困难以及无法二次利用等<sup>[11-14]</sup>。因此, 研究者们采取多种方式对其进行改性, 负载改性是最常用的手段之一。 $\text{SiO}_2$  是一种理想的负载基底, 具有可变的禁带宽度、高热稳定性、高机械强度和分散性良好等优点, 它与催化剂的协同作用可有效提升  $\text{TiO}_2$  的光催化活性<sup>[15-17]</sup>。Yu 等<sup>[18]</sup>制备了夹层结构的多孔  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  复合微球, 其降解罗丹明 B 染料分子的光催化活性与  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  微球相比得到了显著提高, 归因于  $\text{SiO}_2$  中间层是染料分子的良好吸附剂, 增强了污染物染料分子在多孔  $\text{TiO}_2$  光活性层周围的富集。Ullah 等<sup>[19]</sup>通过低温水热处理将无定型  $\text{TiO}_2$  结晶成锐钛矿, 涂覆在  $\text{SiO}_2$  表面制备多孔  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  纳米粒子, 通过引入  $\text{SiO}_2$  改善体系分散性从而更加高效地收集光。Pan 等<sup>[20]</sup>通过原位水解获得嵌入  $\text{TiO}_2$  量子点的大孔径  $\text{SiO}_2$  泡沫, 发现  $\text{SiO}_2$  泡沫孔壁与  $\text{TiO}_2$  量子点间存在的锚固作用可有效抑制  $\text{TiO}_2$  从锐钛矿相向金红石相转变。 $\text{SiO}_2$  作为  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的核层支架被广泛应用, 但仍存在一些问题, 例如  $\text{TiO}_2$  粒子在  $\text{SiO}_2$  表面的负载量难以控制, 使光催化增强效果不稳定。

本研究采用化学镀法将纳米 Ag 沉积在自制的  $\text{SiO}_2$  表面获得  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$  核壳结构, 为防止 Ag 的氧化在表面再沉积一层  $\text{SiO}_2$  获得  $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{SiO}_2$ , 然后进行  $\text{TiO}_2$  层包覆, 制得  $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  多壳型结构光催化剂。利用纳米 Ag 与半导体间的肖特基势垒来提高光激发电荷的分离效率, 增强对可见光的吸收, 从而有效提高核壳结构的光催化性能。

## 1 实验方法

### 1.1 材料与试剂

正硅酸乙酯 (TEOS)、硝酸银 ( $\text{AgNO}_3$ )、戊二醛 ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ )、六次亚甲基四胺 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ , HMTA)、氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ )、磷酸二氢钠 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) 和无水乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) 均为分析纯, 购自天津市大茂化学试剂厂; 3-氨丙基三乙氧基硅烷 ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , APTES) 和钛酸四丁酯 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ ) 均为分析纯, 购自上海阿拉丁试剂有限公司; 氨水 ( $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) (25%~28%) 购自天津市富宇精细有限公司; 亚甲基蓝 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ ) 为分析纯, 购自天津市科密欧化学试剂有限公司。

### 1.2 核壳结构的制备

多层核壳结构的制备流程如图 1 所示, 主要包括下列过程:  $\text{SiO}_2$  微球表面氨基化、Ag 层包覆、中间  $\text{SiO}_2$  包覆以及外层  $\text{TiO}_2$  包覆。

#### 1.2.1 $\text{SiO}_2$ 的合成及表面功能化

参考文献[21]制备了平均粒径 380 nm 的  $\text{SiO}_2$  微球。取 0.02 g  $\text{SiO}_2$  微球分散至 20 mL 乙醇中, 并加入一定量 APTES 乙醇溶液与去离子水, 在室温下低速搅拌 2 h, 产物离心洗涤后得到表面氨基化

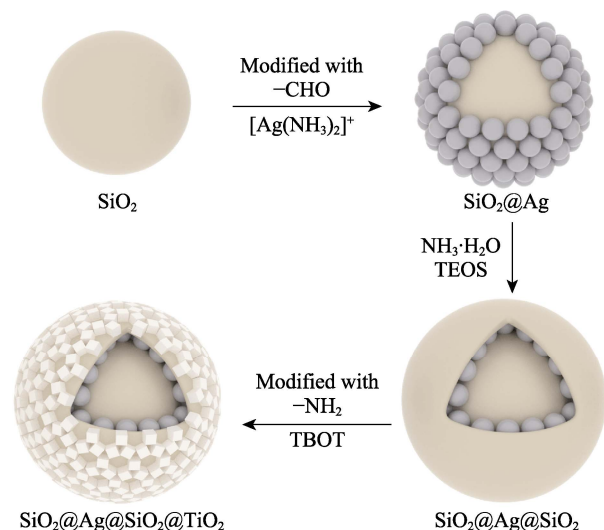


图 1  $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  微球的制备流程图

Fig.1 Schematic diagram for synthesizing  $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  microspheres

