

SiO₂ 改性 Ag₁₀Si₄O₁₃/氧化石墨烯光催化降解亚甲基蓝的稳定性及机理

李翠霞, 袁 博, 张 鑫, 王安航, 张幽幽, 金海泽, 杨志忠

(兰州理工大学材料科学与工程学院, 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050)

摘 要: Ag₁₀Si₄O₁₃ 因具备适配可见光响应的能带结构和促进光生载流子分离的内建电场而成为备受关注的新型光催化剂之一。但光催化使役过程中, Ag₁₀Si₄O₁₃ 中 Ag⁺ 易被光电子还原而累积 Ag 单质, 影响光催化体系循环稳定性。氧化石墨烯(GO)能有效转移光生电子, 而无定形 SiO₂ 可抑制离子扩散浸出, 有望减缓 Ag₁₀Si₄O₁₃ 的光还原。本工作基于溶胶-凝胶体系制备不同无定形 SiO₂ 添加量的 x% SiO₂/Ag₁₀Si₄O₁₃/GO (SAG) 复合材料, 探究无定形 SiO₂ 添加量对晶体结构、形貌及光电化学性能的影响机制; 继而以亚甲基蓝(MB)为目标物研究无定形 SiO₂ 添加量对暗光吸附性能、可见光下光催化活性和循环降解稳定性的影响。结果表明: 无定形 SiO₂ 的引入可大幅提升 Ag₁₀Si₄O₁₃/GO 基底的抗光还原能力, 拓宽光响应范围、提升对 MB 的吸附性能; 但无定形 SiO₂ 会一定程度抑制光生载流子的迁移, 加速光生电子-空穴对的复合, 因此复合体系光催化降解效率随引入量 SiO₂ 增加呈现先增后降趋势, 其中 1%(质量分数) SiO₂/Ag₁₀Si₄O₁₃/GO (样品 SAG-1) 可见光条件下 40 min 降解率可达 99% 并展现了良好的循环稳定性, 5 次循环之后材料晶体结构趋于稳定, 降解率仍能达到 97%。

关键词: 硅酸银; 二氧化硅; 氧化石墨烯; 稳定性; 光催化

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)04-0839-10

网络出版时间: 2025-02-18



环境污染和能源短缺是当今世界各国共同面临的两大全球性危机, 太阳能驱动的半导体光催化废水净化技术因能实现清洁生产、推动可持续发展, 而展现出巨大的应用潜力^[1-5]。光催化技术的广泛应用和产业化进程, 依赖于开发出具有高太阳能利用率、长光生载流子寿命、强氧化还原能力、高催化活性和优异稳定性的光催化剂。因此, 持续研发和优化光催化剂材料, 是实现太阳能光催化技术在环境治理领域广泛应用的重要途径。

硅酸银(Ag_xSi_yO_z)系半导体光催化材料因具备适配可见光响应的能带结构和促进光生载流子分离的内建电场而成为备受关注的一类新型光催化材料。由于硅酸银结构内部[SiO₄]在 Ag⁺ 作用下扭曲变形导致极化而产生的内建电场可以有效的促进光生电子-空穴对的分离, 可在几乎整个可见光区域内产生光响应^[6-8]。其中, Ag₁₀Si₄O₁₃ 的结构中因含有大量[SiO₄], 可形成较强内建电场, 有效质量更小的光生电子, 而成为极具潜力的可见光响应光催化剂之一^[9-11]。但是, 纳米 Ag₁₀Si₄O₁₃

光催化剂和其他 Ag 系光催化材料一样, 光催化使役过程中仍存在光还原腐蚀而导致循环稳定性的问题。

有效转移光生电子或抑制 Ag⁺ 浸出扩散可有效克服上述难题。石墨烯因其比表面积大、导电性好等特性而被广泛用于负载纳米半导体颗粒, 并通过高效转移光生电子提升光生载流子分离效率^[12-16]。本工作采用溶胶-凝胶法制备氧化石墨烯(GO)负载的 Ag₁₀Si₄O₁₃/GO 复合光催化剂^[17], GO 表面的—OH、—COOH 等含氧官能团可对 Ag₁₀Si₄O₁₃ 前驱体定向吸附, 从而实现 Ag₁₀Si₄O₁₃ 纳米颗粒在 GO 表面的均匀负载。不仅纳米光催化剂的分散性得到明显改善, 而且复合光催化剂 Ag₁₀Si₄O₁₃/GO 的吸附性能和光催化性能均显著提高, 但其在光催化过程中仍会因光还原而影响复合体系的组分稳定性, 无法确保长时使役, 进而影响光催化剂的循环性能。因此, 在此基础上通过进一步改性, 在保留优异光催化活性的前提下抑制其光催化过程中的光还原尤显必要。

收稿日期: 2024-08-30。 修订日期: 2024-09-20。

基金项目: 国家自然科学基金(52362011); 甘肃省科技重大专项资助项目(22ZD6GA008)。

第一作者: 李翠霞(1972—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2024-08-30. Revised date: 2024-09-20.

First author: LI Cuixia (1972—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: licx2007@lut.edu.cn

无定形 SiO_2 因无毒、化学和热稳定性好、价格低廉而被广泛用于不稳定纳米光催化材料的保护^[18–22], 其可在纳米材料表面形成一层性质稳定的保护层, 能够抑制其内部物质的晶体结构发生改变, 同时也可以防止外部环境对其的侵蚀。Gabelica 等^[23]制备三元核-壳 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 纳米复合材料后证实 SiO_2 的保护不仅可阻止铁离子的浸出, 还可在空间上隔离 Fe_3O_4 与 TiO_2 , 阻止 TiO_2 在光照条件下对 Fe_3O_4 的腐蚀。Hui 等^[24]制备了活化位点和吸附位点分离的 $\text{FeS}_2/\text{MoS}_2@/\text{SiO}_2$ 纳米反应器, 其中 $\text{FeS}_2/\text{MoS}_2$ 可受光激发产生 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$, SiO_2 则大量吸附污染物, 分离的催化活性位点和吸附位点使得其降解四环素(TC)的效率是 $\text{FeS}_2/\text{MoS}_2$ 的 3.1 倍。同时 SiO_2 还可有效阻止金属元素的浸出, 增强光催化剂对阴离子和大有有机分子的抗干扰性, 提高应用的稳定性。因此, 在 $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}/\text{GO}$ 体系中引入无定形 SiO_2 对 $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ 进行保护有望能提高其在光催化过程中的化学组成稳定性。

基于上述基础, 本工作在 $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ 溶胶-凝胶体系中引入 GO 和过量硅溶胶一锅法制备系列 $\text{SiO}_2/\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}/\text{GO}$ 复合光催化剂。研究 SiO_2 的引入量对材料的晶体结构、形貌、吸附性能、光催化活性等的影响规律及机制。在可见光条件下以亚甲基蓝(MB)为目标污染物, 通过光降解实验和循环回收实验评价复合光催化材料的降解性能及在光催化过程中的化学组成的稳定性和光催化性能的循环稳定性。

1 实验

1.1 原料

硝酸银、正硅酸乙酯, 购自天津市北辰方正试剂厂; 柠檬酸, 购自莱阳化工实验厂; 无水乙醇, 购自天津富宇精细化工有限公司; 以上化学试剂均为分析纯。GO 溶胶为本实验室采用改进的 Hummers 自制, 用水均为实验室自制蒸馏水。

1.2 样品制备

正硅酸乙酯的预水解: 将 0.47 g 柠檬酸加入 26 mL 无水乙醇中磁力搅拌至完全溶解, 然后向溶液中滴加 5 mL 正硅酸乙酯和 1.65 mL 蒸馏水, 继续搅拌 1 h 后密封陈化一周得到硅溶胶。

