第 48 卷第 9 期
2020 年 9 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 9
Septemper，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200284

银纳米线/二氧化钛核壳结构的制备及可见光光催化性能

慕 楠[1,2]，刘艳改[1]，惠 壮[1,2]，周兴汶[2]，郭 伟[2]，金 超[3]，彭 鹏[2]

(1. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院，非金属矿物与固废资源材料化利用北京市重点实验室，矿物岩石材料开发应用国家专业实验室，北京 100083；2. 北京航空航天大学机械工程及自动化学院，北京 100191；3. 中山大学环境科学与工程学院，广州 510275)

摘 要：以有机染料罗丹明 B 为目标降解物，采用水热法制备了不同负载比例的银纳米线(Ag NW)@TiO_2 核壳复合结构光催化剂，评价其可见光催化活性。结果表明：核壳结构经煅烧后为 Ag NWs 和锐钛矿型 TiO_2，TiO_2 带隙减小可实现可见光范围内的激发。当 TiO_2 与 Ag NWs 的摩尔比为 84%时，光催化活性最高，对罗丹明 B 的降解率可达 82.2%，主要活性氧化物为超氧自由基。该结构稳定性强，放置 263 d 后无氧化和相变发生。

关键词：银纳米线/二氧化钛光催化剂；核壳结构；可见光；二氧化钛；罗丹明 B
中图分类号：TQ174.12　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)09–1467–08
网络出版时间：2020–05–26

Synthesis and Visible Light Photodegradation Activity of Ag NW@TiO_2 Core–shell Structure

MU Nan[1,2], *LIU Yangai*[1], *HUI Zhuang*[1,2], *ZHOU Xinwen*[2], *GUO Wei*[2], *JIN Chao*[3], *PENG Peng*[2]

(1. Beijing Key Laboratory of Materials Utilization of Nonmetallic Minerals and Solid Wastes, National Laboratory of Mineral Materials, School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;
2. School of Mechanical and Automation, Beihang University, Beijing 100191, China;
3. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-Sun University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Silver nanowire (Ag NW)@TiO_2 core–shell composite structure photocatalysts with different loading ratios were prepared by a hydrothermal method. The organic dye Rhodamine B (RhB) was used as a target degradation product to evaluate its visible light catalytic activity. The results show that the calcined core-shell structure is still Ag NWs and TiO_2 crystals. The core–shell structure reduces the bandgap of TiO_2 and can achieve its excitation in the visible range. When a molar ratio of TiO_2 to Ag NW is 84%, the maximum photocatalytic activity can be obtained, and the degradation rate of RhB can reach 82.2%. The main active oxide in the degradation is superoxide radical. The structure has a good stability without oxidation or phase transition after more than 263 d of storage.

Keywords: silver nanowire@titanium dioxide composite photocatalysts; core–shell structure; visible light degradation; titanium dioxide; rhodamine B

水污染已经成为影响人类健康和制约经济可持续发展的环境危机之一[1]。低成本、性能稳定的环境材料和高效降解污染物的技术有望减轻水污染的问题。二氧化钛(TiO_2)作为一种优良的紫外光光催化材料，可有效去除污水中的污染染料[2–5]。相较于 InN 和 GaAs 等窄带隙的 II-VI 族、III-V 族半导体，TiO_2 具有更强的紫外线吸收性和广泛性，其化学性质稳定、无毒、成本低[6–7]。纳米尺度的 TiO_2 具有高比表面积的特性，有利于光降解效率的进一步提高[8]。但由于 TiO_2 的光子效率低[9]，且一般只能在

收稿日期：2020–04–19。　修订日期：2020–05–05。
基金项目：国家重点研发计划(2017YFB1104900)；北京市自然科学基金(3192020)；国家自然科学基金(51975033)。
第一作者：慕 楠(1996—)，女，硕士研究生。
通信作者：彭 鹏(1985—)，男，副教授。

Received date: 2020–04–19.　**Revised date:** 2020–05–05.
First author: MU Nan (1996–), female, Master candidate.
E-mail: munan@cugb.edu.cn
Correspondent author: PENG Peng (1985–), male, Ph.D., associate Professor.
E-mail: ppeng@buaa.edu.cn

下被激发利用太阳光的 5%。同时，紫外光因对人体危害较大，对环境有污染，使用可见光更安全，无成本且更方便获取。因此，提高其在日光下的光催化效率可有效降低降解成本[5,10]。

近年来，为提高 TiO_2 的光催化性能，拓展其应用，研究表明：通过添加受控金属[11]或非金属[12]杂质进入 TiO_2 的晶格来实现掺杂，可有效降低 TiO_2 电子–空穴对的快速复合而提高其光催化性能。通常使用铁、钴、氮等元素替代 TiO_2 晶格中的钛原子，在 TiO_2 的导带中引入新的能级，改善其对光的利用能力。但因制备复杂，掺杂难度较大，掺杂量不好控制，直接影响了对光催化性能的提高[13]。核壳结构的制备相较于掺杂简单化，不需要还原剂或稳定剂，同时能够避免引入杂质，形成的异质结构稳定，受到广泛研究。核壳结构可结合两种材料，并在两者界面上控制离子的界面反应，产生协同效应，实现其光催化活性的增强。因金属导体表面电子容易迁移，与 TiO_2 结合可有效提高光催化活性。目前有研究表明，金、铂等贵金属与 TiO_2 复合形成的核壳结构光催化效果良好，但降解效果耗时过长，成本过高[14]。银(Ag)因具有高导电和热导性，成本相对较低，在传导电子时通过局部表面等离子体共振(SPR)从而改善体系的光催化性能[15]。采用 Ag 包裹 TiO_2 结构制备的 TiO_2@Ag 材料实现了对亚甲基蓝的光催化降解[16]。但 Ag 壳在氧化环境下容易发生腐蚀，造成催化性能降低和 Ag 离子污染的问题。若反过来采用 Ag 核外包 TiO_2 的核壳材料，既能在可见光激发下实现电子在 Ag 核的聚集，促进光诱导的电子迁移反应，实现 TiO_2 电子跃迁速率的增加[17]；又可利用化学惰性的 TiO_2 保护 Ag 核，抵抗外界的氧化和腐蚀。