的  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  微球。

### 1.2.2 $\text{SiO}_2\text{@Ag@SiO}_2\text{@TiO}_2$ 的制备

将  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  微球分散至 25 mL 戊二醛溶液(5%, 0.01 mol/L 磷酸缓冲液稀释)中, 低速磁力搅拌 3 h 后得到负载醛基(-CHO)的  $\text{SiO}_2$  微球, 用去离子水和乙醇离心洗涤后分散至 20 mL 乙醇中, 加入银氨溶液, 在 80 °C 水浴锅中充分反应, 离心洗涤后得到  $\text{SiO}_2\text{@Ag}$ 。在此基础上, 参考 1.2.1 包覆二氧化硅, 离心洗涤后获得  $\text{SiO}_2\text{@Ag@SiO}_2$ 。

采用 HMTA 作为包覆剂, 通过水热法在  $\text{SiO}_2\text{@Ag@SiO}_2$  微球表面包覆  $\text{TiO}_2$ 。将表面功能化的粒子分散于 20 mL 无水乙醇和 0.015 g HTMA 的混合体系中, 超声分散均匀后转移至 50 mL 反应釜, 再滴加一定量 TBOT, 在 150 °C 烘箱中反应 12 h, 离心洗涤后得  $\text{SiO}_2\text{@Ag@SiO}_2\text{@TiO}_2$ 。

### 1.3 分析表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D/max2200PC, 日本理学)分析合成材料的物相结构, 使用  $\text{CuK}\alpha$  射线, 扫描速度 6 (°)/min,  $2\theta=15^\circ\sim 80^\circ$ ; 采用拉曼光谱仪(DXRxi, THEM, 美国)表征合成材料的每层相成分; 采用扫描电子显微镜(SEM, S-4800, 日立)和透射电子显微镜(Tecnai G2 F20 S-TWIN, FEI, 美国)观察材料的微观形貌和核壳结构; 采用比表面积分析仪(BET, ASAP2460, 上海麦克莫瑞提克)分析样品的比表面积, 将 0.2 g 样品装入测量管内, 在 300 °C 下脱气 1 h 后, 置于装有氮气的测试台上, 测定样品的吸附 BET 曲线; 采用三电极电化学工作站(Gamry 600, 美国盖默瑞)分析光电化学性能, Ag/AgCl 电极、铂片和涂有光催化剂的 ITO 导电玻璃分别作为参比电极、对电极和工作电极, 0.5 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液作为电解液, 制备工作电极: 将 4 mg 样品分散在 0.5 mL 去离子水中, 然后用移液枪吸取悬浮液, 均匀涂覆在导电玻璃上, 室温下自然风干即可。

### 1.4 光催化性能分析

亚甲基蓝是印染废水的典型污染物之一, 难降解且具有毒性。因此, 以亚甲基蓝模拟染料废水进行光催化降解实验, 取 20 mg 光催化剂样品加入到 100 mL 的 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液中, 在完全黑暗的条件下磁力搅拌 30 min, 使混合溶液达到吸附-脱附平衡。以 500 W 氙灯作为可见光光源, 在光反应器中照射混合溶液, 每隔 10 min 取 5 mL 悬浮液用 200 nm 滤膜过滤, 用 UV5 型紫外-可见分光光度计对试样进行分析, 扫描波长范围为 200~800 nm, 评估样品的光催化性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观形貌分析

#### 2.1.1 $\text{AgNO}_3$ 用量的影响

不同  $\text{AgNO}_3$  用量制备的  $\text{SiO}_2\text{@Ag}$  微球的 SEM 形貌如图 2 所示。当  $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$  质量比为 2 : 1 时, 纳米 Ag 粒的包覆呈稀疏的点缀状, 有些微球表面几乎没有负载; 当  $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$  质量比为 3 : 1 时, 几乎每个微球表面都有 Ag 粒, 但分布仍较为稀疏; 当  $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$  质量比为 4 : 1 时, 包覆明显优化, 除个别  $\text{SiO}_2$  微球表面包覆不致密外, 大部分微球表面都负载了致密的 Ag 层; 当  $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$  质量比为 5 : 1 时, Ag 粒间接接触紧密且密集负载于  $\text{SiO}_2$  微球表面, 包覆效果最佳。因此, 包覆 Ag 层的  $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$  最佳质量比为 5 : 1, 此时  $\text{SiO}_2\text{@Ag}$  微球直径约为 385 nm, 包覆纳米 Ag 层厚度约 5 nm。