$\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}/\text{GO}$ 的制备: 量取 2.1 mL 硅溶胶和质量分数 1% $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ 的自制 GO 溶胶^[25]加入到 10 mL 蒸馏水中超声分散均匀后, 磁力搅拌条

件下, 向上述混合溶液中滴加 1.6 mL 0.38 g/mL AgNO_3 溶液, 持续搅拌 1 h, 陈化 24 h, 得到前驱体溶胶。前驱体溶胶经干燥、研磨后 400 °C 热处理 5 h 制得砖红色的 $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}/\text{GO}$ 粉体, 记为样品 AG。

$\text{SiO}_2/\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}/\text{GO}$ 的制备: 向陈化前的 AG 前驱体溶胶中分别再加入占 $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ 质量分数为 $x\%$ ($x=1, 2, 3, 4$) 的硅溶胶, 持续搅拌 1 h, 陈化 24 h, 得到 $x\%$ $\text{SiO}_2/\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}/\text{GO}$ 前驱体溶胶。后序步骤同样品 AG, 得到 $x\%$ $\text{SiO}_2/\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}/\text{GO}$ 粉体, 分别记为样品 SAG-1, 样品 SAG-2, 样品 SAG-3 和样品 SAG-4。

1.3 样品表征

利用 X 射线衍射仪(XRD, D8/axs 型, 德国 Bruker 公司)对材料的晶体结构进行表征; 使用透射电子显微镜(TEM, JSM-6701F 型, 日本电子光学公司)观察材料的微观形貌; 利用 X 射线光电子能谱仪(XPS, PHI5702 型, 美国物理电子公司)分析化学状态; 光响应特性通过紫外可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS, U-3900H 型, 日本日立高新技术公司)进行测定; 利用荧光分光光度计(F97 型, 上海棱光技术有限公司)测定材料的荧光发射光谱; 利用电化学工作站(CHI660D 型, 上海辰华仪器有限公司)对阻抗、瞬态光电流和 Mott-Schottky 曲线进行测定; 利用紫外可见分光光度计(752PC 型, 上海光谱仪器有限公司)测定污染物的含量。

1.4 吸附和光催化性能测试

称取样品 0.1 g, 置于 100 mL 质量浓度为 20 mg/L MB 溶液中避光搅拌。每 10 min 取样 3 mL, 离心后取上清液使用紫外分光光度计测定 MB 的质量浓度。通过 t 时刻吸附后溶液浓度 c_t 与 MB 初始质量浓度 c_0 的比值(c_t/c_0)来评价其吸附性能。

暗吸附平衡后以 300 W 氙灯作光源, 加滤光片($\lambda > 420$ nm)模拟可见光, 光源至液面的距离固定为 15 cm, 每 5 min 取样 3 mL, 离心后取上清液使用紫外分光光度计测定 MB 的浓度。通过 t 时刻降解后溶液浓度与 MB 初始浓度 c_0 的比值(c_t/c_0)来评价其光催化性能。

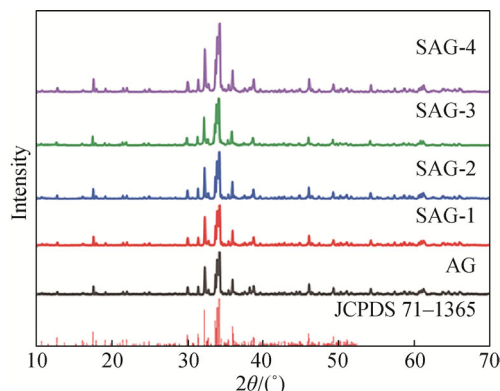
1.5 循环稳定性测试

按照上述步骤, 对样品 AG 和样品 SAG-1 进行 5 次循环实验, 通过对比循环过程中的降解率来评价材料光催化性能的稳定性。样品晶体结构的稳定性将由每次循环后的 XRD 谱来评价。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为不同样品的 XRD 谱。由图 1 可见, 5 组样品均在 $2\theta = 32.17^\circ, 33.59^\circ, 33.83^\circ, 33.98^\circ, 34.14^\circ$ 和 35.88° 附近出现了特征衍射峰, 分别与三斜晶相 $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ (JCPDS 71-1365) 的 $(\bar{4} 10)$, (220) , $(\bar{2} 31)$, $(\bar{1} 03)$, $(1 \bar{3} 2)$, $(3 \bar{1} 2)$ 晶面特征衍射峰对应, 可见引入 SiO_2 后并不影响材料中 $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ 的晶体结构。但是, 在所有的样品均未观察到出现 SiO_2 的衍射峰, 这归因于 SiO_2 含量较少且以无定形形式存在。



AG is $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}/\text{GO}$. SAG is $x\% \text{SiO}_2/\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}/\text{GO}$.

图 1 不同样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of different samples

2.2 TEM 分析

图 2a 为 GO 的 TEM 照片。由图 2a 可见, 制备的 GO 呈薄纱状, 存在大量的褶皱, 这有利于降低 GO 的表面势能, 提高了 GO 在水溶液中的稳定性。图 2b 为样品 SAG-1 的 TEM 照片, 可以看到 GO 的表面均匀分布着粒径在 5~8 nm 的球形纳米颗粒。图 2c 为高分辨率 TEM 照片, 经计算晶格条纹间距为 0.218 4 nm, 对应于 $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ 的 (320) 晶面。图 2d 为经过 Fourier 变换的电子衍射图, 图中衍射环对应 $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ 的 (020) 晶面, 衍射斑点呈六边形排列, 对应材料中的 GO 的 (100) 晶面。光晕表明复合材料表面存在非晶, 说明存在无定形的 SiO_2 。图 2e 反映了 Ag, Si, O, C 的元素分布情况, 可见各元素分布均匀。以上分析表明, 无定形 SiO_2 分布在 $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ 表面及纳米颗粒间裸露的石墨烯上。

由此推断样品 SAG 的反应机理如图 3 所示。第 1 步, 正硅酸乙酯水解后会形成羟基并与柠檬酸发生单齿配位的络合反应, 然后在不断水解和络合的过程中趋向于形成长链。第 2 步, 柠檬酸剩余的一

部分羧基、羟基分别与 GO 表面的羟基、羧基形成锚定结合, 将其固定在 GO 上, 另一部分电离带负电羧基、羟基的则与 Ag^+ 相结合。整个过程中通过长链结合实现了 $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ 在 GO 上的均匀生长, 有效的控制了粒径和提高了颗粒分散性, 过量的硅溶胶经过 400°C 热处理后形成无定形 SiO_2 保护层。

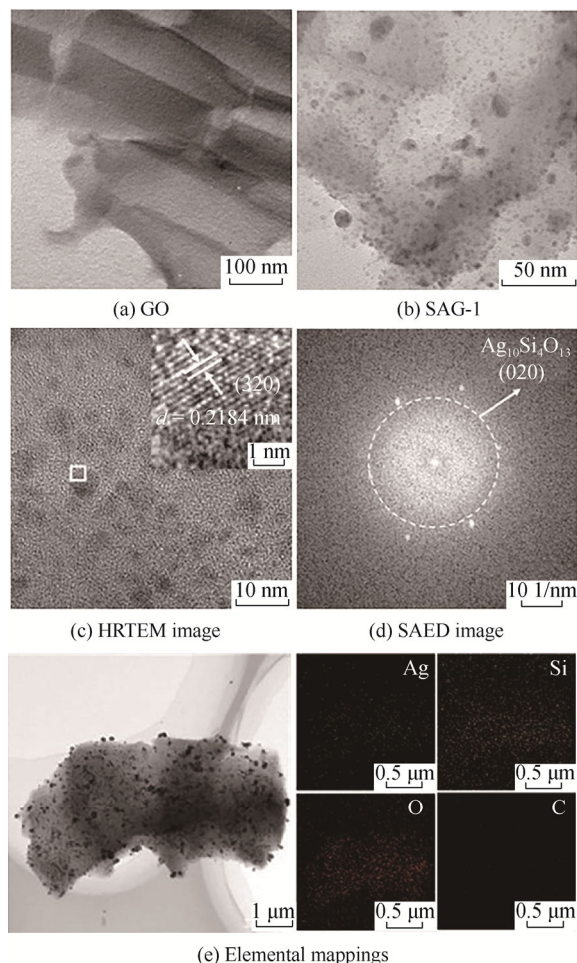


图 2 GO 和样品 SAG-1 的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of GO and SAG-1 samples