通过水热和煅烧工艺制备了在可见光下具有较高降解率的 Ag 纳米线(NW)@TiO_2 核壳纳米复合材料。通过扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)观察 Ag NW@TiO_2 核壳结构的形貌和晶相。在可见光激发的条件下，用不同 TiO_2 负载量的核壳结构对罗丹明 B(RhB)的降解评价其光催化性能。通过紫外–可见漫反射光谱(UV-Vis)和电子顺磁共振波谱(ESR)表征其光学和光催化性能，对其能带、光生电子等光降解机理进行了探索。

1　实验

1.1　原材料

硝酸银($AgNO_3$ 99.9%)购自博欧特(天津)化学贸易有限公司。聚乙烯基吡咯烷酮 K-30(PVP)，氯化银(AgCl 99.5%)和钛酸丁酯(TBOT 99%)购自国药集团化学试剂有限公司。乙二醇(99%)和乙醇(Ethanol 99.7%)购自北京化工厂。所有材料均按原样使用，无进一步纯化。使用去离子水制备所有水溶液。

1.2　Ag NW@TiO_2 的制备

Ag NWs 前驱体的制备：采用多元醇方法合成[18]。室温下取 660 mg PVP 溶于 40 mL 乙二醇中，记为 A 液。待 A 液中 PVP 全部溶解，加入 25 mg AgCl。整个过程使用磁力加热搅拌[19]。然后，将 170 mg $AgNO_3$ 溶解在 20 mL 乙二醇中，记为 B 液。在 175 ℃，将 B 液倒入 A 液中，磁力搅拌混合均匀，保持 30 min。冷却至室温后，用去离子水超声洗涤除去残留的乙二醇和 PVP，得到 Ag NWs 溶液。最后将 Ag NWs 分散在 10 mL 乙醇中用于进一步合成和表征。

为将 TiO_2 均匀负载在 Ag NWs 上，分别取 400、800 和 1 200 μL 剂量的 TBOT，滴入用乙醇稀释的 Ag NWs 溶液中。随后，通过 10 min 磁力搅拌使之充分混合后，转入聚四氟乙烯内衬的反应釜中，在 180 ℃反应 10 h。自然冷却至室温后，取出含棕灰色沉淀物的溶液，用无水乙醇洗涤数次后，在 70 ℃烘干 6 h。最后用 450 ℃的温度煅烧 30 min，得到不同复合比例的 Ag NW@TiO_2 核壳结构。为表述方便，将制备的 Ag NW@TiO_2 样品根据加入 TBOT 的量在图中分别标记为 400 μL TBOT、800 μL TBOT、1 200 μL TBOT。纯 Ag NWs 和纯 TiO_2 则分别单独在相同条件下水热制备。图 1 为 Ag NW@TiO_2 核壳结构的合成步骤。

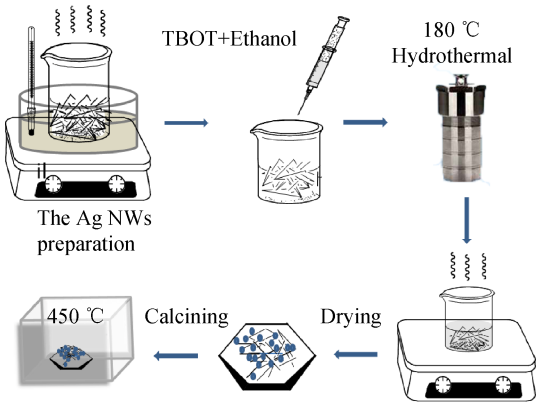


图 1　Ag NW@TiO_2 合成的示意图

Fig. 1　Schematic representation of the synthesis of Ag NW@TiO_2

1.3 核壳材料的表征

用 D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪分析核壳催化材料的物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 30 mA。用蔡司 Merlin 型场发射扫描电子显微镜分析核壳催化材料的形貌，测试条件：加速电压：0.05~30 kV；探测器：SE2，In lens Duo；分辨率：1.0 nm/15 kV。用 UV759 型反射光谱用分光光度计进行吸光度检测，测试条件：554 nm。采用 UV-2600 型紫外-可见漫反射光谱仪分析核壳材料的光吸收性能。采用 JEOL-FA200 型电子顺磁共振波谱仪分析样品的表面活性基团。

1.4 光催化活性的测定

将 0.05 g Ag NW@TiO_2 核壳结构分散在 50 mL 初始浓度为 5 mg/L 的罗丹明 B 溶液中，先在避光条件下进行 10 min 暗反应，以建立吸附–脱附平衡。随后，采用 300 W 氙灯模拟太阳光照射(20 K W/m^2)，使用滤光片，使得在 λ>400 nm 的可见光可以通过。光照开始后，每隔 10 min 取 1 次样，每次取 3 mL，高速离心，取上清液，在紫外可见分光光度计检测其吸光度(λ 取 554 nm)。根据 η=1–C/C_0 计算得出吸光率，其中：C_0 为罗丹明 B 的初始浓度；C 为降解后的浓度。

