

ZnO/Ag₂MoO₄ 复合材料的制备及其光催化性能

杨玉婷, 张莹莹, 董庆桐, 陈全亮

(西南民族大学化学与环境学院, 青藏高原污染控制化学与环境功能材料国家民委重点实验室, 四川 成都 610041)

摘 要: 污水中的有机染料罗丹明 B 和非甾体类药物美洛昔康对生物体具有较大危害, 采用光催化技术处理有机污染物具有节能环保等潜在优势。通过水热法制备了新型 ZnO/Ag₂MoO₄ 复合光催化剂, 并利用红外光谱、X 射线粉末衍射、扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱等技术对催化剂的组成、结构和形貌进行表征。结果表明: ZnO/Ag₂MoO₄ 复合催化剂最小尺寸为 100~200 nm, ZnO 以棱柱状沉积在 Ag₂MoO₄ 表面。ZnO/Ag₂MoO₄ 复合催化剂对有机染料和药物都具有良好的光催化降解活性。在最优反应条件下, 复合催化剂对罗丹明 B 的降解率可达 95.0%, 对药物美洛昔康的降解率达 80.6%。复合催化剂降解罗丹明 B 的最大反应速率常数分别是 ZnO 和 Ag₂MoO₄ 速率常数的 3 倍和 16 倍。Ag₂MoO₄ 和 ZnO 复合后光催化活性的提高归因于复合后光生载流子分离效率的提高, 可见光吸收强度的增加, 带隙宽度的缩小和活性位点的增加。催化剂的循环实验表明 ZnO/Ag₂MoO₄ 复合催化剂具有良好的光学稳定性。研究结果为水污染治理光催化剂的开发设计提供了有益的参考。

关键词: 钼酸银; 氧化锌; 罗丹明 B; 美洛昔康; 光催化

中图分类号: O643.3 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)12-3737-11

网络出版时间: 2024-11-08



随着人类对环境保护和可持续发展的重视, 传统的水污染处理方法在实际应用中面临诸多挑战^[1], 例如污染降解效率不足、处理成本过高以及无害化处理效果不理想等问题迫使人们寻找更好的水污染处理技术。光催化技术作为高级氧化法的一种, 具有节能、环保等潜在优势, 为污水处理提供了一种有效且可持续的方法^[2-3]。

光催化处理水污染技术中催化剂的设计和合成是关键^[4]。目前已报道的光催化剂有 TiO₂、Bi₂S₃ 和氮化碳等材料。钼酸银^[5]作为银基光催化剂中一员, 因其具有形貌可调控、物化性质独特等优势, 具有潜在的应用前景^[6]。但因钼酸银材料的光响应范围较窄, 以及光生载流子的复合效率较高限制了它在光催化领域的应用^[7]。研究人员^[8-9]通过构建异质结、金属或非金属掺杂等方法提高钼酸银的光催化活性: Fraga 等^[8]制备了 β -Ag₂MoO₄/g-C₃N₄, 通过研究发现该复合催化剂在紫外光照射下能有效降解乙烯。Singh 等^[9]在不同温度下合成 Ag/Ag₂MoO₄ 纳米棒, 研究发现在 300 °C 下制备的 Ag/Ag₂MoO₄

(AM-300)具有良好的光催化活性, 在可见光照射下能在 75 min 将罗丹明 B(RhB)完全降解。

ZnO 为 IIB 族宽带隙金属氧化物半导体, 具有良好的光学、电学和电化学性能^[10], 但由于其禁带宽度较大, 光谱响应范围不够理想等原因限制了其应用^[11]。为了提高钼酸银的光催化活性, 对其降解污染物的影响因素和反应机理深入研究。本工作引 ZnO 采用水热法制得新型 ZnO/Ag₂MoO₄ 复合光催化剂, 采用红外、X 射线粉末衍射和扫描电子显微镜等手段对催化剂的组成、结构和形貌进行表征, 并以 RhB 和美洛昔康(MLX)为模拟有机污染物, 考察不同比例复合材料的光催化性能, 并对催化剂的光学稳定性和反应中涉及的活性自由基进行研究。

1 实验

1.1 试剂

Na₂MoO₄·2H₂O (成都市科龙化工试剂厂)、ZnO (成都市科龙化工试剂厂)、RhB(成都市科龙化工试剂厂)、AgNO₃ (广东光华科技股份有限公司)、

收稿日期: 2024-06-05。 修订日期: 2024-06-15。

基金项目: 西南民族大学中央高校基本科研业务费(ZYN2024019)。

第一作者: 杨玉婷(2002—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 陈全亮(1985—), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2024-06-05. Revised date: 2024-06-15.

First author: YANG Yuting (2002—), female, Master candidate.

E-mail: 2121432226@qq.com

Correspondent author: CHEN Quanliang (1985—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: qlchen@swun.edu.cn

无水乙醇(成都力信和化工有限责任公司)、MLX(上海阿拉丁生化科技股份有限公司), 均为分析纯。

1.2 Ag_2MoO_4 的制备

分别称取 1.090 7 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 1.531 5 g AgNO_3 溶于 2 份 30 mL 去离子水中, 搅拌 30 min 后, 将 Na_2MoO_4 溶液缓慢滴加到 AgNO_3 溶液中, 继续搅拌 1 h。随后将混合溶液转移至 100 mL 水热反应釜, 并在 160 °C 烘箱中反应 12 h。待水热反应釜自然冷却至室温, 对水热反应釜中的沉淀进行过滤和洗涤。接着将收集的产物置于 80 °C 鼓风干燥箱中烘干 4 h, 最后将固体产物用研钵研磨即得 Ag_2MoO_4 。

1.3 $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ 复合材料的制备

首先称取 0.750 0 g ZnO 加入 30 mL 去离子水中并置于超声波清洗仪中超声 30 min。然后分别称取 0.382 9 g AgNO_3 和 0.272 7 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 各溶于 20 mL 去离子水, 将 2 份溶液缓慢倒入以上 ZnO 的烧杯中, 继续搅拌 1 h, 所得混合溶液转移至 100 mL 水热反应釜, 在 160 °C 烘箱中反应 12 h。待水热反应釜自然冷却至室温, 对水热反应釜中的沉淀进行过滤和洗涤。接着将收集的产物置于 80 °C 鼓风干燥箱中烘干 4 h。干燥后的产物经研磨得到 $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ 复合催化剂。该复合催化剂中 ZnO 理论质量分数为 75%, 命名为 ZAM-7。其余比例的复合催化剂采用相同的制备步骤, 通过改变 ZnO 、 AgNO_3 、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量即可得到 ZnO 理论质量分数为分别 10%、50% 和 90% 的 $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ 复合催化剂, 将它们分别命名为 ZAM-1、ZAM-5、ZAM-9。

1.4 光催化降解实验

光催化降解 RhB 在光催化反应器中进行。在 50 mL 浓度为 20 mg/L 的 RhB 溶液中加入 20 mg 催化剂。先进行 30 min 的暗反应, 以实现吸附–脱附平衡, 然后在 300 W 氙灯下光照反应 1 h。期间每隔 10 min 取样 3 mL, 通过针头过滤器去除固体催化剂, 使用紫外可见分光光度计进一步检测溶液的吸光度。

光催化降解 MLX 的步骤和光催化降解 RhB 相似, 将 50 mg 催化剂均匀分散于 50 mL 浓度为 100 mg/L MLX 溶液中。先暗反应 30 min 以达到吸附–脱附平衡, 随后开始光照反应, 期间每间隔 30 min 取样 1 mL, 去除固体催化剂, 利用紫外可见光谱测定 MLX 溶液的浓度, 并计算降解率 η 。

自由基捕获实验步骤和常规降解 RhB 的步骤相似, 将 20 mg ZAM-7 均匀分散于 50 mL 浓度为 20 mg/L 的 RhB 溶液中, 另分别加入对苯醌(BQ)、