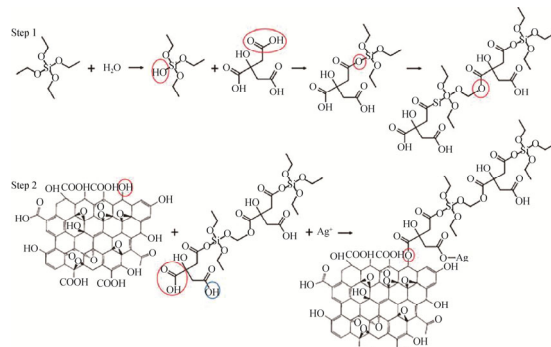


图 3 制备样品 SAG 的反应机理示意图

Fig. 3 Schematic of the reaction mechanism for the preparation of SAG sample

2.3 XPS 分析

通过 XPS 分析了样品的化学组成和各元素价态, 结果如图 4 所示。由图 4 a 可见, 样品中均出现了 Ag 3d、Si 2p、O 1s 和 C 1s 的特征峰, 表明含有 Ag、Si、O 和 C 4 种元素。由图 4b 和图 4c 可见, 样品 SAG-1 中的各轨道结合能相较于样品 AG 均有所增加, 图 4b 中 368.0 eV 和 368.2 eV 处的 2 个峰分别对应于复合前后样品中 Ag 3d_{5/2} 的结合能, 而 374.0 eV 和 374.2 eV 两处的峰对应于 Ag 3d_{3/2} 的结合能。图 4c 中 529.9 eV 和 530.2 eV

处的峰归属为 Ag—O 键, 532.3 eV 和 532.6 eV 处的峰归属为 Si—O 键。经计算得出样品 AG 中对应于 Si—O 键的峰面积与 Ag—O 键峰面积的比值为 2.95, 样品 SAG-1 中相应峰面积的比值为 4.20, 发生明显的增大。这说明样品 SAG-1 中的 Si—O 键占比明显增多^[26–27], 归因于样品 SAG-1 中的无定形 SiO₂ 含有的 Si—O 键。图 4d 中在 284.8 eV 处的峰表示 C—C 键, 286.3 eV 和 288.6 eV 处出现的两峰, 分别对应于 GO 中的 C—OH 和 O—C=O 基团^[25]。

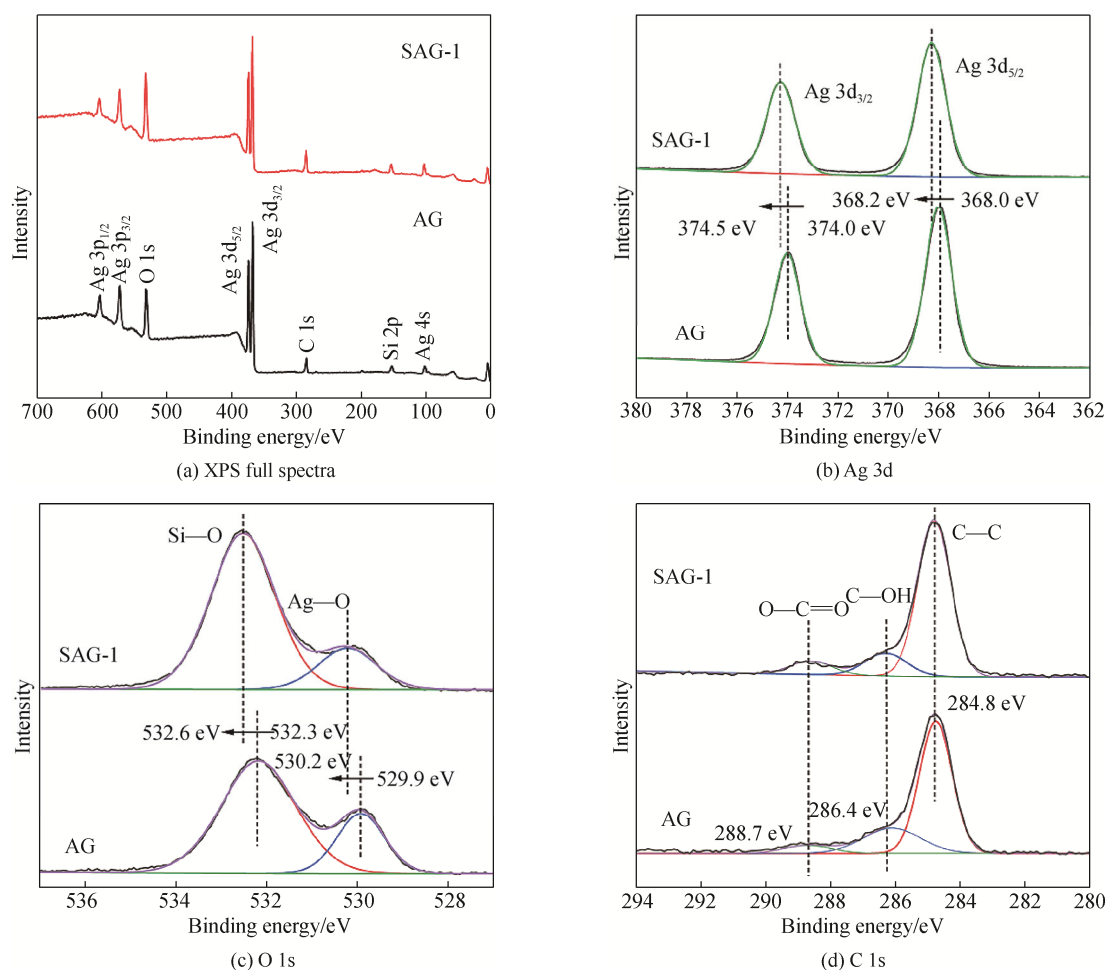


图 4 样品 AG 和样品 SAG-1 的 XPS 谱
Fig. 4 XPS spectra of AG and SAG-1 samples

2.4 UV-Vis DRS 分析

图 5a 为样品 AG 和样品 SAG-1 的紫外-可见漫反射光谱。由图 5a 可见, 样品 AG 的吸收带边在 605 nm, 复合 SiO₂ 后样品 SAG-1 的吸收带边扩展到 660 nm, 可能是因为在材料制备的过程中形成的缺陷引起的^[28], 这与 Yan 等^[29]制备的 BiOCl 只能响应紫外光, 但当形成 BiOCl@mSiO₂ 复合材料以后, 其吸收带边拓展到可见光范围的实验结果

相似。计算了二者的禁带宽度如图 5b 所示, 样品 AG 和样品 SAG-1 的禁带宽度分别为 1.92 eV 和 1.98 eV, 没有很大差别。说明 SiO₂ 保护层并未引起带隙的明显变化。