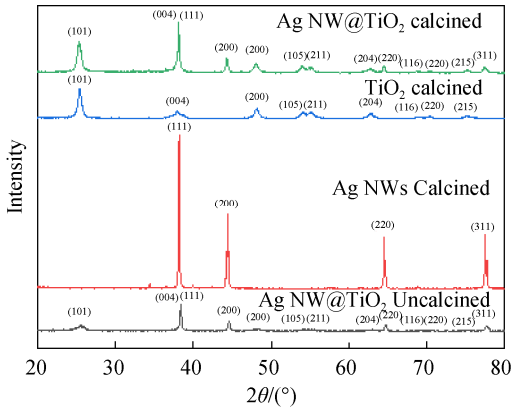
2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

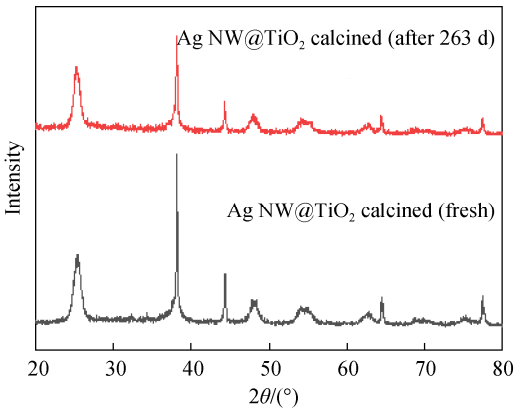
图 2a 为制备的纯 Ag NWs、TiO_2 和 Ag NW@TiO_2 煅烧前后的 XRD 谱。由图 2a 可以看出，制备的 Ag 在 2θ=44.3°(111)、64.4°(200)和 77.4°(220)有强衍射峰，与立方 Ag 标准卡(PDF＃87-0717)高度吻合，且无杂质峰出现，说明所制备 Ag 为立方相且纯度很高。TiO_2 的衍射峰与标准卡片 TiO_2(PDF＃ 84-1286)衍射峰数据一致，在 2θ=25.3°(101)、37.8°(004)，48.1°(200)和 62.7°(204)处高度吻合，说明所制备锐钛矿型 TiO_2 无杂质。Ag NW@TiO_2 核壳结构煅烧后，其(101)、(200)、(204)衍射峰明显加强，表明复合材料中 TiO_2 结晶度较高。制备得到的 Ag NW@TiO_2 复合核壳结构的 XRD 特征峰未发生偏移，说明 TiO_2 在 Ag NWs 上的负载对其晶体结构和物相未产生明显影响。由图 2b 可以看出，Ag NW@TiO_2 放置 263 d 后，未出现氧化等变化，XRD 结果显示两次测试晶相完全一致。

2.2 SEM 分析

图 3 为纯 Ag NWs，不同负载合成不同尺寸的 Ag NW@TiO_2 和煅烧的 Ag NW@TiO_2 样品的 SEM



(a) Calcined and uncalinced



(b) Calcined fresh and after 263 d

图 2 Ag NWs、TiO_2 和 Ag NW@TiO_2 煅烧前后的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of Ag NWs, TiO_2 and Ag NW@TiO_2 before and after calcined

照片。由图 3a 可以看出，制备得到的 Ag NWs 表面光滑。由图 3b 可以看出，合成的材料呈核壳结构，其中 Ag NWs 外包覆较均匀的 TiO_2，说明 Ag NWs 表面负载了 TiO_2。同时 Ag NWs 仍呈线状，TiO_2 的负载并未对 Ag NWs 结构造成影响。由图 3c 可以看出，煅烧后 Ag NW@TiO_2 核壳结构的微观形貌，Ag NWs 依旧保持线状结构，说明煅烧后因 TiO_2 良好的包覆未对 Ag NWs 结构有明显破坏，进一步证明所制备 Ag NW@TiO_2 核壳结构催化剂稳定、负载良好。但因所制备 TiO_2 材料为纳米级颗粒，其高表面能使得粒子间倾向于聚集以达到体系的平衡状态，导致 TiO_2 有团聚现象[20]，在煅烧时受到热冲击，材料表面积趋于缩小，通过降低表面能发生再次团聚，最终造成整体表面不够均匀[21–22]。由图 3d~图 3e 可以看出，使用不同含量前驱体 TBOT，在水热下合成的核壳材料。通过对 Ag NWs 和 TiO_2 尺寸的测量发现，不同的 TBOT 制备出不同负载量的核壳材料具有不同的尺寸，其中，图 3d 为加入 1 200 μL

TBOT 下制备的核壳材料，Ag NWs 的宽度约为 70 nm，其表面可观察到厚约 45 nm 薄壳 TiO_2。由图 3e 可以看出，加入 800 μL TBOT 下制备的核壳材料的形貌，Ag NWs 的宽度约为 73 nm，表面 TiO_2 约为 41 nm。由图 3f 可以看出，加入 400 μL TBOT 下制备的核壳材料，Ag NWs 的宽度约为 71 nm，其表面可观察到厚约 23.5 nm 薄壳 TiO_2。根据测量发现，Ag NWs 在水热法中尺寸保持一致，在 70 nm 左右，TiO_2 形成的壳随着 TBOT 含量的减少而变薄，经过进一步对 TiO_2 颗粒的测量发现，单个 TiO_2 的尺寸约为 20 nm。这说明加入不同含量的 TBOT 都对 Ag NWs 包覆的较好，Ag NWs 的尺寸基本保持一致。其中使用 400 μL TBOT 制备出的核壳材料基本实现了单层包裹。