乙醇(EA)、硝酸银(SN)、叔丁醇(TBA)做为 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 h^+ 、 e^- 、 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂。

1.5 表征

用 X 射线粉末衍射仪[XRD, D/MAX2000, 美国 Rigaku 公司, Ultima IV, Cu 靶, 4(°)/min]和 Fourier 变换红外光谱仪(FT-IR, IR200, 上海山岳科学仪器有限公司)分析样品的物相组成; 用紫外可见分光光度计(UV-1800PC)分析样品降解效果; 用稳定荧光光谱仪(FLS1000, 英国爱丁堡公司)分析样品载流子复合情况, $\lambda=397\sim750\text{ nm}$; 用固体紫外漫反射光谱(UV-DRS, Carry 5000, 美国安捷伦 Carry 公司)分析样品吸光情况, 制样方式: 粉末压片, 测试范围: $\lambda=200\sim800\text{ nm}$; 用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB Xi+)分析样品元素组成; 用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)比表面积及孔径分析(BELSORP MaxII, 美国 Quantum Design 公司)分析其结构, 吸附气体: N_2 , 测试温度: 77 K, 脱气温度: 150 °C, 脱气时间: 12 h; 用场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-IT700HR, 日本 JEOL 公司; ULTIM MAX 40, 电极类型: 喷铂)分析样品的微观形貌, 制样方式: 直接粘在导电胶上, 测试模式: 二次电子。

2 结果与讨论

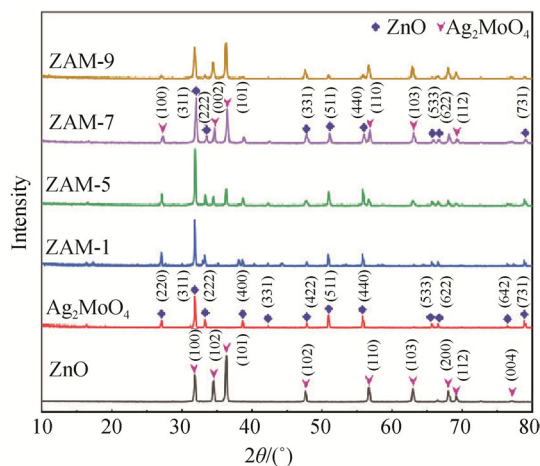
2.1 XRD 分析

ZnO 、 Ag_2MoO_4 和 $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ 的 XRD 谱如图 1 所示。 ZnO 的 XRD 呈现多个衍射峰, 这些衍射峰所对应的晶面与标准卡片(JCPDS No. 36–1451)匹配^[12–13], 表明所制备的样品呈六方晶型, 空间点群为 $P6_3mc$, 晶胞参数为 $a = b = 3.249\text{ Å}$, $c = 5.205\text{ Å}$ 。图 1 中 Ag_2MoO_4 的衍射峰和标准卡片(JCPDS No.08–0473)匹配^[9, 14], 表明其为立方晶型, 空间点群为 $Fd\bar{3}m$, 晶胞参数为 $a = b = c = 9.260\text{ Å}$ 。 $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ 复合材料的 XRD 谱同时出现 ZnO 和 Ag_2MoO_4 的特征衍射峰, 衍射峰的位置未发生偏移, 说明二者的晶型结构未发生改变。同时, 由图 1 可以看出, 随着 ZnO 质量分数的增加, 复合催化剂中 ZnO 特征峰的强度逐渐增强。另外, $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ 衍射峰峰形尖锐, 表明产物具有良好的结晶度, 并且未观察到杂峰说明材料的纯度较好, 表明 $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ 复合物被成功制备。

2.2 FT-IR 分析

图 2 为 ZnO 、 Ag_2MoO_4 和 $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ 的 FT-IR 谱。 ZnO 在 1 635、1 400、3 462 cm^{-1} 处出现明显的振动峰, 其中 3 462 cm^{-1} 处的宽吸收峰对应

羟基的特征伸缩吸收峰, 1 635 cm⁻¹ 附近的吸收峰对应游离水分子中 H—O—H 的弯曲振动峰, 表明 ZnO 表面附着大量羟基, 1 400 cm⁻¹ 处出现的峰为 Zn—O 氧化物内部原子振动^[15]; Ag₂MoO₄ 在 840 cm⁻¹ 处出现的较强的特征振动峰对应 O—Mo—O 的伸缩振动^[16], 1 650、1 400 cm⁻¹ 处峰归于羟基的伸缩振动^[17]。复合催化剂在 3 462、1 635、1 400、840 cm⁻¹ 处有明显的特征峰且无其余杂峰出现, 结合 XRD 分析, 表明 ZnO/Ag₂MoO₄ 复合成功。



Note: ZAM-1, ZAM-5, ZAM-7, ZAM-9 are the abbreviations of 10%, 50%, 70%, 90% ZnO/Ag₂MoO₄ composite catalysts, respectively.

图 1 ZnO、Ag₂MoO₄ 和 ZnO/Ag₂MoO₄ 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of ZnO, Ag₂MoO₄ and ZnO/Ag₂MoO₄

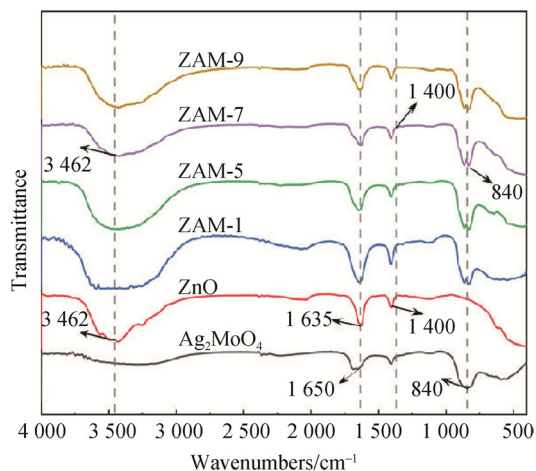


图 2 纯 ZnO、Ag₂MoO₄ 和 ZnO/Ag₂MoO₄ 的 FT-IR 光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of ZnO, Ag₂MoO₄ and ZnO/Ag₂MoO₄

2.3 SEM 分析

图 3 是 ZnO、Ag₂MoO₄ 和复合催化剂 ZAM-7 的 SEM 照片。由图 3 可见, ZnO 的表面光滑, 为多棱柱状结构, 样品最小尺寸为 200~300 nm; Ag₂MoO₄ 呈不规则球状, 尺寸为 8~9 μm, 球表面

白点推测为 Ag 颗粒, 该类似现象在此前文献也有报道^[18-19]。ZAM-7 复合催化剂的 SEM 照片显示催化剂为大小不均的块状, ZnO 以柱状形态沉积于 Ag₂MoO₄ 表面。ZAM-7 最小尺寸为 100~200 nm。

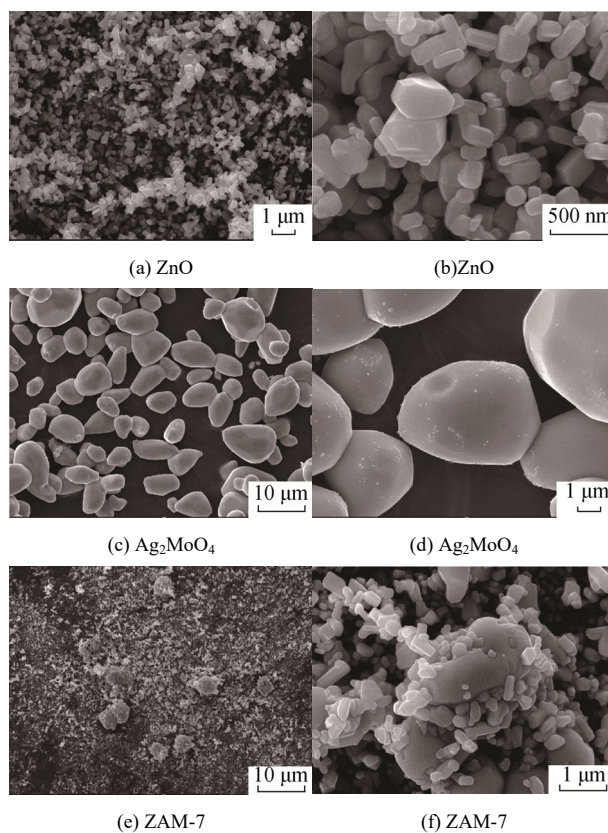


图 3 ZnO、Ag₂MoO₄ 和 ZAM-7 的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of ZnO, Ag₂MoO₄ and ZAM-7