2.5 光电性能

图 6a 为样品的电化学阻抗谱。由图 6a 可见, 未复合 SiO₂ 的样品阻抗最小, 随着 SiO₂ 的复合量逐渐提升, 阻抗呈增大趋势。图 6b 为瞬态光电流响

应图, 其结果与电化学阻抗谱(EIS)相对应, 可以看到随着 SiO_2 的复合量逐渐提升, 瞬态光电流呈减小趋势。说明 SiO_2 的加入阻碍了光生载流子的迁移。图 6c 为样品的 Mott-Schottky 曲线, 可以看出二者平带电势分别为 0.37 eV 和 0.43 eV。结合图 5b 得出的禁带宽度计算可得其价带电势分别为 2.35 eV

和 2.35 eV。说明 SiO_2 的引入对材料能带结构的影响不大。

图 6d 为复合材料的荧光发射光谱。随着无定形 SiO_2 含量的增加, 样品的荧光强度也逐渐提高, 说明样品光生载流子的复合率随着 SiO_2 复合量的增加而提高, 这之前的分析相对应。

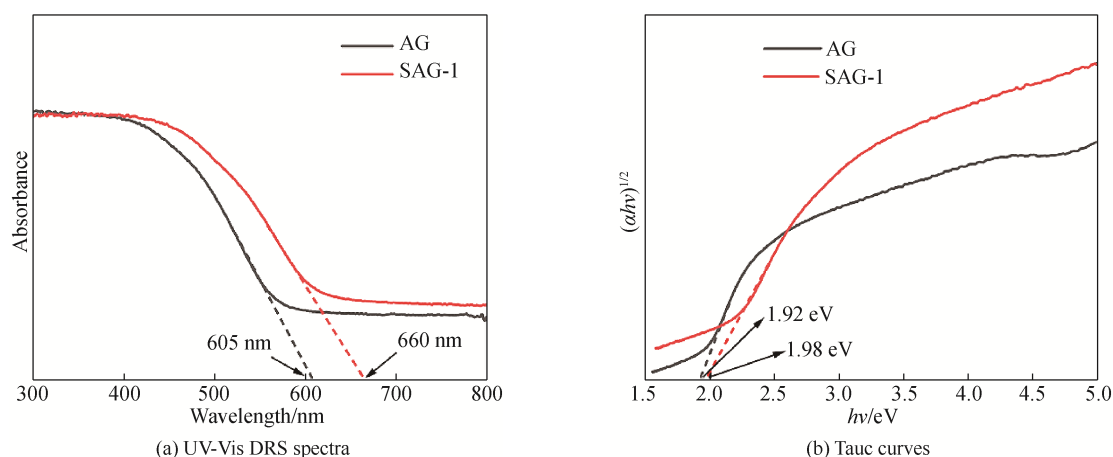


图 5 样品 AG 和样品 SAG-1 的 UV-Vis DRS 光谱和 Tauc 曲线
Fig. 5 UV-Vis DRS spectra and Tauc curves of AG and SAG-1 samples

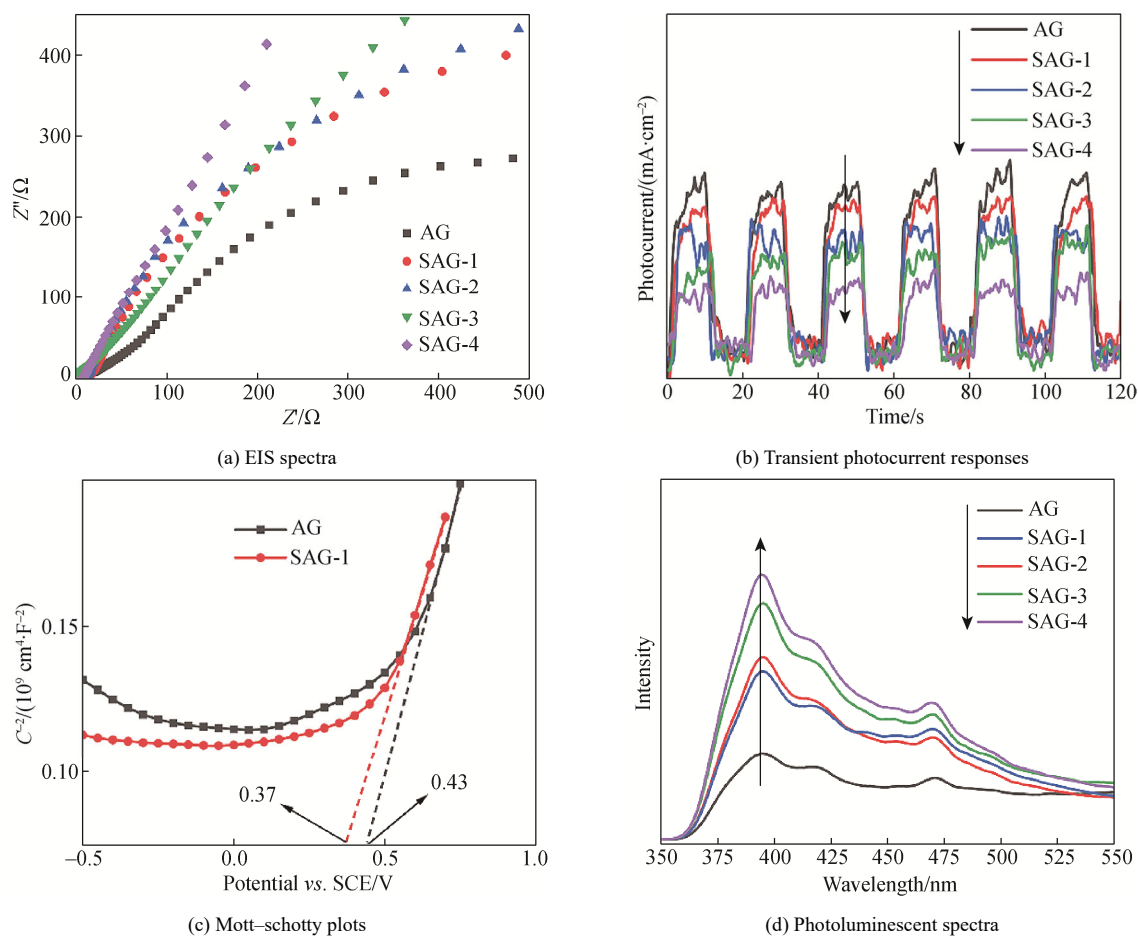


图 6 不同样品的光电性能
Fig. 6 Photoelectric performance of different samples

2.6 吸附性能分析

图 7a 为样品的吸附能力测试。样品 AG 的吸附能力最差, 60 min 对 MB 的吸附率为 14.5%。加入 1% SiO_2 之后样品的吸附率提升至 21%, 与样品 AG 相比提升了 50%, 随着 SiO_2 引入量的增大, 样品的吸附率也随之提升, 但提升幅度变化不大, 样品 SAG-4 提升至 23%。