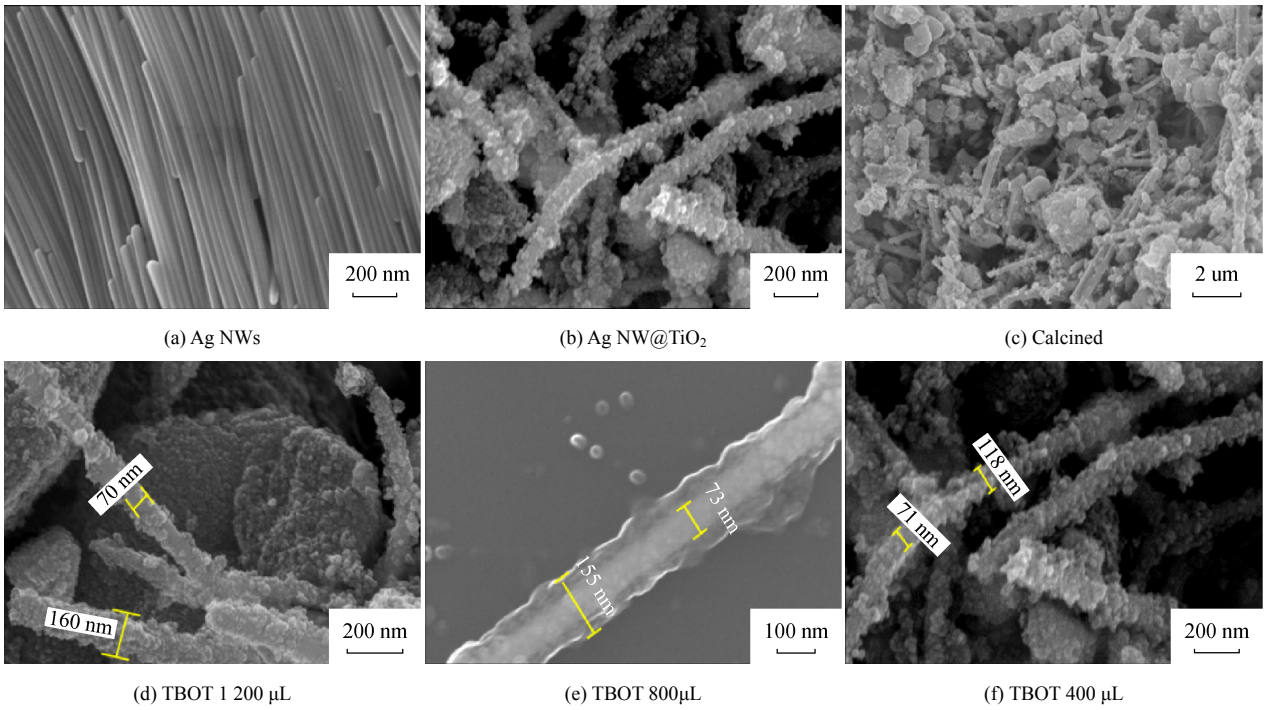
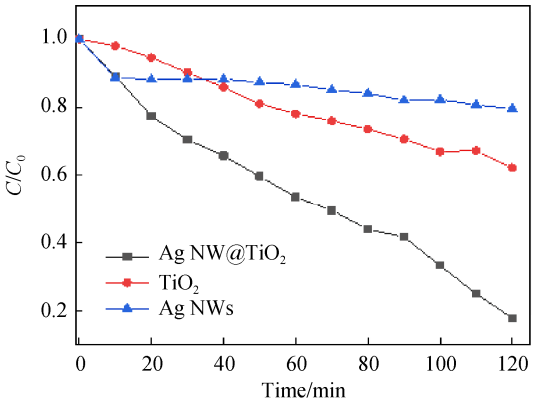


图 3　纯 Ag NWs，不同负载合成不同尺寸的 Ag NW@TiO_2 和煅烧的 Ag NW@TiO_2 样品的 SEM 照片

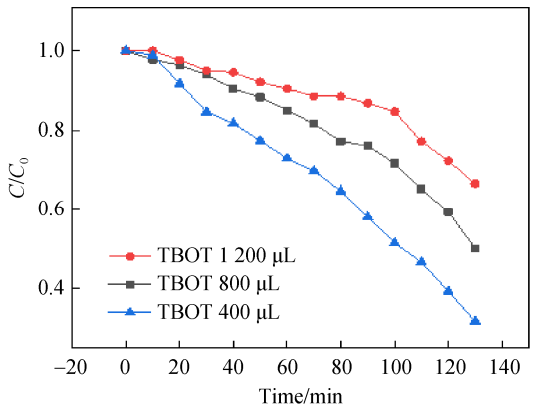
Fig. 3　SEM images of Ag NWs, different sizes of Ag NW@TiO_2 synthesized with different loads and calcined Ag NW@TiO_2