2.4 XPS 分析

为了研究 ZnO/Ag₂MoO₄ 复合催化剂的元素组成和价态, 对 ZAM-7 进行了 XPS 表征, 结果如图 4 所示。图 4a 是 ZAM-7 的 XPS 谱, 结果显示复合材料主要包含 Ag、Mo、O、Zn、C 的元素峰, 其中 C 为校准碳^[7]。图 4b~图 4e 分别为 Ag 3d、Mo 3d、O 1s、Zn 2p 的高分辨谱。图 4b 中 366.89 eV 和 372.90 eV 2 个峰分别归属于 Ag 3d_{5/2} 和 Ag 3d_{3/2}, 表明 Ag 以 Ag⁺ 形式存在。图 4c 在 230.89 eV 和 233.87 eV 位置处有 Mo 3d 的 2 个主峰, 对应 Mo 3d_{3/2} 和 Mo 3d_{5/2}, 且 Mo 3d_{3/2} 和 Mo 3d_{5/2} 之间的带隙能量差为 3.01 eV, 说明有 Mo⁶⁺ 的存在^[20]; 图 4d 中 O 1s 在 530.06 eV 处有 1 个主峰, 对应晶体中 O²⁻。图 4e 显示 Zn 2p 在 1021.23 eV 和 1044.29 eV 处有 2 个吸收峰, 分别对应 Zn 2p_{3/2} 与 Zn 2p_{1/2}^[21], 表明 ZAM-7 复合材料合成后, Zn 仍保持 ZnO 状态, 其氧化态仍为 Zn²⁺^[22]。综合 XRD 和 FT-IR 分析可以证明成功制备 ZnO/Ag₂MoO₄, 且无其余杂质

元素存在。

2.5 UV-DRS 分析

图 5a 为 ZnO、Ag₂MoO₄ 和 ZAM-7 的 UV-DRS 谱。3 种催化剂在 200~800 nm 表现出不同的光吸收强度。与 Ag₂MoO₄ 相比, ZAM-7 在 200~400 nm 波长范围内表现出更强的光吸收; 与 ZnO 相比^[23], ZAM-7 在 400~800 nm 波长区域内显示更强的光吸收性能, 表明 Ag₂MoO₄ 与 ZnO 的复合有利于提高对可见光的吸收, 从而增强催化剂的光催化活性。从能带边缘的轻微红移证实 Ag₂MoO₄ 与 ZnO 之间存在强相互作用。图 5b 为样品带隙图, 可依据

Tauc plot 公式^[24]得出:

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{1/m} \quad (1)$$

式中: α 为吸收系数; E_g 为半导体禁带宽度, eV; h 为普朗克常数, $4.135\,667 \times 10^{-15}$ eV·s; ν 为入射光子频率; C 是常数, 取 1; m 为能带系数, 计算直接带隙取 1/2, 间接带隙取 2。由式(1)得 Ag₂MoO₄ 和 ZnO 的带隙能量分别为 2.37 eV 和 2.59 eV, ZAM-7 带隙能量为 2.53 eV。与 Ag₂MoO₄ 相比, ZAM-7 的带隙能量略有上升, 但催化剂的禁带宽度并不是决定催化剂活性的唯一因素。

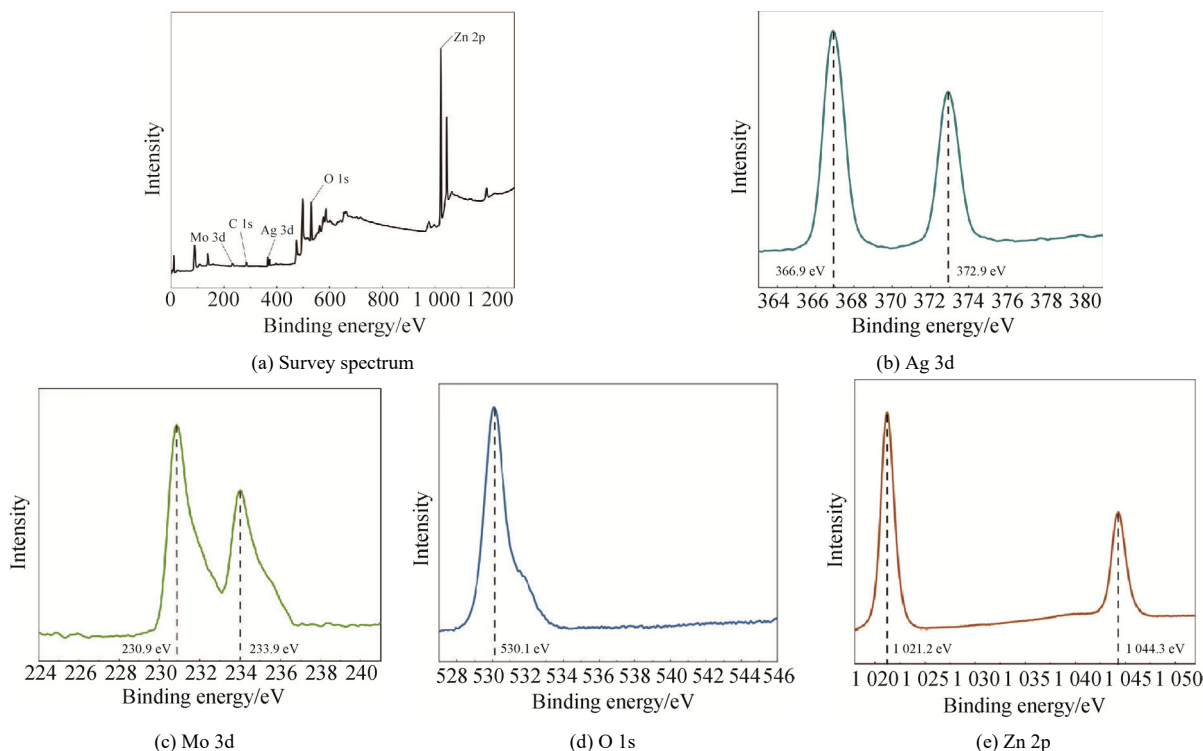
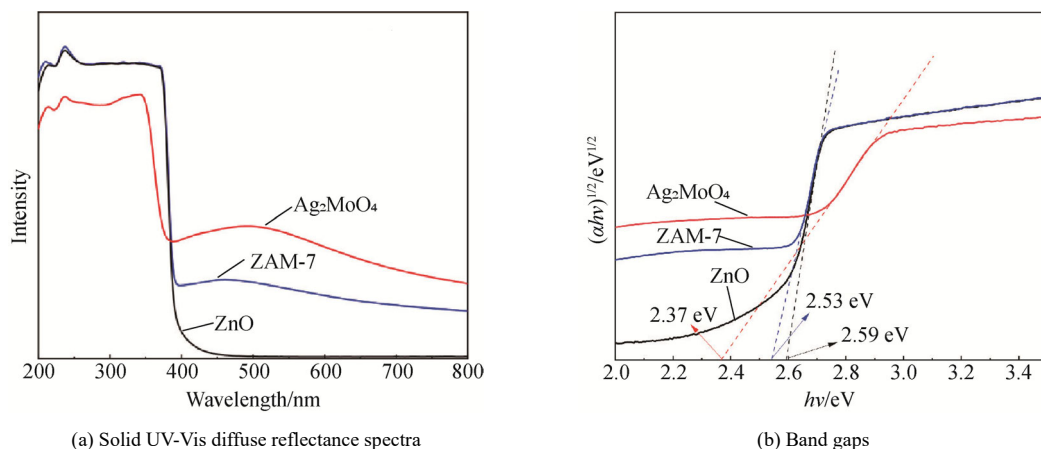


图 4 ZAM-7 的 XPS 谱

Fig. 4 XPS spectra of ZAM-7



Note: α is absorption coefficient; E_g is band gap; ν is light frequency; h is Plank constant.