$\text{SiO}_2\text{@Ag}$  微球的 STEM 照片、选定区域 EDS 能谱、TEM 及 HRTEM 照片如图 3 所示。图 3(a, c) 显示了中间  $\text{SiO}_2$  与边缘 Ag 区域的亮度差异, 可以清晰地看到  $\text{SiO}_2\text{@Ag}$  呈核壳结构, 纳米 Ag 颗粒能够在  $\text{SiO}_2$  微球表面形成致密包覆, 但 Ag 颗粒粒径不均一, 导致包覆层不平整。由图 3(b)可知, 产物氧含量为 67%, 硅含量为 29%, 银含量为 4%。图 3(d) 显示纳米粒子的晶格间距为 0.223 nm, 对应 Ag(111) 晶面(PDF 04-0783)。

#### 2.1.2 TEOS 用量的影响

包覆  $\text{SiO}_2$  前, 先对  $\text{SiO}_2\text{@Ag}$  微球进行热处理, 改善纳米 Ag 颗粒大小不均匀以及微球表层不平整的问题。图 4 显示了热处理前后微粒表面的微观结构, 从中可以看出, 热处理后  $\text{SiO}_2\text{@Ag}$  核壳结构整体上

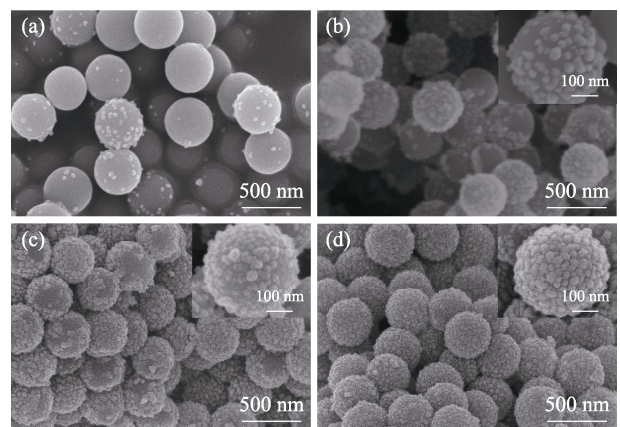


图 2 不同  $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$  质量比制备  $\text{SiO}_2\text{@Ag}$  微球的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM images of  $\text{SiO}_2\text{@Ag}$  microspheres prepared with different  $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$  mass ratios  
(a) 2 : 1; (b) 3 : 1; (c) 4 : 1; (d) 5 : 1



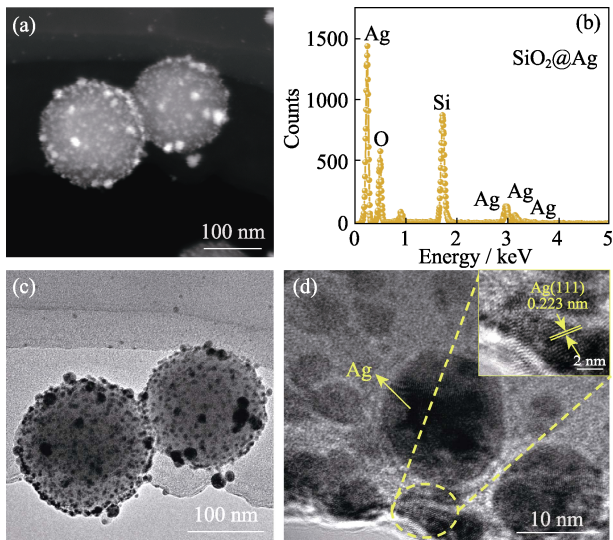


图 3  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$  微球的(a) STEM 照片, (b) 选定区域 EDS 能谱, (c) TEM 照片和(d) HRTEM 照片

Fig. 3 STEM image (a), EDS pattern of selected region (b), TEM image (c), and HRTEM image (d) of  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$  microspheres