2.3　光催化活性测试及机理分析

2.3.1　光催化活性测试　　图 4 为纯 TiO_2 和 Ag NWs 以及不同复合比例的 Ag NW@TiO_2 样品在可见光下对罗丹明 B 的光催化降解曲线。由图 4a 可以看出，120 min 内 Ag NWs 对罗丹明 B 的降解率为 22.7%，说明煅烧后的 Ag NWs 因具有等离激元和可见光吸收的特性[23]，在可见光下有一定的降解率。煅烧后的 TiO_2 在相同时间内对罗丹明 B 的降解率为 37.7%，表明锐钛矿型纳米 TiO_2 有电子迁移到表面并注入其导带中，能诱导可见光活性[24]，但其降解效率不高。使用 400 μL 的 TBOT 负载下的 Ag NW @ TiO_2，光催化活性较 TiO_2 增高了近 45%，这说明 Ag NW@TiO_2 因结合 Ag 与 TiO_2 光催化性能得到很大提高。由图 4b 可以看出，继续增加 TBOT 的剂量进行负载，降解效果呈降低趋势，400、800 至 1 200 μL 负载下的样品对罗丹明 B 降解率分别为 82.2%、49.9%和 35.5%，可见 Ag NWs 和 TiO_2 的最佳复合比例为 400 uL TBOT 下的负载，经计算 TiO_2 与 Ag NWs 的摩尔比为 84%。对比 Chin 等报道的纳米 Ag NW@TiO_2 核壳结构，其在 120 min 的紫外光照射下，亚甲基蓝降解效率为 68%左右[25]，说明本工作所制备的材料不仅实现了可见光降解，且具有更高的可见光降解效率。还有研究类似 Ag@TiO_2 复合结构，在可见光 120 min 照射下，亚甲基蓝的降解率达到 80%，降解至 150 min 时基本降解完全[26]，说明本工作所制备材料具有更好的光催化性能。其中，1 200 μL TBOT 制备下的核壳结构，因 TiO_2 壳的包覆过厚，使 Ag NWs 被包裹太紧密不能发挥作用，最终光催化效果和纯 TiO_2 效果接近，而 400 uL TBOT 制备下的核壳结构表面只有单层 TiO_2 壳，能很好结合 TiO_2 和 Ag NWs 的作用，产生协同效应，降解效果最好。



(a) Degradation by pure and loaded samples

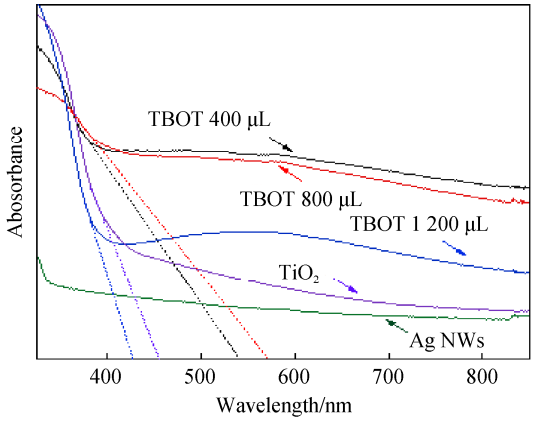


(b) Degradation by different loaded samples

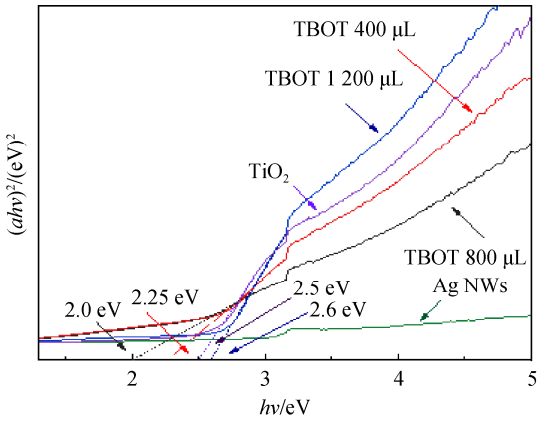
图 4 不同样品对罗丹明 B 的降解率

Fig. 4 Photocatalytic degradation of RhB by different samples

2.3.2 UV–Vis DRS 分析 为分析所制备的催化剂的光吸收性能，采用 UV-Vis DRS 对纯 Ag NWs、TiO_2 和 3 种不同 TiO_2 负载量的 Ag NW@TiO_2 样品进行表征，结果如图 5 所示。由图 5a 可见，合成的纯 TiO_2 的吸收边在 400 nm 左右，接近已报道 TiO_2 的吸收边 385 nm[27]。而煅烧的锐钛矿型 TiO_2 的吸收边在 440 nm 左右，这可能是由于 TiO_2 晶粒尺寸存在差异，使得 TiO_2 的禁带变窄，导致吸收边红移[28]。3 种不同 TiO_2 负载量的 Ag NW@TiO_2 光催化剂在可见光区域都有较强的吸收，随着 TBOT 含量的增加，Ag NW@TiO_2 显示出从紫外线到可见光带不同程度的红移，并且在 500～600 nm 处均有较缓较宽的吸收带。其中用 400 μL TBOT 负载与用 800 μL TBOT 负载下的催化剂对光的吸收较纯 Ag NWs、TiO_2 有明显的增强，分别在 540、580 nm 有较强吸收，表明复合的核壳结构能在可见光下作为光催化剂使用。其中，由于使用 400 μL TBOT 负载的 Ag NW@TiO_2 的吸收边与罗丹明 B 的吸收边接近，因而在 3 种核壳结构样品中，具有最好的光降解效果，见图 4b。用 1 200 μL TBOT 负载下的核壳结构的吸收边在 420 nm 左右，接近所制备纯 TiO_2 的吸收波长，且较 TiO_2 发生蓝移，这种蓝移可能是因为 Ag 和 TiO_2 界面间的 Ag^+累积引发了 Ag 的等离子体振动与 TiO_2 产生强电子作用[29]。这也证实了其降解效果接近纯 TiO_2，见图 4a。由图 5b 可以看出，纯 TiO_2 的禁带宽度(Eg)为 2.5 eV，负载 1 200 μL TBOT 的样品禁带宽度为 2.6 eV，接近煅烧后 TiO_2 的 2.5 eV。采用 400 uL TBOT 和 800 μL TBOT 制备的样品的 Eg 分别为 2.25 和 2.0 eV。这表明 Ag NWs 和 TiO_2 的结合能有效减小 TiO_2 的带隙，增大对可见光的吸收。