图 5 ZnO、Ag₂MoO₄ 和 ZAM-7 的固体紫外可见漫反射光谱和带隙图

Fig. 5 Solid UV-Vis diffuse reflectance spectra and band gaps of ZnO, Ag₂MoO₄ and ZAM-7

2.6 光致发光光谱

催化剂光生载流子的复合效率是影响光催化活性的重要因素, 因此进一步对催化剂进行固体荧光表征, 结果如图 6 所示。在 397 nm 激发波长条件下, ZnO、Ag₂MoO₄ 和 ZAM-7 在 525 nm 波长处表现出不同的荧光强度。ZnO 荧光强度最强, 表明 ZnO 受到光激发后产生的载流子复合效率较高, 这会严重影响 ZnO 的光催化活性; Ag₂MoO₄ 的荧光强度几乎为零, 和电荷分离并不相关^[7, 25]。与 ZnO 相比, ZAM-7 荧光信号强度明显降低, 说明催化剂光生载流子的复合效率得到改善。

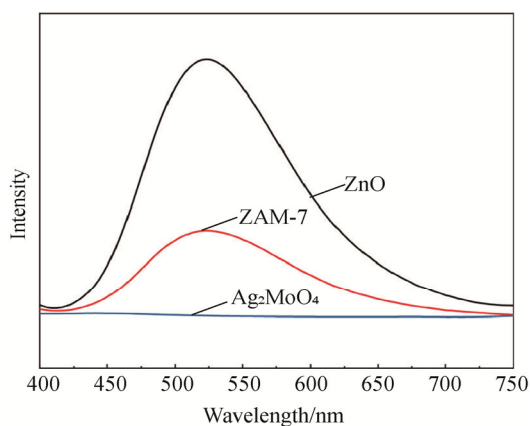
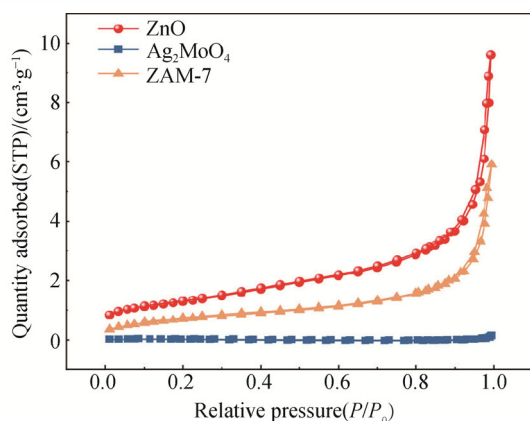


图 6 ZnO、Ag₂MoO₄ 和 ZAM-7 的荧光光谱

Fig. 6 Photoluminescence spectra of ZnO, Ag₂MoO₄ and ZAM-7

2.7 BET 比表面积及孔径分析

采用氮气吸附脱附法测试了材料的比表面积、孔容和孔径, 结果图 7 和表 1 所示。ZnO、Ag₂MoO₄ 和 ZAM-7 的比表面积分别为 4.579 5、0.092 1 m²/g 和 2.633 9 m²/g。ZAM-7 的比表面积约为 Ag₂MoO₄ 的 28 倍。ZnO、Ag₂MoO₄ 和 ZAM-7 的孔体积分别



Note: STP means standard condition; P is partial pressure of nitrogen; P_0 is the saturated vapor pressure of nitrogen at adsorption temperature; P/P_0 is relative pressure.

图 7 ZnO、Ag₂MoO₄ 和 ZAM-7 的吸脱附曲线

Fig. 7 N₂ adsorption-desorption isotherms of ZnO, Ag₂MoO₄ and ZAM-7

表 1 催化剂的比表面积、孔容和孔径

Table 1 BET surface area, pore volume and pore size of catalysts

Samples	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{pore}}/\text{nm}$
ZnO	4.6	0.0150	6.708
Ag ₂ MoO ₄	0.1	0.0002	1.031
ZAM-7	2.6	0.0090	6.940

Not: S_{BET} is surface area; V is pore volume; D is pore size.

为 0.015 0、0.000 2 cm³/g 和 0.009 0 cm³/g, ZAM-7 的孔体积为 Ag₂MoO₄ 的 45 倍, 另外 ZAM-7 的平均孔径和 ZnO 比较接近, 属于介孔范围。Ag₂MoO₄ 和 ZnO 复合后, 孔体积和比表面积明显提高, 这有利于复合催化剂吸附更多的反应底物, 也为光催化降解反应提供了更多的活性位点, 促使光催化活性的提高。