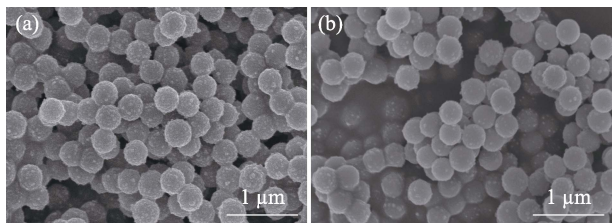


图 4 500 °C 高温处理前(a)和后(b)  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$  微球的 SEM 照片  
Fig. 4 SEM images of  $\text{SiO}_2@\text{Ag}$  microspheres before (a) and after (b) thermal-treated at 500 °C

仍为规整的球状, 且大部分纳米 Ag 颗粒熔融铺展, 微球表面更光滑平整, 这有利于后续包覆过程。

不同 TEOS/ $\text{SiO}_2$  质量比制备的  $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{SiO}_2$  微球的 SEM 照片如图 5 所示, 可以看出, 随着 TEOS 用量增加, 包覆效果逐渐改善,  $\text{SiO}_2$  微粒从点缀状包覆趋于致密包覆。当 TEOS/ $\text{SiO}_2$  质量比为 2.4 : 1 时, 可对 Ag 层形成致密包覆, 继续增大质量比会使  $\text{SiO}_2$  粒径增加, 影响微球表面的平滑度, 并且硅层过厚会阻碍纳米 Ag 与  $\text{TiO}_2$  的协同光催化效应。因此, TEOS/ $\text{SiO}_2$  最佳质量比为 2.4 : 1, 此时  $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{SiO}_2$  微球直径约 405 nm, 外层  $\text{SiO}_2$  球体直径约 20 nm。

### 2.1.3 TBOT 用量的影响

为了与  $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  进行对比, 本研究还制备了  $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ 。不同 TBOT 用量制备的  $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$  核壳结构的 SEM 照片如图 6 所示, 从图中可以看出, 随着 TBOT/ $\text{SiO}_2$  质量比由 3 : 1 增大至 6 : 1, 包覆效果逐步改善, 生成的  $\text{TiO}_2$  微粒趋向致密包覆; 继续增大 TBOT 用量会使  $\text{TiO}_2$

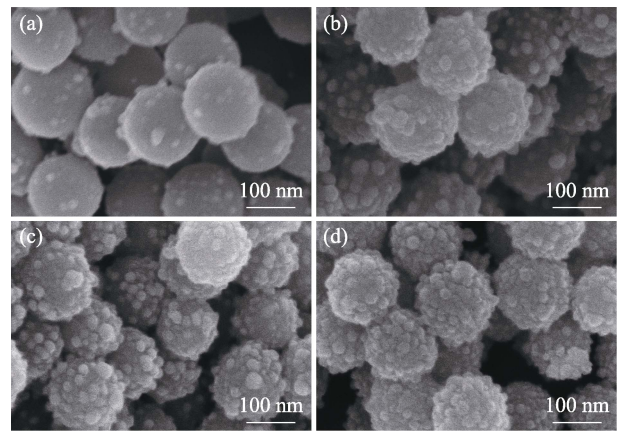


图 5 不同 TEOS/ $\text{SiO}_2$  质量比制备的  $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{SiO}_2$  微球的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of  $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{SiO}_2$  microspheres prepared with different TEOS/ $\text{SiO}_2$  mass ratios (a) 0.9 : 1; (b) 1.4 : 1; (c) 1.9 : 1; (d) 2.4 : 1

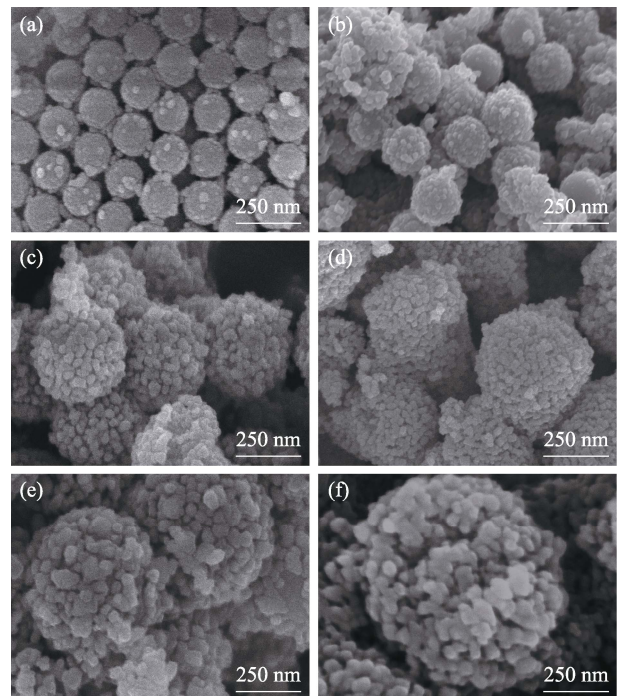


图 6 不同 TBOT/ $\text{SiO}_2$  质量比制备  $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$  微球的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of  $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$  microspheres with different TBOT/ $\text{SiO}_2$  mass ratios (a) 3 : 1; (b) 4 : 1; (c) 5 : 1; (d) 6 : 1; (e) 7 : 1; (f) 8 : 1