(a) UV-Vis absorption spectra



(b) Forbidden band width

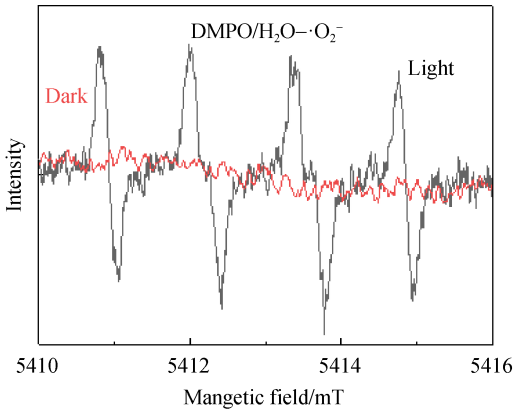
图 5 Ag NWs，TiO_2 和 Ag NW@TiO_2 不同负载量样品的 UV–Vis 漫反射光谱和能带宽度

Fig. 5 UV–Vis absorption spectra and forbidden band widths of Ag NWs, TiO_2, Ag NW@TiO_2 samples

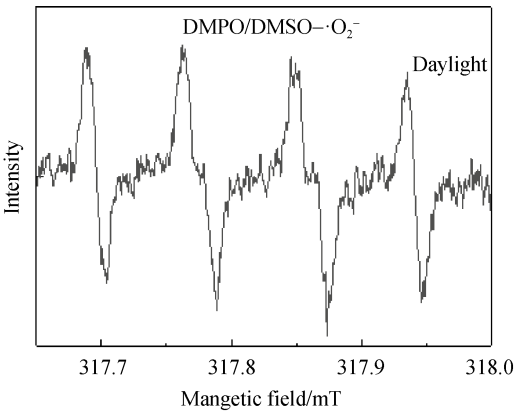
2.3.3 ESR 测试分析 为研究样品在可见光下的降解机理，通过 ESR 试验捕获自由基，探索样品在光催化反应中分解污染物所产生的活性氧化物质。首先，选取摩尔比为 84%的 Ag NW@TiO_2 核壳结构

样品与 DMPO (5,5–二甲基–1–吡咯啉 N–氧化物)充分混合，检测其表面活性物质。图 6a 为其形成的水悬浮液在可见光照射下表现出典型的 ESR 光谱。由图 6a 可见，在可见光下核壳结构会产生超氧自由基(O^{2-})活性物质，但其在黑暗条件下无自由基产生。为进一步确认其表面活性基团，将 Ag NW@TiO_2 核壳结构样品与 DMSO (二甲基亚砜)和 DMPO 一起混合，由图 6b 可见，在弱光下仍可捕获 O^{2-}，进一步验证了核壳结构中 O^{2-}参与了光催化反应并对污染物进行降解。

图 7 为 Ag NW@TiO_2 核壳结构的可见光光催化机理。由图 7 可见，在该光催化降解过程中，由于 Ag 为金属导体，其电子可以直接迁移，当用可见光照射核壳材料时，Ag NWs 表面同时产生表面等离子体共振效应，使得热电子大量注入锐钛矿型 TiO_2 导带中[30]。Ag NW@TiO_2 表面吸附的氧气(O_2)在 TiO_2 表面捕获光生电子，产生大量 O^{2-}对污染物罗丹明 B 进行氧化反应，生成 CO_2 和 H_2O[31]。此时 Ag NWs 大量的光生空穴(h^+)累积在核壳界面上，生成羟基(–OH)，与罗丹明 B 反应生成 CO_2 和 H_2O。空穴的累积进而使光生电子–空穴对得到了有效地分离，使得核壳材料的光催化效率增加。罗丹明 B 在 O^{2-}和–OH 的共同作用下，发生氧化还原反应最终实现降解。经研究发现：随着核壳材料的壳(如图 7)变薄，Ag NWs 的等离子共振效应才能逐渐体