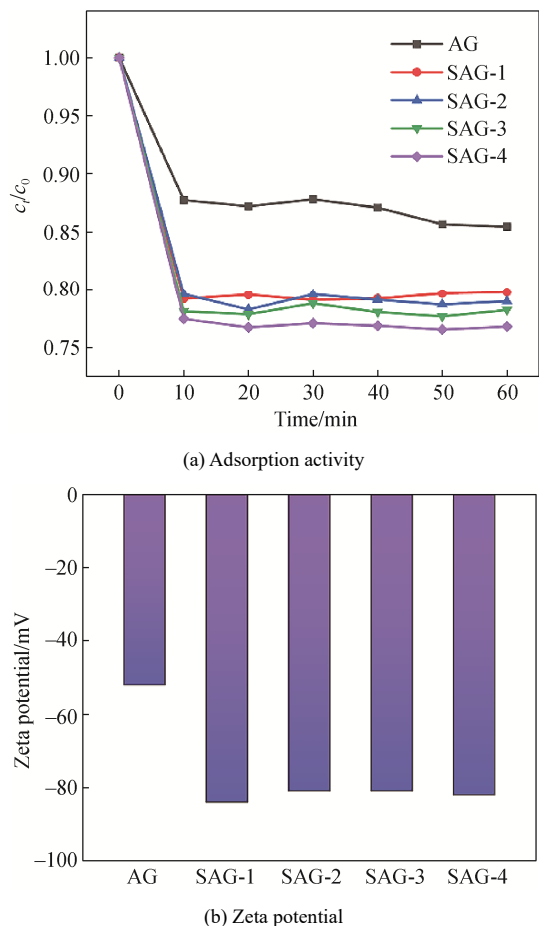


图 7 不同样品的吸附性能和 Zeta 电位

Fig. 7 Adsorption activity and Zeta potential of different samples

为了进一步探索吸附率提升的原因, 对样品进行了 Zeta 电位测试, 结果如图 7b 所示。所有样品的表面均带负电, 其中样品 AG 的 Zeta 电位最高为 -51 mV , 其他复合材料的 Zeta 电位均在 -80 mV 左右, 复合 SiO_2 后电位明显下降, 这与 SiO_2 表面官能团水解后显电负性的结论相一致^[30–32]。因溶液中 MB 以 MB^+ 离子形式存在, 故材料表面的负电位有利于 MB 的吸附, 这与吸附性能的提高相对应。

2.7 光催化性能及其反应动力学分析

图 8a 为不同样品在可见光下对 MB 的降解性能。样品 AG 表现出最佳的光催化性能, 30 min 即可降解 99% 的 MB, 引入 SiO_2 后降解率呈下降趋势。

样品 SAG-1 40 min 降解率也达到 99%, 但达到降解平衡的时间延后了 10 min。样品 SAG-4 的变化最明显, 降解率由先前的 99% 下降至 83%。由图 8b 可见, 各样品的催化降解过程均符合一级动力学且速率随 SiO_2 的增加而下降, k 值由最初的 0.147 min^{-1} 下降至 0.029 min^{-1} 。由前文可知, 无定形 SiO_2 的引入会增强材料的吸附性能, 有利于提高光催化效率。但是, SiO_2 也会阻碍光生载流子的迁移, 加速光生电子-空穴对的复合。再者, 随着 SiO_2 含量的增加, 光催化剂的有效成分 ($\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$) 减少, 光催化效率也随之降低。以上各因素综合作用使复合材料的光催化性能随 SiO_2 复合量的增加而下降, 样品 SAG-1 的性能与样品 AG 相近, 故选其做循环稳定性实验并与样品 AG 进行对比分析。

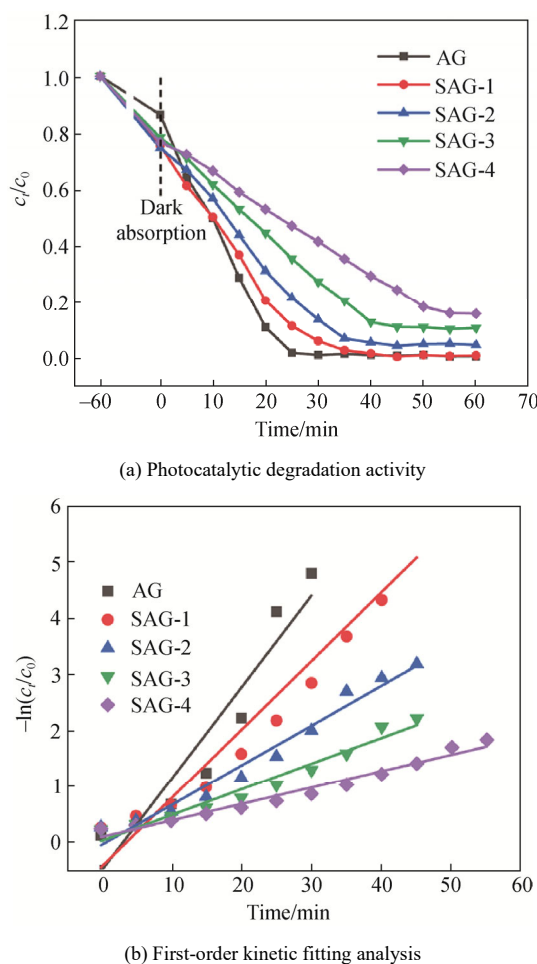


图 8 不同样品的降解性能和一阶动力学拟合分析

Fig. 8 Photocatalytic degradation activity and first-order kinetic fitting analysis for different samples

2.8 循环稳定性分析

本工作旨在通过构建 SiO_2 保护层来提高材料的循环稳定性以解决 Ag 系材料的实际应用的瓶颈

问题。图 9 为样品 AG 和样品 SAG-1 循环 5 次的降解性能和 XRD 谱。对比图 9a 和图 9b 可知, 样品 AG 在 5 次循环之后光催化性能下降明显, 从 99% 下降到 90% 左右; 而样品 SAG-1 的光催化性能经过循环之后变化不明显, 5 次循环之后仍可达到 97%。同时发现样品 AG 第 2 次反应和样品

SAG-1 第 2~第 5 次反应的速率略有上升, 是由于 $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ 在反应的过程中结构中的 Ag^+ 被还原为 Ag^0 , 少量的 Ag^0 与材料本身形成 Schottky 结, 提高了反应速率。但是当反应次数增多, Ag^+ 被大量还原使 $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ 的结构被严重破坏进而使材料的催化性能下降。