壳层厚度增加, 容易出现  $\text{TiO}_2$  颗粒自身堆积现象。因此, TBOT/ $\text{SiO}_2$  最佳质量比为 6 : 1。

图 7(a)清晰显示了  $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  微球的多壳型结构, 图中黑色颗粒是未被高温熔融的 Ag 粒, 表层  $\text{TiO}_2$  包覆致密, 这增大了材料的比表面积。图 7(b)能谱分析显示, O、Si、Ag 和 Ti 各元素所占比例依次为 70%、26%、3%和 1%。图 7(c)显示的微球表面  $\text{TiO}_2$  的晶格间距 0.351~0.357 nm,

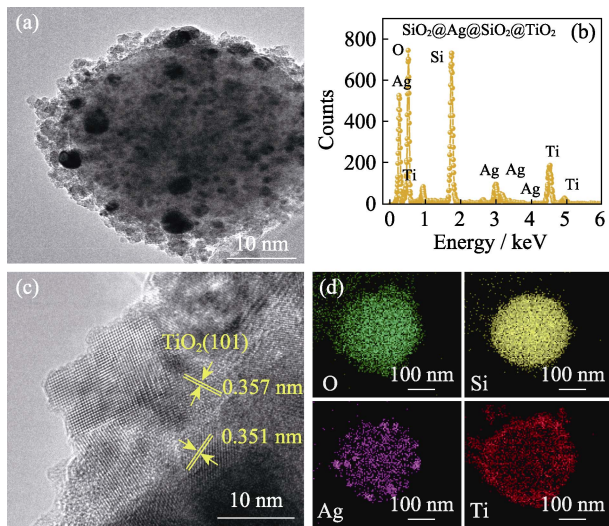


图 7 SiO<sub>2</sub>@Ag@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 微球的(a) TEM 照片, (b) EDS 能谱, (c) HRTEM 照片和(d) O, Si, Ag 和 Ti 的元素分布  
Fig. 7 (a) TEM image, (b) EDS pattern, (c) HRTEM image and (d) corresponding elemental mapping of O, Si, Ag and Ti of SiO<sub>2</sub>@Ag@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> microspheres

对应锐钛矿型(101)晶面(PDF 21-1272)。图 7(d)为样品中 O、Si、Ag、Ti 的元素分布图, Ag 元素和 Ti 元素分散性良好, 在微球表面形成了均匀致密的包覆层。

## 2.2 物相结构分析

SiO<sub>2</sub> 基微球的 XRD 谱图如图 8 所示, 由图可知, 位于  $2\theta=22^\circ$  附近的 SiO<sub>2</sub> 非晶态与  $2\theta=38^\circ$  附近的 Ag 衍射峰经逐层包覆之后逐渐变弱, 说明每层都达到了均匀致密的包覆效果。对照标准卡片(PDF 04-0783), 位于  $2\theta=38^\circ$ 、 $44^\circ$ 、 $65^\circ$  和  $75^\circ$  附近的衍射峰分别对应面心立方结构纳米 Ag 的(111)、(200)、(220)和(311)晶面; 对照标准卡片(PDF 21-1272), 位于  $2\theta=25.5^\circ$ 、 $37^\circ$ 、 $38^\circ$ 、 $48^\circ$ 、 $54^\circ$ 、 $63^\circ$  和  $72^\circ$  附近的衍射峰对应锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的(101)、(112)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)和(220)晶面。另外, 由于 TiO<sub>2</sub> 的(004)与银的(111)晶面间距接近, 两个衍射峰重叠。与 SiO<sub>2</sub>@Ag@TiO<sub>2</sub> 相比, 在中间加入 SiO<sub>2</sub> 后, 对应锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰有一定程度增强, 且峰形更加尖锐, 说明引入 SiO<sub>2</sub> 促进了锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 形成, 增加了结晶度。