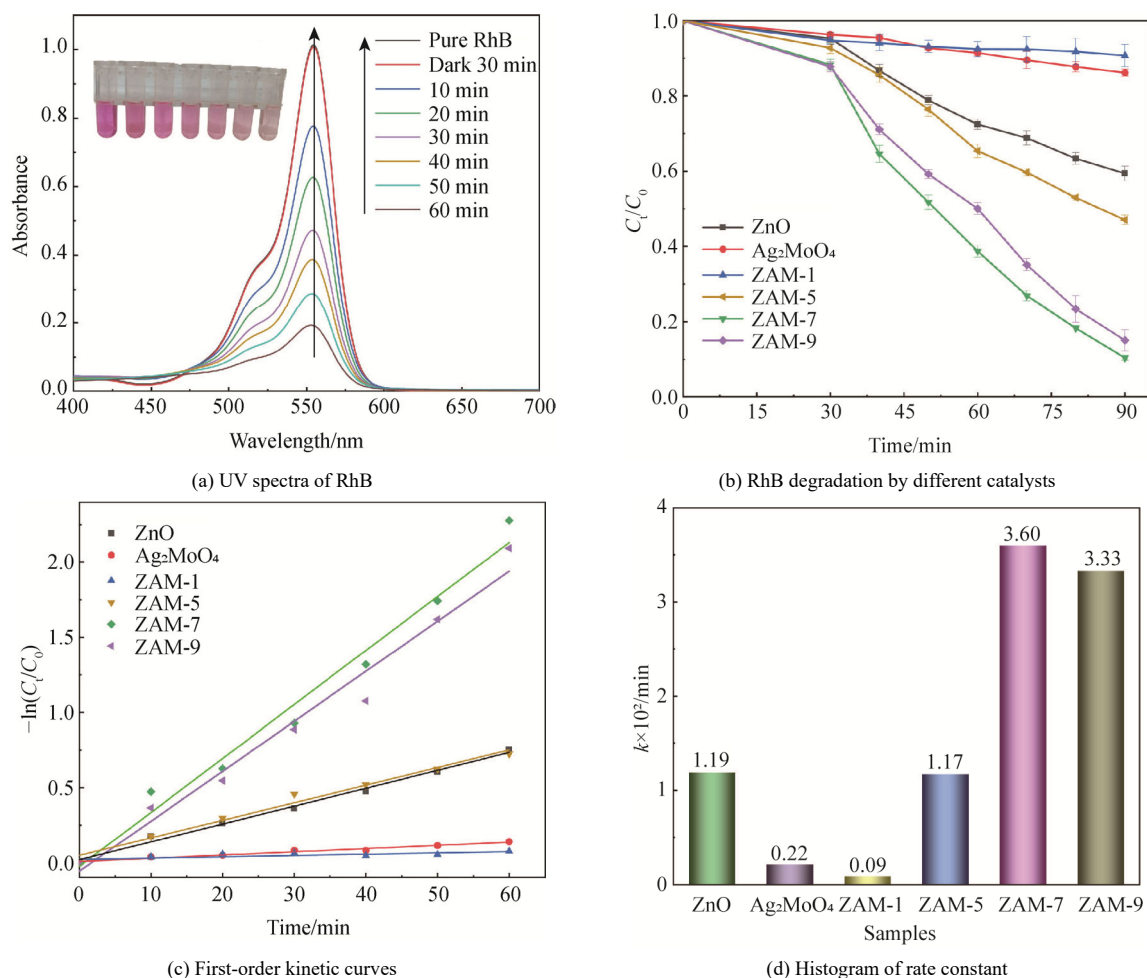
2.8 光催化性能实验

2.8.1 光催化降解 RhB RhB 是一种常见的工业染料, 如果不将废水中的 RhB 控制在安全浓度将会对环境和生态造成严重危害。ZnO、Ag₂MoO₄ 和 ZnO/Ag₂MoO₄ 对 RhB 的光催化降解结果如图 8 所示。图 8a 为降解 RhB 时的颜色变化和紫外可见光谱, 图 8b 为不同催化剂的降解效率的折线图, 结果显示, 在催化剂用量为 10 mg, 溶液浓度为 10 mg/L, 反应 90 min 后, ZnO 和 Ag₂MoO₄ 对 RhB 的去除率分别为 40.1% 和 13.8%。复合催化剂 ZAM-1、ZAM-5、ZAM-7 和 ZAM-9 对 RhB 的去除率分别为 9.3%、52.9%、84.9% 和 89.6%。结果表明 Ag₂MoO₄ 对 RhB 降解不明显, 光催化活性较低。ZnO 对 RhB 有一定降解, 但效率不高。而 ZnO 和 Ag₂MoO₄ 复合有利于提高催化剂的光催化活性。总体来说, 提高 ZnO 的含量有利于提高复合催化剂的光催化活性, 但过高的 ZnO 浓度反而会使复合催化剂的活性降低, 所有复合催化剂中, ZAM-7 的光催化活性最高。

为了进一步研究催化剂降解 RhB 的动力学常数, 对降解曲线进行了动力学拟合, 拟合结果的折现图和柱状图分别如图 8b 和图 8c 所示, 结果表明降解数据符合一级动力学方程。ZnO、Ag₂MoO₄、ZAM-1、ZAM-5、ZAM-7 和 ZAM-9 的反应速率常数分别为 1.19×10^{-2} 、 0.22×10^{-2} 、 0.09×10^{-2} 、 1.17×10^{-2} 、 $3.60 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 和 $3.33 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 其中 ZAM-7 的速率常数最大, 分别是 ZnO 和 Ag₂MoO₄ 速率常数的 3 倍和 16 倍, 这表明 ZnO 和 Ag₂MoO₄ 复合有利于提高催化剂的光催化反应活性。ZnO/Ag₂MoO₄ 复合材料光催化降解 RhB 的活性与文献[26–28]中报道

的其它高活性复合催化剂的活性相当。例如 ZAM-7 降解 RhB 的速率常数($3.60 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)高于零价银修饰的 Ag_2MoO_4 纳米棒^[9]催化剂降解 RhB 的速率常数

($7.54 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), 与具有 SPR (Surface Plasmon Resonance) 效应的 $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ 材料的速率常数($5.20 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)相近。



Note: C_0 is the initial concentration of RhB; C_t is the concentration of RhB at desired time after irradiation; k is rate constant.

图8 催化剂降解 RhB 的效率比较和动力学拟合图

Fig. 8 Comparison of degradation efficiency of RhB and kinetic fitting diagram

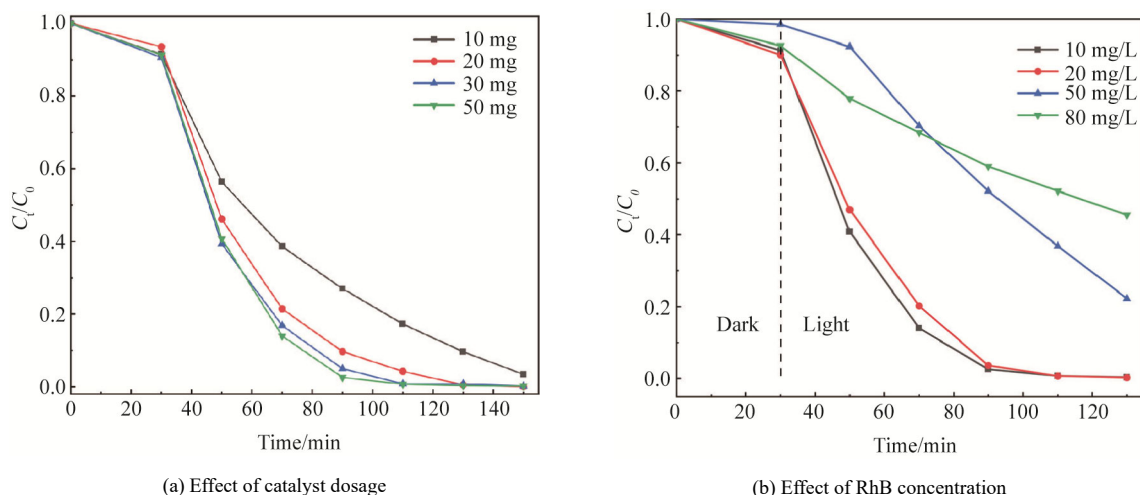
进一步考察催化剂用量和染料浓度对降解效率的影响,不同质量催化剂对相同浓度 RhB 的降解效率结果如图 9a 所示。分别选择 10、20、30、50 mg ZAM-7 降解 20 mg/L RhB, 光照反应 2 h 后, 它们最终的降解效率分别为 96.6%、99.6%、99.7%、99.8%。研究结果表明催化剂用量增加有利于提高降解效率, 但过高的催化剂用量不会再使降解时间明显缩短, 这是因为过高的催化剂浓度会阻碍催化剂的吸光。染料浓度对 ZAM-7 降解效率的影响结果如图 9b 所示, 结果显示当催化剂用量为 50 mg, 染料浓度为 10、20、50、80 mg/L 时的降解效率分别为 99.6%、99.7%、77.7%、54.5%。这说明初始 RhB 的浓度变化对 ZAM-7 的光降解有一定影响, 随着染料浓度提高, 光降解效率降低但不成线性关系。

2.8.2 光催化降解 MLX MLX 作为一种非甾体类抗炎药(NSAIDs), 因其成本低廉、无成瘾副作用等特点被广泛应用^[29], 但 2013 年的一项研究表明 NSAIDs 可能会导致物种的组织发生不良组织病理学变化^[30]。日常生活中, NSAIDs 会以各种渠道进入污水处理厂(STP), 而传统的 STP 并不能有效去除复杂的有机化合物。因此本工作除了考察复合催化剂对 RhB 的光催化降解活性, 还重点研究了 ZAM-7 对 MLX 的光催化降解效果。ZAM-7 降解美洛昔康的紫外变化图和降解效率折线图分别如图 10a 和图 10b 所示。当催化剂用量为 50 mg, MLX 浓度为 100 mg/L, 光照 270 min 后, 催化剂对 MLX 的降解率可达到 80.6%。结果表明 $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ 复合催化剂对 RhB 有较好的降解效果, 对 MLX 也

有较好的降解活性。后期将该复合催化剂降解其它药物的活性进行评价。

2.8.3 催化剂稳定性实验 催化剂的光学稳定性对光催化反应的实际应用至关重要。本实验考察了 ZAM-7 复合催化剂的循环稳定性, 实验结果如图 11a 所示。催化剂经 5 次循环后, 催化剂的降解率仍稳定在 96.3%, 结果表明制备的 ZnO/Ag₂MoO₄ 复合催化剂具有良好的循环稳定性。为了进一步验证催化剂的光学稳定性, 对循