(a) Radical scavenger test in light and dark



(b) Radical scavenger test in low light

图 6　通过自由基捕获剂捕获自由基的 ESR 光谱

Fig. 6　ESR spectrum of free radical capture by radical scavenger agent detection

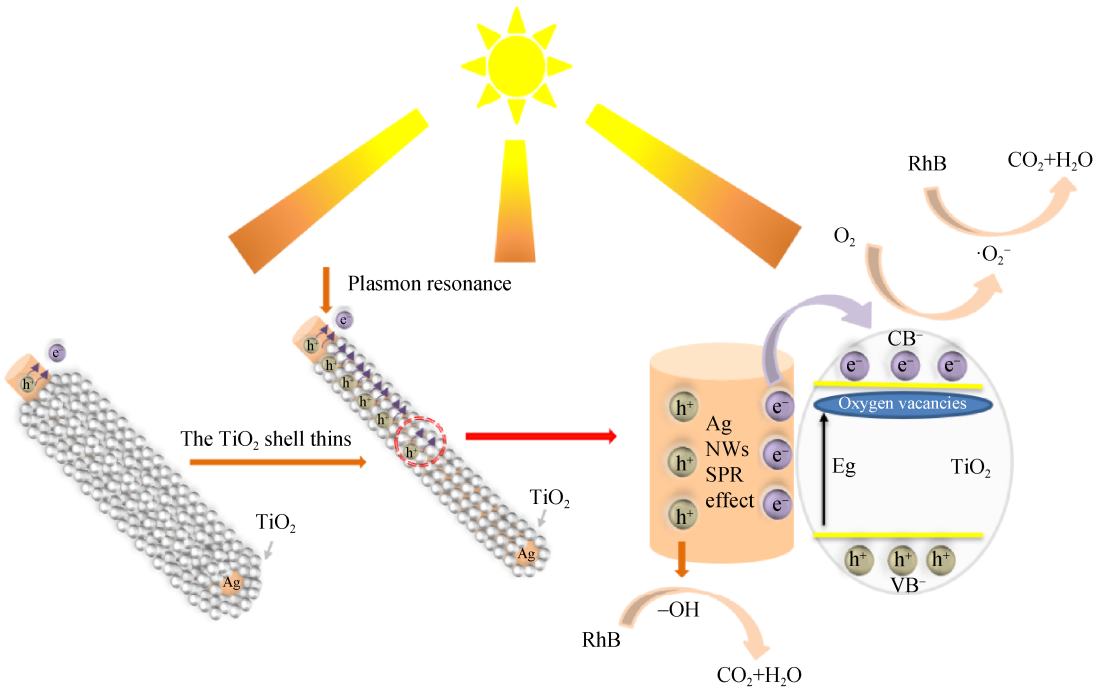


图 7　Ag NW@TiO_2 在可见光下降解罗丹明 B 的光催化机理

Fig. 7　photocatalytic mechanism of RhB by Ag NW@TiO_2 in visible light

现，当 TiO_2 壳呈单层包覆状态时，对可见光的吸收可达到最好。壳过厚会因 TiO_2 过于紧密，导致 Ag NWs 不能受到光照产生效应，同时电子无法振动到达表面，最终导致光催化效率降低。因此推测 Ag NWs 负载单层 TiO_2 的核壳材料可以作为性能最好的光催化剂在可见光下对罗丹明 B 进行降解。

3 结论

1) 采用水热法制备了均保持原有形貌和晶体结构的 Ag NWs、TiO_2 以及不同负载比例的 Ag NW@TiO_2 核壳结构光催化剂，稳定性强，放置 263 d 以上无氧化，且整体晶相结构未改变。

2) 通过对有机染料罗丹明 B 进行降解，评价了其在可见光下的光催化活性，考察了不同负载比例下 Ag NW@TiO_2 核壳结构材料对该体系光催化性能的影响。当摩尔比为 84%的 Ag NW@TiO_2 在可见光下的降解效果最佳，降解率达 82.2%。通过对光学性能的表征发现 TiO_2 对 Ag NWs 的负载能增强对光的吸收并使得 TiO_2 带隙变窄，同时 Ag NWs 的等离子体效应可以增强电子注入核壳结构的界面，使得核壳结构表面 O^{2-}的形成，Ag NWs 表面累积大量空穴形成—OH，O^{2-}和—OH 可有效降解罗丹明 B，从而提高其光催化活性。

3) 通过负载准确量的 TiO_2 可实现最好的降解效果。不同负载量能使得 Ag NW@TiO_2 核壳结构表面 TiO_2 壳层厚度不一。添加 400 μL 的 TBOT 负载下的 Ag NW@TiO_2，能形成单层 TiO_2 壳层对 Ag NWs 进行包覆，二者共同作用起到最好的光催化降解效果。因此，核壳材料中核与壳的最佳比例能使光催化性能最好。同时 400 μL 的 TBOT 负载下的核壳材料最大吸收波长为 540 nm，与罗丹明 B 最大吸收波长 544 nm 最接近，光催化效果最好。降解不同的染剂，根据其最大吸收波长调控相应的降解材料，可产生最好的降解效果。

参考文献:

[1] HAN X G, KUANG Q, JIN M S, et al. Synthesis of titania nanosheets with a high percentage of exposed (001) facets and related photocatalytic properties[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(9): 3152–3153.

[2] SUÁreZ, S, CARBALLA M, OMIL F, et al. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters?[J]. Rev Environ Sci Bio–Technol, 2008, 7: 125–138.

[3] CHEN, X, LIU L, YU P. Y, et al. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals[J]. Science, 2011, 331(6018): 746–750.

[4] NAKATA K, FUJISHIMA A. TiO_2 photocatalysis: design and applications[J]. J Photochem Photobiol C, 2012, 13(3): 169–189.

[5] KIM J, KIM J. Arsenite oxidation–enhanced photocatalytic degradation of phenolic pollutants on platinized TiO_2[J]. Environ Sci Technol, 2014, 48(22): 13384–13391.

[6] ZHANG L W, FU H B, ZHU Y F. Efficient TiO_2 photocatalysts from surface hybridization of TiO_2 particles with graphite-like carbon[J]. Adv Funct Mater, 2008, 18(15): 2180–2189.

[7] LI Y H, WALSH A, CHEN S, et al. Revised ab initio natural band offsets of all group IV, II-VI, and III-V semiconductors[J]. Appl Phys Lett, 2009, 94(21): 212109–212109–3.

[8] 马登军, 谭俊茹, 陈秀增, 等. 纳米TiO_2微胶粒的光化反应制备机理及量子尺寸效应[J]. 应用化学, 1996, 13(6): 11–14.
MA D J, TAN J R, CHEN X Z, et al. J Chin J Appl Chem (in Chinese), 1996, 13(6): 11–14.

[9] SERPONE N. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis[J]. J Photochem Photobiol A-Chem, 1997, 104(1–3): 1–12.