## 2.3 BET 分析

不同核壳结构的孔结构参数如表 1 所示。随着包覆的壳层数增多, 微球的比表面积也不断增大, 孔径呈现狭窄化趋势, 其中 SiO<sub>2</sub>@Ag@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 的比表面积达  $81.36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 较其他三种材料显著增大, 这有助于提高材料的光催化性能。4 种核壳结构的氮气吸附曲线如图 9 示, 根据 IUPAC 分类得知, 不同材料均呈现典型的 III 型吸附等温曲线。

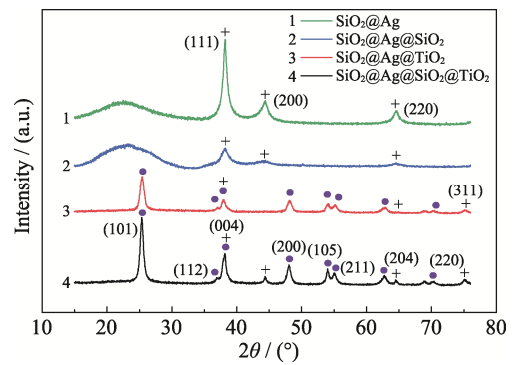


图 8 不同 SiO<sub>2</sub> 基微球的 XRD 谱图  
Fig. 8 XRD patterns of different SiO<sub>2</sub>-based microspheres

表 1 不同微球的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of different microspheres

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore size/nm
SiO <sub>2</sub>	18.95	0.23	56.20
SiO <sub>2</sub> @Ag	23.87	0.38	62.78
SiO <sub>2</sub> @Ag@TiO <sub>2</sub>	48.36	0.23	15.85
SiO <sub>2</sub> @Ag@SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub>	81.36	0.25	10.37

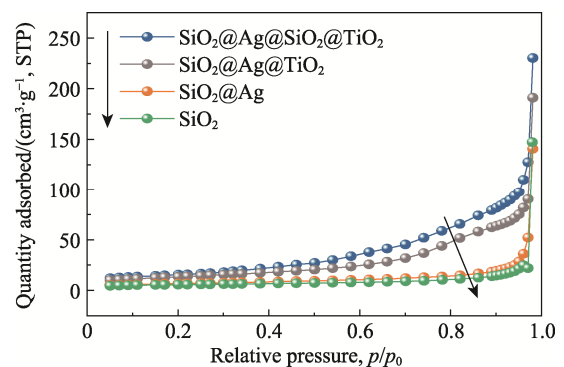


图 9 不同 SiO<sub>2</sub> 基微球的氮气吸脱附曲线  
Fig. 9 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of different SiO<sub>2</sub>-based microspheres

## 2.4 光催化性能分析

不同样品对应的  $\ln(A_t/A_0)$  随时间的变化曲线如图 10 所示。在暗反应过程中, 这些样品对 MB 溶液的降解率相似, 约为 17%, 光照 45 min, 光催化活性从大到小依次为 SiO<sub>2</sub>@Ag@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> > SiO<sub>2</sub>@Ag@TiO<sub>2</sub> > SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>, 可见引入 Ag 与 SiO<sub>2</sub> 提高了样品的光催化性能, 达到预期效果。对 SiO<sub>2</sub>@Ag@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 进行降解亚甲基蓝的循环实验, 结果如图 11 插图所示, 光照 45 min 后可降解约 93% 的亚甲基蓝溶液, 经 4 次循环后 SiO<sub>2</sub>@Ag@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 对亚甲基蓝溶液的降解率仍可达 90%。

瞬态光电流响应和阻抗可以从光生电荷分离和转移的角度进一步探讨光催化性能。在可见光照射下, 对不同样品进行电化学实验, 瞬态光电流如



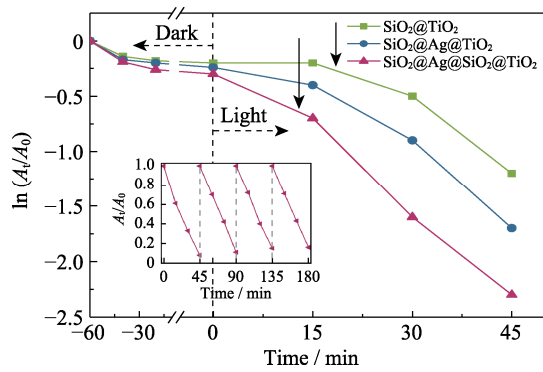


图 10 不同样品  $\ln(A_t/A_0)$  随时间的变化曲线和  $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  降解 MB 的循环测试(插图)

Fig. 10  $\ln(A_t/A_0)$ - $t$  curves of different samples and cyclic tests of MB degradation by  $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  (insert)