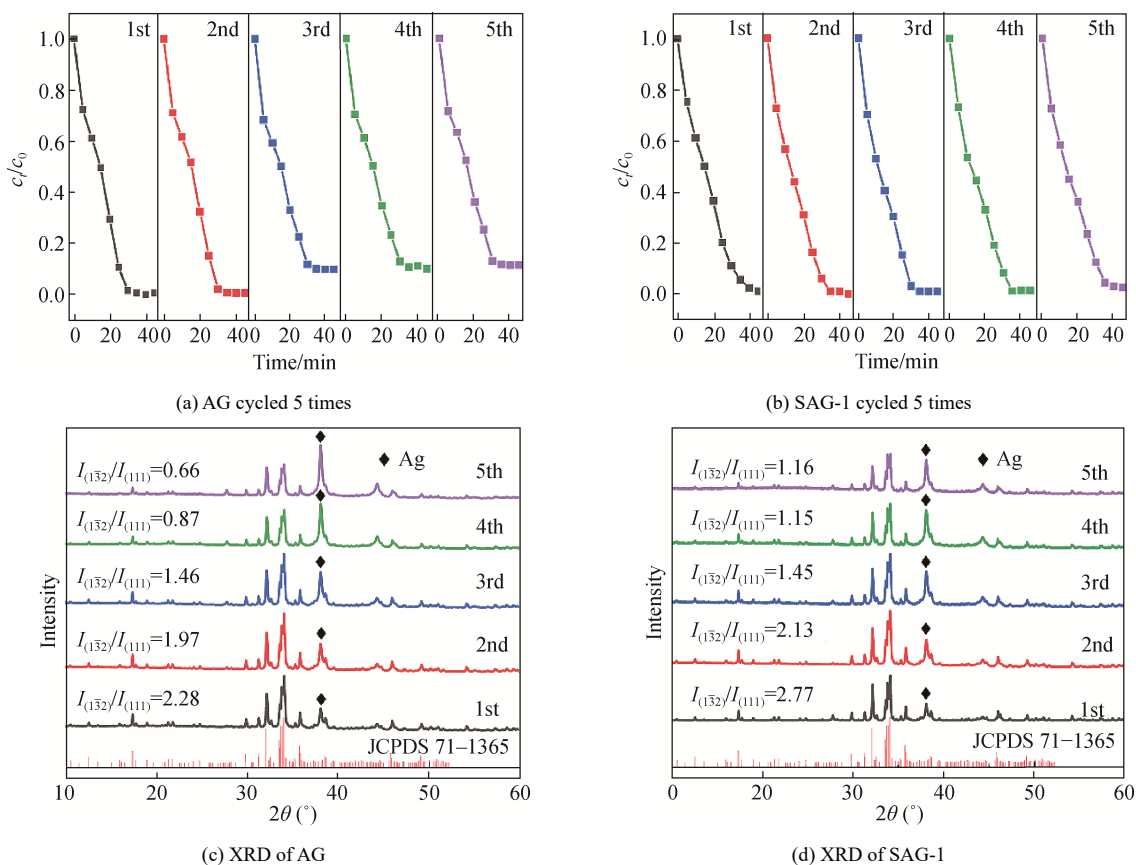


图 9 样品 AG 和样品 SAG-1 循环 5 次的降解性能和 XRD 谱
Fig. 9 Degradation performance and XRD patterns of AG and SAG-1 samples cycled 5 times

图 9c 和图 9d 为二者 5 次循环中材料结构的变化, 可以看到循环之后都出现 Ag^0 的特征峰。以 $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ 在 34.14° 处对应 $(1\bar{3}2)$ 晶面的衍射峰与 Ag^0 在 38.11° 处对应 (111) 晶面的衍射峰强度之比 $[I_{(1\bar{3}2)}/I_{(111)}]$ 表征 Ag^+ 被还原成 Ag^0 的程度, 比值越小说明 Ag^+ 被还原成 Ag^0 的量越多。可以看到在 AG 中 $I_{(1\bar{3}2)}/I_{(111)}$ 的比值随循环次数的增加不断减小, 5 次循环之后降至 0.66, 比值已经远小于 1。而样品 SAG-1 的 $I_{(1\bar{3}2)}/I_{(111)}$ 比值在第 4 次循环后就趋于稳定, 第 4 次和第 5 次循环后的 $I_{(1\bar{3}2)}/I_{(111)}$ 的基本相同, 说明样品中的 Ag^+ 不再被还原成 Ag^0 。这表明少量 SiO_2 的引入就可以减缓 $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ 在光催化降解过程中 Ag^+ 被还原的速率, 还使其在多次循环之后趋于稳定, 极大提高了材料组成和晶体结

构的稳定性。

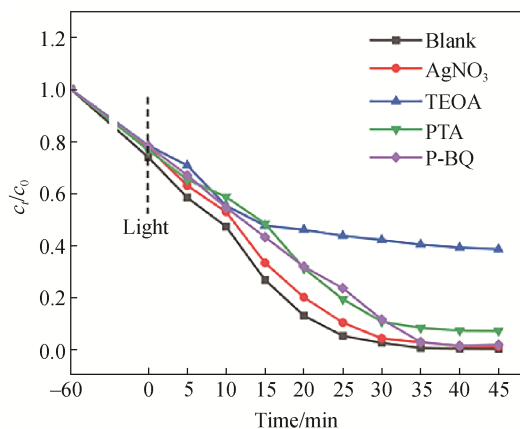
2.9 光催化机理分析

通过样品 SAG-1 自由基捕获实验进一步确定光催化过程中的活性物种。2 mmol 硝酸银、三乙醇胺 (TEOA)、对苯醌 (P-BQ) 和对苯二甲酸 (PTA) 分别用来捕获反应体系中的电子 (e^-)、空穴 (h^+)、超氧基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 和羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 其结果如图 10a 所示。可以看到当加入 TEOA 捕获 h^+ 后, 样品的光催化性能大幅度降低, 45 min 降解率下降了 38.4%, 捕获 $\cdot\text{OH}$ 后降解率下降了 5.1%, 加入其他捕获剂则影响不大。说明 h^+ 是整个催化过程中的主要活性物种, $\cdot\text{OH}$ 在其中也发挥了一定的辅助作用。

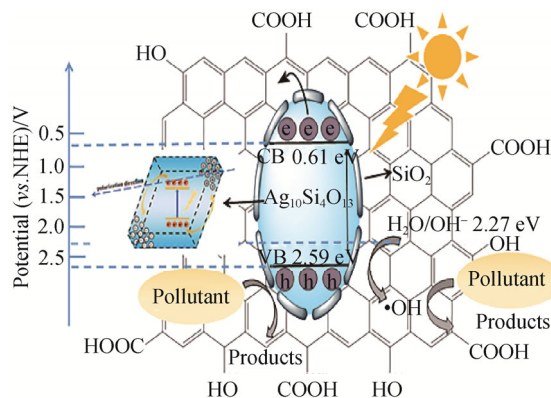
结合上述分析提出复合光催化剂可能的反应机理如图 10b 所示。 SiO_2 引入后增加了材料表面的负电性, 提供更多的吸附位点, 使得复合材料

更容易吸附阳离子染料，并且无定形 SiO_2 在纳米 $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ 颗粒表面形成保护层，阻碍 Ag^+ 的进一步电离抑制 Ag^0 的产生，从而提升 $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ 光催化剂的抗光还原能力和循环稳定性。受可见光激发，

$\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ 价带上产生的电子在在内建电场的辅助下跃迁至导带，电子转移到 GO 上，空穴既可以与 H_2O 和 OH^- 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 进而降解污染物，也可直接与污染物反应将其氧化降解。



(a) Capture experiment



(b) Schematic diagram

NHE is normal hydrogen electrode.

图 10 样品 SAG-1 的自由基捕获实验和复合材料的光催化反应机理示意图

Fig. 10 Capture experiment of SAG-1 samples, schematic diagram of the photocatalytic reaction mechanism of the composite

3 结论

1) 采用溶胶-凝胶法，通过外加 GO 和过量硅溶胶一锅法合成了不同 SiO_2 复合量的 $\text{SiO}_2/\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}/\text{GO}$ 三元复合材料。以络合剂柠檬酸为“桥梁”使得 $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ 纳米颗粒得以均匀生长在 GO 上，多余的硅溶胶在此过程中附着在前驱体表面和 GO 上，经热处理后形成无定形的 SiO_2 保护层。

2) 引入无定形 SiO_2 保护层不影响 $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ 的晶体结构，可拓宽复合光催化剂的可见光响应范围并大幅提高对阳离子型染料的吸附性能；但是， SiO_2 会降低光生载流子的迁移速率，加速光生电子-空穴对的复合限制材料的光催化性能。

3) 适量无定形 SiO_2 保护层在保持原光催化活性的同时可大幅提升 $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ 光催化剂的抗光还原能力和循环稳定性。样品 SAG-1 在 5 次循环后降解率仍达到 97%，晶体结构保持稳定 [$I_{(132)}/I_{(111)}=1.16$]。本工作为解决 Ag 系高效光催化剂在光催化过程中材料易被光腐蚀的问题提供了重要参考。

参考文献:

[1] WANG G J, LV S S, SHEN Y H, et al. Advancements in heterojunction, cocatalyst, defect and morphology engineering of

semiconductor oxide photocatalysts[J]. J Materiomics, 2024, 10(2): 315–338.