环反应前后的 ZAM-7 催化剂进行 FT-IR 和 XRD 表征, 结果如图 11b 和图 11c 所示。从 FT-IR 谱可以明显看出反应前后 ZAM-7 的吸收峰无明显变化^[31]。XRD 谱中反应后的 ZAM-7 的特征峰基本保持不变, 有个别衍射峰减弱或消失, 可能是循环后催化剂表面活性位点损失造成的。总体来说, 催化剂的循环实验表明 ZnO/Ag₂MoO₄ 具有良好的循环稳定性, 未来可以进一步用于实际污水的处理应用研究。

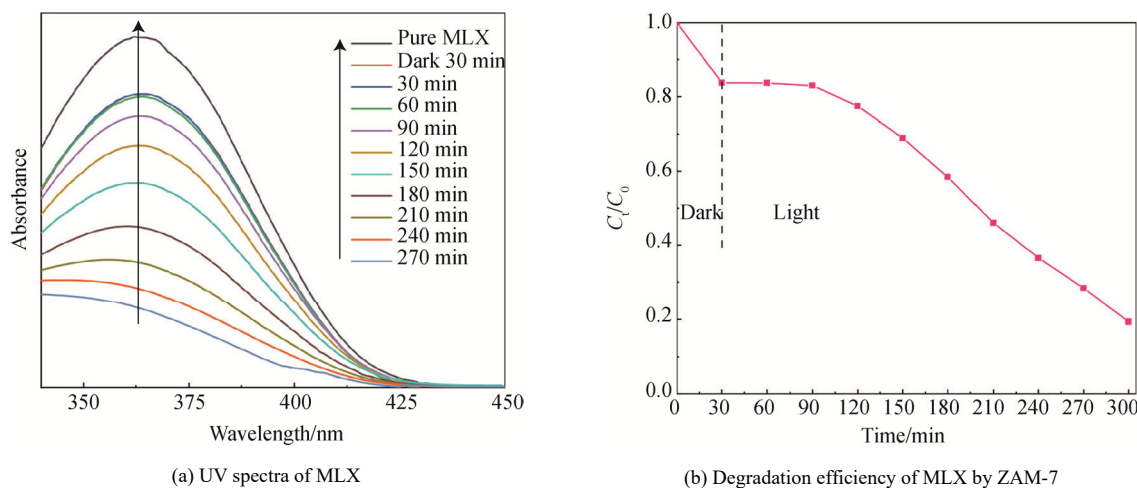


(a) Effect of catalyst dosage

(b) Effect of RhB concentration

图 9 催化剂用量和 RhB 溶液浓度对降解率的影响

Fig. 9 The effect of catalyst dosage and RhB concentration on degradation rate



(a) UV spectra of MLX

(b) Degradation efficiency of MLX by ZAM-7

图 10 ZAM-7 对美洛昔康的降解效率

Fig. 10 Degradation of MLX by ZAM-7

2.9 自由基捕获实验

为了确定降解 RhB 过程中主要的活性物种, 进行了自由基捕获实验, 结果如图 12 和图 13 所示。自由基捕获实验和正常的降解实验步骤相同, 但在反应时分别加入对 BQ、EA、SN、TBA 做为·O₂⁻、h⁺、e⁻、·OH

的捕获剂^[32-33]。加入 SN 和 TBA 后, 反应降解率分别为 99.9%和 99.5%, ZAM-7 降解效果几乎无变化; 加入 BQ 和 EA 后, ZAM-7 对 RhB 的降解率分别从 99.7%下降至 40.4%和 20.3%。自由基捕获实验表明 h⁺在降解 RhB 过程中起主要作用, 其次是·O₂⁻。

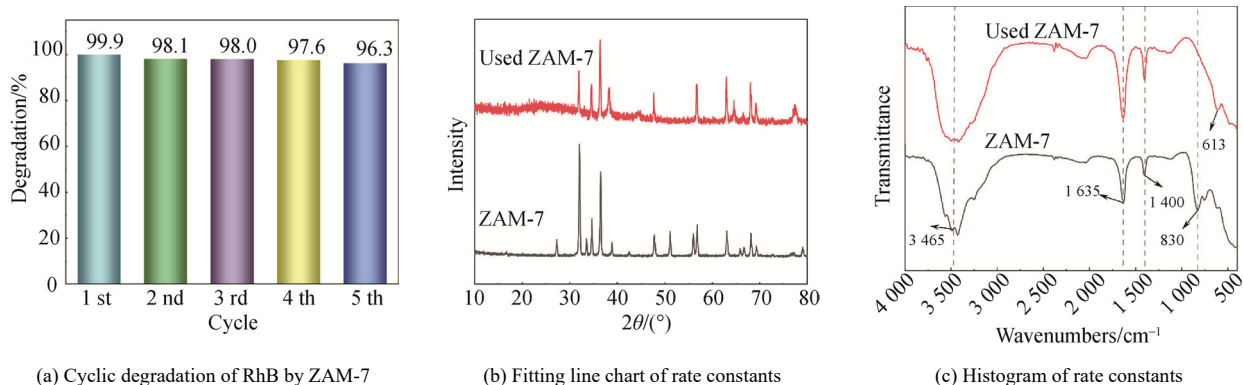
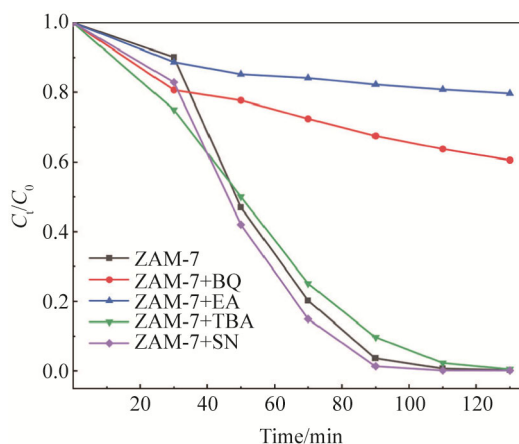


图 11 ZAM-7 的稳定性分析
Fig. 11 Stability analysis of ZAM-7



Note: BQ is *p*-benzoquinone; EA is ethyl alcohol; TBA is *ter*-butanol; SN is silver nitrate

图 12 自由基捕获实验降解率图
Fig. 12 Degradation rate of free radical capture experiment

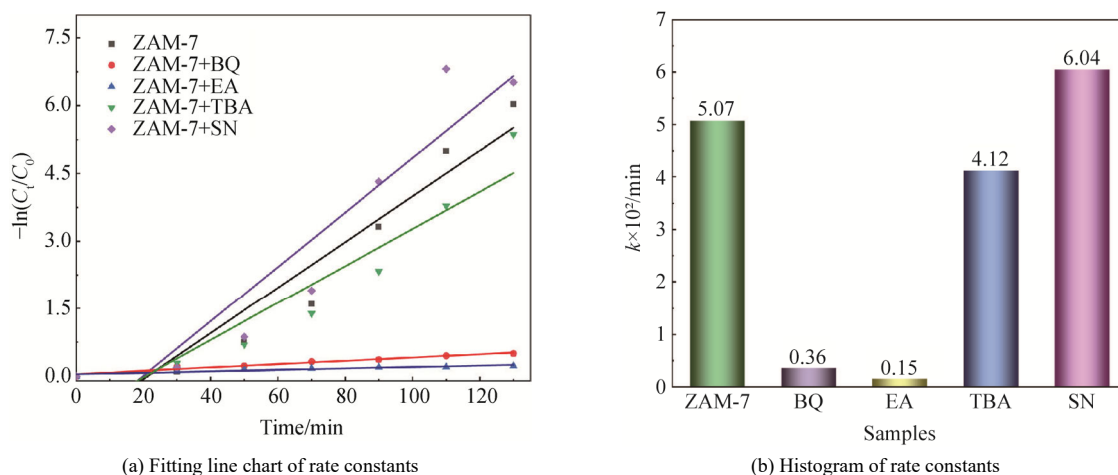


图 13 捕获实验的一级动力学拟合图和速率常数图
Fig. 13 Fitting line chart of rate constants and experimental dynamics to fit the rate constant plot