图 11(a)所示,  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  样品在可见光照射下的光电流较弱, 峰值为  $2.2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 引入 Ag 后的样品光电流明显增强, 其中含有中间层  $\text{SiO}_2$  的  $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  样品的峰值达  $5.7 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  且光生电子与空穴的复合率有所降低, 这表明该样品具有更好的光生电荷分离效率和迁移速率。从电化学阻抗谱图(图 11(b))中可以得到类似的结果, 图中高频区的曲线为圆弧状, 圆弧半径对应电荷转移电阻的大小和光生电荷分离效率。半径越小说明电荷转移电阻小, 电荷分离效果越好。可以发现,  $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  样品的圆弧半径最小, 即电荷转移电阻最小, 这有利于光生电荷的分离和转移。

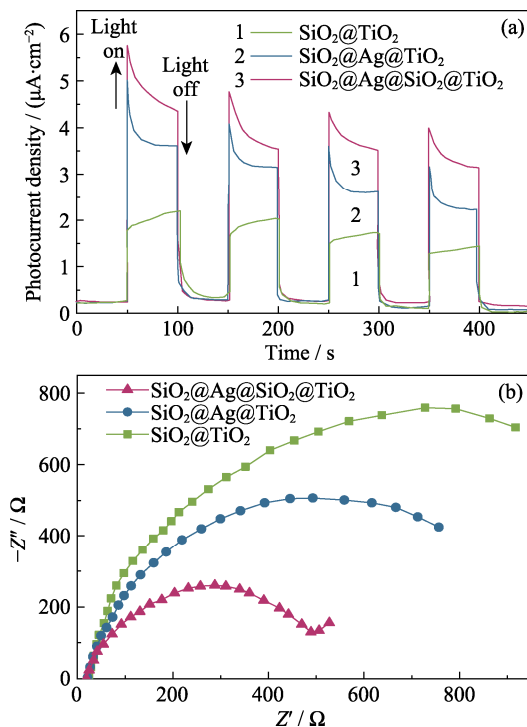


图 11 不同样品的瞬态光电流响应(a)和电化学阻抗谱(b)

Fig. 11 Transient photocurrent responses (a) and electrochemical impedance spectra (b) of different samples

具有高分离效率和高迁移速率的  $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  催化剂表现出更为优异的光催化降解性能, 与上述降解实验的结果一致。这归因于 Ag 的表面等离子体共振效应所处波段与  $\text{TiO}_2$  吸光波段相同, 两者结合后可以显著增强  $\text{TiO}_2$  对光线的利用率。另一方面,  $\text{TiO}_2$  的费米能级比 Ag 高, 光生电荷会从  $\text{TiO}_2$  流向 Ag, 直到费米能级匹配为止, 进行光催化时, 流向 Ag 的电荷不断流失, 能级差一直存在, 电荷会持续转移, 这有效抑制了电子-空穴对的复合, 提升了光催化活性。此外, 纳米  $\text{SiO}_2$  是一种惰性物质, 在溶剂中分散性良好, 作为壳层载体可以提供大的比表面积, 改善  $\text{TiO}_2$  的团聚现象。 $\text{SiO}_2$  作为中间层可以隔绝金属与半导体, 避免 Ag 被氧化后削弱其等离子体效应。因此, 在多重作用下,  $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  催化剂的光催化降解性能得以提升。

### 3 结论

本研究通过氧化还原法、改进的 Stöber 法及水热法制备了  $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  核壳结构材料, 并对其最优包覆条件和光催化性能进行了探讨。研究发现, 当  $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$  质量比为 5 : 1、TEOS/ $\text{SiO}_2$  质量比为 2.4 : 1、TBOT/ $\text{SiO}_2$  质量比为 6 : 1 时, 每层壳层皆可形成均匀致密的包覆, 并且中间  $\text{SiO}_2$  层包覆可以提高锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的结晶度。所制备的  $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  材料在催化降解亚甲基蓝溶液时表现出优异的光催化性能, 光照 45 min 亚甲基蓝溶液的降解率可达 93%, 4 次循环后降解率保持在 90%左右, 具有良好的稳定性。这得益于 Ag 负载增强了催化剂对光的吸收能力, 并且充当电子受体抑制光生电子与空穴的复合, 同时中间层  $\text{SiO}_2$  有效缓解了 Ag 与半导体  $\text{TiO}_2$  接触后的氧化现象, 提升了光催化剂的性能。本研究为多壳型光催化剂的设计与制备及治理印染污水提供了新思路。