[2] ZHANG Y, LIU J, KANG Y S, et al. Silver based photocatalysts in emerging applications[J]. Nanoscale, 2022, 14(33): 11909–11922.

[3] XUE W J, HUANG D L, WEN X J, et al. Silver-based semiconductor Z-scheme photocatalytic systems for environmental purification[J]. J Hazard Mater, 2020, 390: 122128.

[4] ZHENG W S, ZHU Z J, SHA R, et al. Layered oxyiodide CdBiO_2I : An efficient visible light responsive and scalable photocatalyst[J]. J Materiomics, 2024: 100928.

[5] CAI H, CHEN F, HU C, et al. Oxygen vacancies mediated ultrathin $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ nanosheets for efficient piezocatalytic peroxide hydrogen generation in pure water[J]. Chin J Catal, 2024, 57: 123–132.

[6] ZHU X L, WANG P, HUANG B B, et al. Synthesis of novel visible light response $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ photocatalyst[J]. Appl Catal B Environ, 2016, 199: 315–322.

[7] LOU Z Z, HUANG B B, WANG Z Y, et al. $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$: A silicate photocatalyst for the visible region[J]. Chem Mater, 2014, 26(13): 3873–3875.

[8] AL-KEISY A, REN L, CUI D D, et al. A ferroelectric photocatalyst $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ with visible-light photooxidation properties[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(28): 10992–10999.

[9] LI C X, SUN H Z, JIN H Z, et al. Performance of ferroelectric visible light type II $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ heterojunction photocatalyst[J]. Catal Today, 2022, 400–401: 146–158.

[10] LI C X, KONG W H, JIN H Z, et al. Construction of 3D sponge-like hierarchical pore $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ microblock photocatalyst with enhanced photocatalytic activities[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2022, 633: 127829.

[11] LI C X, ZHANG Y Y, JIN H Z, et al. Fabrication and visible-light photocatalytic properties of nano- $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ [J]. Ceram Int, 2021,

- 47(22): 32460–32465.
- [12] FAN G D, CHEN C G, CHEN X L, et al. Enhancing the antifouling and rejection properties of PVDF membrane by Ag₃PO₄-GO modification[J]. *Sci Total Environ*, 2021, 801: 149611.
- [13] SEYED DORRAJI M S, RASOULIFARD M H, AGHAMORADI Z, et al. The role of carbon-based nanosheets in enhancement of photocatalytic activity of Ag₁₀Si₄O₁₃[J]. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2020, 394: 112486.
- [14] 李铁, 李玥, 王颖异, 等. 石墨烯-铁酸铋纳米晶复合材料的制备及其催化性能研究[J]. *无机材料学报*, 2021, 36(7): 725–732.
LI Tie, LI Yue, WANG Yingyi, et al. *J Inorg Mater*, 2021, 36(7): 725–732.
- [15] SIRANJEEVI R, VASUMATHI V, SUGANYA S, et al. Evaluation of biosynthesized GO@CeO₂ nanocomposites as a catalyst for UV-assisted degradation of organic dyes and phytotoxicity studies[J]. *Surf Interfaces*, 2024, 44: 103748.
- [16] WANG C, LIANG B Y, TIAN Z, et al. Simultaneous preparation of ZnO/rGO composites through Zn(OH)₂ decomposition and graphite oxide reduction and their photocatalytic properties[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2024, 31(3): 4881–4896.
- [17] 李翠霞, 王慧康, 康伟超, 等. 一种 rGO/硅酸银复合材料及其制备方法与应用[P]. CN109794238B. 2020–04–07.
- [18] KUCIO K, CHARMAS B, PASIECZNA-PATKOWSKA S, et al. Mechanochemical synthesis of nanophotocatalysts SiO₂/TiO₂/Fe₂O₃: Their structural, thermal and photocatalytic properties[J]. *Appl Nanosci*, 2020, 10(12): 4733–4746.
- [19] TANG S Y, RAN J Y, GUO J J, et al. Preparation of highly stable and effective N-doped TiO₂@SiO₂ aerogel catalyst for degradation of organic pollutants by visible light catalysis[J]. *J Chem*, 2019, 2019(1): 8587949.
- [20] LI Y X, LUAN P Q, ZHOU L Y, et al. Purification and immobilization of His-tagged organophosphohydrolase on yolk-shell Co/C@SiO₂@Ni/C nanoparticles for cascade degradation and detection of organophosphates[J]. *Biochem Eng J*, 2021, 167: 107895.
- [21] JIANG Q, HUANG J, MA B G, et al. Recyclable, hierarchical hollow photocatalyst TiO₂@SiO₂ composite microsphere realized by raspberry-like SiO₂[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2020, 602: 125112.
- [22] KAUR A, KAUR M, VYAS P. Precise tuning of SiO₂ thickness in SiO₂@Sr_{0.4}Ti_{0.4}Mg_{0.2}Fe₂O_{4.4} core-shell nanocomposites for augmenting photocatalytic and antibacterial activity[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2023, 11(43): 15577–15590.
- [23] GABELICA I, ĆURKOVIĆ L, MANDIĆ V, et al. Rapid microwave-assisted synthesis of Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ core-2-layer-shell nanocomposite for photocatalytic degradation of ciprofloxacin[J]. *Catalysts*, 2021, 11(10): 1136.
- [24] HUI W T, DENG X H, ZHU Y F, et al. Insight for FeS₂/MoS₂@SiO₂ nanoreactor with spatial separation of H₂O₂ activation sites and pollutant adsorption sites: Enhanced H₂O₂ activation efficiency and pollutant degradation performance in Fenton reaction[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2023, 678: 132496.
- [25] 李翠霞, 孙会珍, 金海泽, 等. 3D 多级孔 rGO/TiO₂ 复合材料的构筑及其光催化性能研究[J]. *无机材料学报*, 2021, 36(10): 1039–1046.
LI Cuixia, SUN Huizhen, JIN Haize, et al. *J Inorg Mater*, 2021, 36(10): 1039–1046.
- [26] HASABELDAIM E H H, SWART H C, COETSEE E, et al. Degradation and chemical stability of graphitic carbon nitride during ultraviolet light irradiation[J]. *Mater Chem Phys*, 2023, 308: 128252.
- [27] SHENOY M R, AYYASAMY S, REDDY M V V, et al. Preparation and characterization of porous iron oxide dendrites for photocatalytic application[J]. *Solid State Sci*, 2019, 95: 105939.
- [28] WANG Y H, YU W Y, WANG C Y, et al. Defects in photoreduction reactions: Fundamentals, classification, and catalytic energy conversion[J]. *eScience*, 2024, 4(3): 100228.
- [29] YAN X Q, ZHU X H, LI R H, et al. Au/BiOCl heterojunction within mesoporous silica shell as stable plasmonic photocatalyst for efficient organic pollutants decomposition under visible light[J]. *J Hazard Mater*, 2016, 303: 1–9.
- [30] CHANNEI D, NAKARUK A, KHANITCHAIDECHA W, et al. Adsorption and photocatalytic processes of mesoporous SiO₂-coated monoclinic BiVO₄[J]. *Front Chem*, 2018, 6: 415.
- [31] QIU L, LI H L, DAI F W, et al. Adsorption and photocatalytic degradation of benzene compounds on acidic F-TiO₂/SiO₂ catalyst[J]. *Chemosphere*, 2020, 246: 125698.
- [32] WU Y T, DU X Z, KOU Y M, et al. Mesoporous SiO₂ nanostructure: Light-induced adsorption enhancement and its application in photocatalytic degradation of organic dye[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(18): 24594–24600.