3 结论

通过水热法制备了不同比例的 $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ 复合催化剂, 与 Ag_2MoO_4 、 ZnO 相比, 复合催化剂

的光催化活性明显提高, 其中 ZAM-7 活性最高。光照 90 min 后, ZnO 、 Ag_2MoO_4 和 ZAM-7 对 RhB 的去除率分别为 40.1%、13.8% 和 89.6%。 ZnO 、 Ag_2MoO_4 和 ZAM-7 速率常数分别 1.19×10^{-2} 、

0.22×10^{-2} 、 $3.60 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, ZAM-7 速率常数分别是 ZnO 和 Ag₂MoO₄ 速率常数的 3 倍和 16 倍, 这归因于复合后光生载流子分离效率的提高, 可见光吸收强度的增加, 带隙宽度的缩小和活性位点的增加。ZAM-7 除了能有效降解 RhB 外, 对 MLX 也具有良好降解效果, 在光照 270 min 后, 降解率达到 80.6%。此外, 循环实验表明 ZAM-7 具有良好稳定性, 经过 5 次循环后对 RhB 的降解率仍然维持在 96.3%, 自由基捕获实验证明 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是降解 RhB 的主要活性基团。

参考文献:

- [1] 孙娟, 张斌, 于晴, 等. 生物质在光催化体系中的应用研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(7): 1847–1857.
SUN Juan, ZHANG Bin, YU Qing, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(7): 1847–1857.
- [2] JOURSHABANI M, SHARIATINIA Z, BADIEI A. Facile one-pot synthesis of cerium oxide/sulfur-doped graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) as efficient nanophotocatalysts under visible light irradiation[J]. J Colloid Interface Sci, 2017, 507: 59–73.
- [3] SHEN X F, YANG J Y, ZHENG T, et al. Plasmonic p-n heterojunction of Ag/Ag₂S/Ag₂MoO₄ with enhanced vis-NIR photocatalytic activity for purifying wastewater[J]. Sep Purif Technol, 2020, 251: 117347.
- [4] 王育华, 赵飞. 光催化材料的设计与性能调控[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(9): 2349–2361.
WANG Yuhua, ZHAO Fei. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(9): 2349–2361.
- [5] VISHNEVETSKII D V, AVERKIN D V, EFIMOV A A, et al. Ag/ α -Ag₂MoO₄/h-MoO₃ nanoparticle based microspheres: Synthesis and photosensitive properties[J]. Soft Matter, 2021, 17(46): 10416–10420.
- [6] 郭婧, 朱黄桂毓, 文丹, 等. 钼酸银材料的可控制备及其可见光催化降解双酚 A 性能研究[J]. 湘潭大学学报(自然科学版), 2023, 45(3): 1–11.
GUO Jing, ZHU Huangguiyu, WEN Dan, et al. J Xiangtan Univ Nat Sci Ed, 2023, 45(3): 1–11.
- [7] 王尹. 钼酸银/钼酸铅的制备、改性及其光催化性能的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2017.
WANG Yi. Preparation, modification and photocatalytic performance of silver molybdate/Lead molybdate[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2017.
- [8] FRAGA F C, DELLA ROCCA D G, JOSÉ H J, et al. Evaluation of reactive oxygen species and photocatalytic degradation of ethylene using β -Ag₂MoO₄/g-C₃N₄ composites[J]. J Photochem Photobiol A Chem, 2022, 432: 114102.
- [9] SINGH R P, MOURYA A K, KHAGAR P S, et al. Zero-valent silver decorated Ag₂MoO₄ nanorods: An excellent visible light active photocatalyst for persulfate ion activation with intrinsic bactericidal activity[J]. Inorg Chem Commun, 2023, 157: 111375.
- [10] SELVAM P P, RATHINAM V, ARUNRAJ A, et al. Synthesis effect of Mg-doped ZnO nanoparticles for visible light photocatalysis[J]. Ionics, 2023, 29(9): 3723–3729.
- [11] PATIL S S, CHELLACHAMY ANBALAGAN A, SUKHDEV A, et al. Facile one-pot synthesis of ternary Fe doped Cu-ZnO nanocatalyst: An efficient and recyclable solar light driven photocatalyst[J]. Surf Interfaces, 2024, 48: 104255.
- [12] 谭冲, 李媛媛, 刘昊, 等. AgBr/ZnO 复合材料光催化剂及其光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(1): 202–210.
TAN Chong, LI Yuanyuan, LIU Hao, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(1): 202–210.
- [13] KHEZAMI L, BESSADOK A, ALI BEN AISSA M, et al. Revolutionizing dye removal: g-C₃N₄-Modified ZnO nanocomposite for exceptional adsorption of basic fuchsin dye[J]. Inorg Chem Commun, 2024, 164: 112413.
- [14] JIN J, LIANG Q, SONG Y R, et al. Hydrothermal synthesis of g-C₃N₄/Ag₂MoO₄ nanocomposites for improved visible light photocatalytic performance[J]. J Alloys Compd, 2017, 726: 221–229.
- [15] 李娜, 胡凤哲, 金馥. Ag 掺杂 ZnO 纳米材料的制备及光催化降解罗丹明 B 的研究[J]. 功能材料, 2023, 54(8): 8172–8176.
LI Na, HU Fengzhe, JIN Fu. J Funct Mater, 2023, 54(8): 8172–8176.
- [16] MALATHI A, PRIYADHARSAN A, HANDAYANI M, et al. Boosted solar-driven photocatalysis: Silver molybdate/reduced graphene oxide nanocomposites for methylene blue decomposition[J]. Ionics, 2024, 30(3): 1603–1614.
- [17] BAI Y Y, LU Y, LIU J K. An efficient photocatalyst for degradation of various organic dyes: Ag@Ag₂MoO₄-AgBr composite[J]. J Hazard Mater, 2016, 307: 26–35.
- [18] CUNHA F S, SCZANCOSKI J C, NOGUEIRA I C, et al. Structural, morphological and optical investigation of β -Ag₂MoO₄ microcrystals obtained with different polar solvents[J]. CrystEngComm, 2015, 17(43): 8207–8211.
- [19] M S F, C V C, B S D, et al. Thermal decomposition synthesis of cylindrical rod-like MoO₃ and irregular sphere-like Ag₂MoO₄ nanocrystals for accelerating photocatalytic degradation of industrial reactive dyes and biosensing application[J]. J Environ Chem Eng, 2023, 11(2): 109371.
- [20] CAO W R, AN Y T, CHEN L F, et al. Visible-light-driven Ag₂MoO₄/Ag₃PO₄ composites with enhanced photocatalytic activity[J]. J Alloys Compd, 2017, 701: 350–357.
- [21] MARIAPPAN A, MANNU P, THIRUPATHIRAJA T, et al. Interfacial oxygen vacancy modulated ZIF-8-derived ZnO/CuS for the photocatalytic degradation of antibiotic and organic pollutants: DFT calculation and degradation pathways[J]. Chem Eng J, 2023, 476: 146720.
- [22] FOGAÇA L Z, VICENTINI J C M, DE FREITAS C F, et al. Nanocomposites of Nb₂O₅ and ZnO with reduced graphene oxide for heterogeneous photocatalysis of dyes[J]. Catal Commun, 2023, 185: 106799.
- [23] WU Y, XU F, GUO D F, et al. Synthesis of ZnO/CdSe hierarchical heterostructure with improved visible photocatalytic efficiency[J]. Appl Surf Sci, 2013, 274: 39–44.
- [24] 李远勋, 李荡, 陈振玲. Ag、Cu 掺杂 TiO₂ 催化剂的制备及其光催化降解阿昔洛韦的研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(7): 143–147.
LI Yuanxun, LI Dang, CHEN Zhenling. New Chem Mater, 2018, 46(7): 143–147.
- [25] 李放放, 苏雷, 苏复, 等. WO₃/g-C₃N₄ 复合光催化剂的制备及性能研究[J]. 南京师范大学学报(工程技术版), 2023, 23(2): 40–46.
LI Fangfang, SU Lei, SU Fu, et al. J Nanjing Norm Univ Eng Technol Ed, 2023, 23(2): 40–46.
- [26] YANG X L, WANG Y, XU X, et al. Surface plasmon resonance-induced visible-light photocatalytic performance of silver/silver molybdate