[10] LINSEBIGLER A L, LU G, YATES J T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results[J]. Chem Rev, 1995, 95(3): 735–758.

[11] DLOCZIK L, ILEPERUMA O, LAUERMANN I, et al. Dynamic response of dye-sensitized nanocrystalline solar cells? characterization by intensity-modulated photocurrent spectroscopy[J]. J Phys Chem B, 1997, 101(49): 10281–10289.

[12] CHEN X, BURDA C. The electronic origin of the visible-light absorption properties of C–, N– and S-doped TiO_2 nanomaterials[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(15): 5018–5019.

[13] 王艳芹, 张莉, 程虎民, 等. 掺杂过渡金属离子的TiO_2复合纳米粒子光催化剂罗丹明B的光催化降解[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(6): 958–960.
WANG Y Q, ZHANG L, CHENG H M, et al. J Chem J Chin Univ (in Chinese), 2000, 21(6): 958–960.

[14] XIONG Z, ZHANG L, ZHAO X S. One-step synthesis of metal@titania core–shell materials for visible-light photocatalysis and catalytic reduction reaction[J]. Chem Eur J, 2014, 20: 14715–14720.

[15] AWAZU K, FUJIMAKI M, ROCKSTUHL C, et al. A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(5): 1676–1680.

[16] ZHANG L, CHEN L, CHEN L, et al. A facile synthesis of flower-shaped TiO_2 /Ag microspheres and their application in photocatalysts[J]. RSC Adv, 2014, 4(97): 54463–54468.

[17] 雷奔, 孙明禄, 冉茂希, 等. Ag/AgCl–$LaCO_3OH$纳米棒可见光催化净化NO的性能增强及反应机理[J]. 中国科学, 2019, 64(14): 1485–1494.
LEI B, SUN M L, RAN M X, et al. J Chin Sci Bull (in Chinese), 2019, 64(14): 1485–1494.

[18] SURESHKUMAR M, NA H Y, AHN K H, et al. Conductive nanocomposites based on polystyrene microspheres and silver nanowires by latex blending[J]. ACS Appl Mater Interf, 2015, 7(1): 756–764.

[19] HUI Z, LIU Y G, GUO W, et al. Chemical sintering of direct-written silver nanowire flexible electrodes under room temperature[J]. Nanotechnology, 2017, 28(28): 285703.

[20] 王紫怡. 二氧化钛材料的制备、改性及光催化性能研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2017.
WANG Ziyi. Preparation, Modified and photocatalytic performance

research of TiO_2 nanomaterials (in Chinese, dissertation). Jilin: Jilin University, 2017.

[21] 高恩勤, 张莉, 杨迈之, 等. 水热法合成纳米TiO_2及其在Gratzel电池中的应用[J]. 物理化学学报, 2001, 17(2): 177–180.
GAO E Q, ZHANG L, YANG M Z, et al. J Acta Phys-chim Sin (in Chinese), 2001, 17(2): 177–180.

[22] WANG, J, ZHAO G, ZHANG Z H, et al. Investigation on degradation of azo fuchsine using visible light in the presence of heat-treated anatase TiO_2 powder[J]. Dyes Pigm, 2007, 75(2): 335–343.

[23] GUI M S, WANG P F, TANG M M, et al. Plasmon-induced photodegradation of toxic pollutants with Ag/AgI/Bi_2WO_6 under visible-light irradiation[J]. Adv Mater Res, 2013, 807-809: 1534–1542.

[24] WANG J, ZHAO G, ZHANG Z H, et al. Investigation on degradation of azo fuchsine using visible light in the presence of heat-treated anatase TiO_2 powder[J]. Dyes Pigm, 2007, 75(2): 335–343.

[25] CHIN S F, PANG S C, DOM F E I. Sol–gel synthesis of silver/titanium dioxide (Ag/TiO_2) core–shell nanowires for photocatalytic applications[J]. Mater Lett, 2011, 65(17–18): 2673–2675.

[26] ZHOU, X S, JIN B, LUO J, et al. One-pot solvothermal synthesis of 1D plasmonic TiO_2@Ag nanorods with enhanced visible–light photocatalytic performance[J]. Int J Hydrog Energy, 2019, 44(21): 10585–10592.

[27] 刘慧, 孙晓君, 孙苗钴, 等. 掺杂锐钛矿二氧化钛能带结构的第一性原理计算[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(10): 1617–1621.
LIU H, SUN X J, SUN M G, et al. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(10): 1617–1621.

[28] 申乾宏, 杨辉, 高基伟, 等. 锐钛矿型多孔TiO_2薄膜的溶解法制备及性能表征[J]. 无机化学学报, 2007, 23(7): 1159–1164.
SHEN Q H, YANG H, GAO J W, et al. J Chin J Inorg Chem (in Chinese), 2007, 23(7): 1159–1164.

[29] ZHAO J X, ZHANG B P, LI Y, et al. Optical and photocatalytic properties of TiO_2 /Ag–SiO_2 nanocomposite thin films[J]. J Alloy Compd, 2012, 535: 21–26.

[30] ZHANG X, LIU Y, LEE S T, et al. Coupling surface plasmon resonance of gold nanoparticles with slow-photon-effect of TiO_2 photonic crystals for synergistically enhanced photoelectrochemical water splitting[J]. Energy Environ. Sci, 2014, 7(4): 1409.

[31] 张宇, 王敏, 周鑫, 等. $AgVO_3$/$BiVO_4$复合光催化剂的制备及可见光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(1): 1–7.
ZHANG Y, WANG M, ZHOU X, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(1): 1–7.