Stability and Mechanism of SiO₂ Modified Ag₁₀Si₄O₁₃/GO for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue

LI Cuixia, YUAN Bo, ZHANG Xin, WANG Anhang, ZHANG Youyou, JIN Haize, YANG Zhizhong

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, School of Material Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Extended Abstract

Introduction A photocatalytic material of Ag₁₀Si₄O₁₃ is widely concerned due to its band structure suitable for visible light response and built-in electric field promoting photogenerated carrier separation. However, in the photocatalysis process, Ag⁺ in Ag₁₀Si₄O₁₃ is easily reduced by photoelectrons and accumulates Ag elements, affecting the cycle stability of the photocatalytic system. Graphene oxide can effectively transfer photogenerated electrons, and amorphous SiO₂ can inhibit ion diffusion leaching, which are expected to slow down the photoreduction of Ag₁₀Si₄O₁₃. In this paper, x% SiO₂/Ag₁₀Si₄O₁₃/GO (SAG) composites with different amounts of amorphous SiO₂ were prepared via adding graphene oxide (GO) and silica sol in the process of Ag₁₀Si₄O₁₃ preparation by

a sol-gel method. The effect of amorphous SiO_2 addition on the crystal structure, morphology and photoelectrochemical properties was investigated. Methylene blue (MB) was used as a target. The results show that a small amount of amorphous SiO_2 can greatly improve the photoreduction resistance of $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ photocatalysts, and broaden the photoresponse range and increase the adsorption capacity of the material for MB. However, the addition of amorphous SiO_2 can simultaneously reduce the migration rate of photogenerated carriers and accelerate the recombination of photogenerated electron-hole pairs. Therefore, the photocatalytic degradation efficiency of the composite system firstly increases and then decreases with the increase of SiO_2 addition. The degradation rate of $\text{SiO}_2/\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}/\text{GO}$ (SAG-1) samples can reach 99% under visible light for 40 min, showing a good cyclic stability. After 5 cycles, the crystal structure of the materials becomes stable and the degradation rate can still reach 97%.

Methods In pre-hydrolysis of ethyl orthosilicate: 0.47 g of citric acid was added to 26 mL of anhydrous ethanol under magnetic stirring until complete dissolution, and then 5 mL of ethyl orthosilicate and 1.65 mL of distilled water were added in dropwise to the solution and the solution was stirred for 1 h and sealed for 1 week aging to obtain the silica sol. In preparation of $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}/\text{GO}$, 2.1 mL of silica sol and GO sol containing 1% (in mass) $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ were added to 10 mL of distilled water under ultrasound and magnetic stirring. 1.6 mL of 0.38 g/mL AgNO_3 solution was added in dropwise to the mixed solution above under stirring for 1 h and aging for 24 h to obtain the precursor sol. The precursor sol was dried, ground and heat-treated at 400 °C for 5 h to obtain a brick-red $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}/\text{GO}$ powder (=i.e., AG). In preparation of $\text{SiO}_2/\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}/\text{GO}$, $x\%$ (in mass) $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ ($x=1, 2, 3, 4$) of silica sol was added, stirred continuously for 1 h and aged for 24 h to obtain $x\%$ $\text{SiO}_2/\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}/\text{GO}$ precursor sol. The subsequent steps were the same as for AG to obtain $x\%$ $\text{SiO}_2/\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}/\text{GO}$ powders (i.e., SAG-1, SAG-2, SAG-3, and SAG-4), respectively.

The crystal structure of the materials was characterized by a model D8/axs X-ray diffractometer (XRD, Bruker Co., Germany). The microscopic morphology of the materials was observed by a model JSM-6701F transmission electron microscope (TEM, Electro-Optics Co., Japan). The chemical state was analyzed by a model PHI5702 X-ray photoelectron spectrometer (XPS, Physical Electronics Inc., USA). The photoresponsive properties were determined by a model U-3900H diffuse reflectance spectrometer (UV-Vis, Hitachi High-Technologies Co., Japan). The fluorescence emission spectra of the materials were determined by a model F97 fluorescence spectrophotometer (FSP, Shanghai Prismatic Technology Co., Ltd., China). The impedance, transient photocurrent, and Mott-Schottky curves were determined by a model CHI660D electrochemical workstation (Shanghai Tatsuwa Instrumentation Co., Ltd., China).

The sample of 0.1 g was weighed and stirred in 100 mL of 20 mg/L MB solution, which was protected from light. For every 10 min, 3 mL of the sample was removed and the supernatant was centrifuged to determine the concentration of MB by a UV spectrophotometer. The adsorption performance was evaluated by a ratio of the concentration of the solution after adsorption, c_t , to the initial concentration of MB, c_0 , at time t (c/c_0). After dark adsorption equilibrium, a 300 W xenon lamp was used as a light source, a filter ($\lambda > 420$ nm) was added to simulate visible light, the distance from the light source to the liquid surface was fixed at 15 cm, the sample of 3 mL was taken for every 5 min, and the supernatant was centrifuged to determine the concentration of MB by a UV spectrophotometer. The photocatalytic performance was evaluated by a ratio of the concentration of the degraded solution to the initial concentration of MB, c_0 , at the time of t' (c/c_0).

Five cycling experiments were performed on AG and SAG-1 to evaluate the stability of the photocatalytic properties of the materials. The stability of the crystal structure of the materials was evaluated based on the XRD patterns after each cycle.

Results and discussion The XRD patterns show that the introduction of SiO_2 has no effect on the crystal structure of $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$. The TEM images of SAG-1 indicate the presence of graphene oxide, $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ and SiO_2 . The UV-Vis diffuse reflectance spectra show that the edge of the absorption band of SAG-1 extended to 660 nm, which can be caused by the defects formed during the preparation of the material, but the forbidden bandwidth changes slightly, indicating that the protective layer of SiO_2 does not cause any significant changes in the band gap. The PL spectra show that the fluorescence intensity of the material increases gradually with the increase in the content of amorphous SiO_2 , showing that the photogenerated carrier complexation rate increases with the increase of SiO_2 incorporation. The photocatalytic performance of $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ decreases significantly from 99% to about 90% after 5 cycles, while the photocatalytic performance of SAG-1 does not change after 5 cycles and still reaches 97%. The results show that the introduction of a small amount of SiO_2 can slow down the reduction production of Ag^+ during the photocatalytic degradation of $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$, and the crystal structure remains stable after some cycles, which greatly improves the stability of the material structure.

Conclusions $\text{SiO}_2/\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}/\text{GO}$ ternary composites with different SiO_2 composite amounts were synthesized by a sol-gel method with GO and excess silica sol in an one-pot method. The complexing agent citric acid was used as a "bridge" to allow $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ nanoparticles to grow uniformly on GO, and the excess silica sol was attached to the precursor surface, forming an amorphous SiO_2 protective layer after heat treatment. The introduction of the amorphous SiO_2 protective layer did not affect the crystal structure of $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$, which could extend the visible-light response range of the composite photocatalyst and significantly improve the adsorption performance for cationic dyes. However, SiO_2 could reduce the migration rate of photogenerated carriers and accelerate the assembly of photogenerated electron-hole pairs, affecting the photocatalytic performance of the material. An appropriate amount of amorphous SiO_2 protective layer could improve the photoreduction resistance and cycling stability of $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ photocatalysts, while maintaining the original photocatalytic activity. The degradation rate of the SAG-1 sample was still 97% after 5 cycles, and the crystal structure remained stable after 5 cycles ($I_{(1\bar{3}2)} / I_{(111)} = 1.16$). This work could provide a reference for solving the problem that the materials of Ag-based efficient photocatalysts could be susceptible to photocorrosion during the photocatalytic process.

Keywords silver silicate; silicon dioxide; graphene oxide; stability; photocatalysis