- composites[J]. *Chin J Catal*, 2017, 38(2): 260–269.
- [27] JIA Y C, TONG X, ZHANG J Z, et al. A facile synthesis of coral tubular $g\text{-C}_3\text{N}_4$ for photocatalytic degradation RhB and CO_2 reduction[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 965: 171432.
- [28] ARUMUGAM S, BAVANI T, MADHAVAN J, et al. Synthesis of a new $\text{FeMoO}_4/\text{AgI}$ nanocomposite for enhanced RhB degradation under visible light[J]. *Chem Phys*, 2024, 585: 112365.
- [29] JURADO A, VÁZQUEZ-SUÑÉ E, PUJADES E. Urban groundwater contamination by non-steroidal anti-inflammatory drugs[J]. *Water*, 2021, 13(5): 720.
- [30] SHA S, VONG L B, CHONPATHOMPIKUNLERT, et al. Suppression of NSAID-induced small intestinal inflammation by orally administered redox nanoparticles[J]. *Biomaterials*, 2013, 34(33): 8393–8400.
- [31] ZHANG J, MA J Y, SUN X F, et al. Construction of Z-scheme $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{ZnWO}_4$ heterojunctions for photocatalytically removing pollutants[J]. *Langmuir*, 2023, 39(3): 1159–1172.
- [32] 柳丽芬, 董晓艳, 杨凤林, 等. Ag/TiO_2 光催化还原硝酸氮[J]. *无机化学学报*, 2008, 24(2): 211–217.
- LIU Lifen, DONG Xiaoyan, YANG Fenglin, et al. *Chin J Inorg Chem*, 2008, 24(2): 211–217.
- [33] DOU Y, YAN T, ZHANG Z, et al. Heterogeneous activation of peroxydisulfate by sulfur-doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ under visible-light irradiation: Implications for the degradation of spiramycin and an assessment of N-nitrosodimethylamine formation potential[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 406: 124328.

Preparation and Photocatalytic Properties of $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ Composites

YANG Yuting, ZHANG Yingying, DONG Qingtong, CHEN Quanliang

(State Key Laboratory of Chemical and Environmental Functional Materials for Pollution Control on Qinghai-Tibet Plateau, Southwest University for Nationalities, Chengdu, Sichuan 610041)

Extended Abstract

Introduction With the increasing environmental protection and sustainable development, conventional water pollution treatment methods have some challenges in practical applications. Photocatalytic technology has potential advantages such as energy conservation and environmental protection, providing an effective and sustainable method for wastewater treatment. The design and synthesis of photocatalysts are crucial in photocatalytic reactions. Silver molybdate material has some advantages of controllable morphology, unique physicochemical properties, having potential application prospects. However, the narrow photoresponse range and the high recombination efficiency of photo generated charge carriers restrict its application in the field of photocatalysis. In this study, a $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ composite photocatalyst was prepared by a hydrothermal method with ZnO . The purpose was to improve the photocatalytic activity of silver molybdate via constructing heterojunctions. The photocatalytic performance of different proportions of composite materials for the degradation of organic pollutants was investigated. In addition, the optical stability of the catalyst and the active free radicals involved in the reaction were also analyzed.

Methods $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ composite catalysts with different mass fractions of 10%, 50%, and 90% ZnO were synthesized by a hydrothermal method with ZnO , AgNO_3 , and $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, respectively.

The photocatalytic degradation of organic pollutants was carried out in a photocatalytic reactor. 50 mg of photocatalyst was dispersed in 50 mL of Rhodamine B (RhB) or meloxicam (MLX) solution in each experiment. Prior to photocatalytic reaction, the suspension was stirred in the darkness for 30 min to obtain the absorption-desorption equilibrium. Afterwards, the suspension was placed under a xenon lamp (300 W) for photocatalytic degradation. At each interval, RhB or MLX solution with catalyst was sampled and centrifuged to remove the solid catalyst. The concentration of RhB or MLX was determined by a UV-Vis spectrophotometer. The similar experimental steps were used for the cyclic experiments. After each cyclic experiment, the solid catalyst was separated and washed with water and ethanol to continue the next cyclic experiment.

To determine the main active species involved in the degradation of RhB, free radical capture experiments were conducted. The free radical capture experiment followed the same steps as the normal degradation experiment. Benzoquinone, ethanol, silver nitrate, and *tert*-butanol were added as a scavenger for superoxide radicals, holes, electrons, and hydroxyl radicals during the reaction.

Results and discussion $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ composite catalysts with different ratios were prepared by a hydrothermal method. The results indicate the effective preparation of $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ without other impurity elements. Based on the XRD patterns, the sharp diffraction peaks of $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ composites indicate a good crystallinity. The SEM images show that ZAM-7 is a block shaped structure with uneven size, and ZnO is deposited in a columnar form on the surface of $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$. The minimum size of ZAM-7 is approximately 100–200 nm. The specific surface areas of ZnO , $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$, and ZAM-7 are $4.5795 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.0921 \text{ m}^2/\text{g}$, and $2.6339 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively. The specific surface area of ZAM-7 is 28 times greater than that of $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$, indicating that the composition of Ag_2MoO_4 and ZnO is beneficial for increasing the specific surface area of the catalyst, thus providing more active sites for photocatalytic reactions.

The photocatalytic performance of $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ composite materials is investigated using RhB and MLX as simulated organic pollutants. After 90-min illumination, the removal rates of RhB by ZnO , Ag_2MoO_4 , and ZAM-7 are 40.1%, 13.8%, and 89.6%,

respectively. The rate constants of ZnO, Ag₂MoO₄, and ZAM-7 are $1.19 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $0.22 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, and $3.60 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, respectively. The degradation of meloxicam is also carried out with ZAM-7. When the catalyst dosage is 50 mg, the MLX concentration is 100 mg/L, the degradation rate of MLX by the catalyst can reach 80.6% after 270 min visible light irradiation.

Conclusions ZnO/Ag₂MoO₄ composite photocatalysts were prepared by a hydrothermal method. The minimum size of ZnO/Ag₂MoO₄ composite catalysts was 100–200 nm. ZnO was deposited in a prismatic shape on the surface of Ag₂MoO₄. ZnO/Ag₂MoO₄ composite catalyst exhibited a superior photocatalytic degradation activity for both organic dyes and drugs. Under the optimal reaction conditions, the degradation rate of RhB by the composite catalyst could reach 95.0%, and the degradation rate of the drug MLX could reach 80.6%. The maximum reaction rate constants for the degradation of RhB by composite catalysts were 3 times and 16 times greater than those of ZnO and Ag₂MoO₄, respectively. The improvement of photocatalytic activity after the composition of Ag₂MoO₄ and ZnO was attributed to the improvement of photogenerated carrier separation efficiency, the increase of visible light absorption intensity, the reduction of band gap width, and the increase of active sites. The cyclic experiment of the catalyst showed that ZnO/Ag₂MoO₄ composite catalyst had a good optical stability. The results could provide a useful reference for the development and design of photocatalysts for water pollution treatment.

Keywords silver molybdate; zinc oxide; rhodamine B; meloxicam; photocatalysis