### 参考文献:

- [1] DAWOOD S, SEN T K, PHAN C. Synthesis and characterization of novel-activated carbon from waste biomass pine cone and its application in the removal of Congo Red dye from aqueous solution by adsorption. *Water, Air & Soil Pollution*, 2014, **225**(1): 1–16.
- [2] MOZIA S, SZYMAŃSKI K, MICHALKIEWICZ B, et al. Effect of process parameters on fouling and stability of MF/UF  $\text{TiO}_2$  membranes in a photocatalytic membrane reactor. *Separation and Purification Technology*, 2015, **142**: 137–148.
- [3] TIAN Y S, HE W H, ZHU X P, et al. Improved electrocoagulation reactor for rapid removal of phosphate from wastewater. *ACS*

- Sustainable Chemistry&Engineering*, 2017, **5(1)**: 67–71.
- [4] FU L Y, WU C Y, ZHOU Y X, *et al.* Ozonation reactivity characteristics of dissolved organic matter in secondary petrochemical wastewater by single ozone, ozone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and ozone/catalyst. *Chemosphere*, 2019, **233**: 34–43.
- [5] CHEN W M, GU Z P, RAN G L, *et al.* Application of membrane separation technology in the treatment of leachate in China: a review. *Waste Management*, 2021, **121**: 127–140.
- [6] OLVERA-VARGAS H, OTURAN N, OTURAN M A, *et al.* Electro-Fenton and solar photoelectron-fenton treatments of the pharmaceutical ranitidine in pre-pilot flow plant scale. *Separation & Purification Technology*, 2015, **146**: 127–135.
- [7] RASHID R, SHAFIQ I, AKHTER P. A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2021, **28(8)**: 9050–9066.
- [8] BUZZETTI L, CRISENZA G E M, MELCHIORRE P. Mechanistic studies in photocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58(12)**: 3730–3747.
- [9] LI X B, KANG B B, DONG F, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation and H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production performance of S-pCN/WO<sub>2.72</sub> S-scheme heterojunction with appropriate surface oxygen vacancies. *Nano Energy*, 2021, **81**: 105671.
- [10] XIONG J, LI X B, HUANG J T, *et al.* CN/rGO@BPQDs high-low junctions with stretching spatial charge separation ability for photocatalytic degradation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **266**: 118602.
- [11] WANG R, CAI X, SHEN F L. Preparation of TiO<sub>2</sub> hollow microspheres by a novel vesicle template method and their enhanced photocatalytic properties. *Ceramics International*, 2013, **39(8)**: 9465–9470.
- [12] NATARAJAN S, BAJAJ H C, TAYADE R J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, **65(03)**: 201–222.
- [13] CUI Z H, WU F, JIANG H. First-principles study of relative stability of rutile and anatase TiO<sub>2</sub> using the random phase approximation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18(43)**: 29914–29922.
- [14] LI X B, WANG W W, DONG F, *et al.* Recent advances in noncontact external-field-assisted photocatalysis: from fundamentals to applications. *ACS Catalysis*, 2021, **11(8)**: 4739–4769.
- [15] YU J, LEI J, WANG L, *et al.* TiO<sub>2</sub> inverse opal photonic crystals: synthesis, modification, and applications—a review. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **769**: 740–757.
- [16] GUITOUME D, ACHOUR S, SOBTI N, *et al.* Structural optical and photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> films decorated with plasmonic silver nanoparticles. *Optik*, 2018, **154**: 182–191.
- [17] FU X, PAN L, LI S, *et al.* Controlled preparation of Ag nanoparticle films by a modified photocatalytic method on TiO<sub>2</sub> films with Ag seeds for surface-enhanced Raman scattering. *Applied Surface Science*, 2016, **363(15)**: 412–420.
- [18] YU X X, LIU S W, YU J G. Superparamagnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> composite microspheres with superior photocatalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **104(1/2)**: 12–20.
- [19] ULLAH S, FERREIRA-NETO E P, PASA A A, *et al.* Enhanced photocatalytic properties of core@shell SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **179**: 333–343.
- [20] PAN D L, HAN Z Y, MIAO Y C, *et al.* Thermally stable TiO<sub>2</sub> quantum dots embedded in SiO<sub>2</sub> foams: characterization and photocatalytic H<sub>2</sub> evolution activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **229**: 130–138.
- [21] CHI C C, REN C N, QU P P, *et al.* Controllable synthesis of nanosilica and self-assembly of photonic crystals. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, 2021, **39(01)**: 117–125.