

文章编号:1674-9669(2021)02-0056-10 DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2021.02.008

引文格式:张川群,周勤,徐冲,等. Bi_2MoO_6 的形貌调控及其应用研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2021, 12(2): 56-65.

Bi_2MoO_6 的形貌调控及其应用研究进展

张川群, 周勤, 徐冲, 刘新, 谭颖, 黄微雅

(江西理工大学材料冶金化学学部, 江西 赣州 341000)

摘 要:光催化技术是解决环境污染、能源危机以及微生物净化的有效手段之一,在半导体领域得到了广泛的应用和飞速的发展,其中 Bi_2MoO_6 因其具有较强的可见光响应性能和较窄带隙,逐渐成为光催化领域的研究热点。然而, Bi_2MoO_6 较差的化学表面形态和缓慢的载体迁移速率也限制了 Bi_2MoO_6 光催化材料的实际应用。经研究发现,形貌调控是增强铋系光催化性能的有效方法。本文总结了近年来 Bi_2MoO_6 光催化剂的形貌调控和应用研究进展,分别从 Bi_2MoO_6 的形貌分类、制备方法及其应用等方面进行综述,探讨了反应时间、温度以及溶液 pH 值等因素对 Bi_2MoO_6 形貌的影响,对 Bi_2MoO_6 形貌调控的未来发展趋势和面临的挑战进行分析总结。

关键词: Bi_2MoO_6 ; 光催化; 形貌调控; 制备方法; 应用研究

中图分类号: TF111.3; TG146 **文献标志码:** A

Morphology control of Bi_2MoO_6 and the research progress of its application

ZHANG Chuanqun, ZHOU Qin, XU Chong, LIU Xin, TAN Ying, HUANG Weiya

(Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: Photocatalytic technology is one of the effective means to solve environmental pollution, energy crisis and microbial purification, which has been widely used and developed rapidly in the semiconductor field. Among them, Bi_2MoO_6 has become a research hotspot in the field of photocatalysis due to its strong visible light response performance and narrow band gap. However, the practical application of Bi_2MoO_6 is limited due to poor chemical surface morphology and slow carrier migration rate. Previous studies have proved that morphology adjustment is an effective method to enhance the photocatalytic performance of bismuth. In this paper, the research progress of morphology control and application of Bi_2MoO_6 photocatalyst in recent years was summarized, including morphology classification, preparation methods and applications. In addition, the factors affecting the morphology of Bi_2MoO_6 were also discussed, including reaction time, temperature, and pH value of the solution. Finally, the research direction and challenges of Bi_2MoO_6 morphology control were proposed.

Keywords: Bi_2MoO_6 ; photocatalysis; morphology control; preparation method; application research

收稿日期: 2020-10-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21607064, 21707055); 江西省自然科学基金青年重点资助项目(20192ACBL20014, 20192ACBL21011); 江西省自然科学基金资助项目(20181BAB203018, 20181BAB213010); 清江青年人才支持计划(JXUSTQJYX20170005)

通信作者: 黄微雅(1981—), 女, 副教授, 主要从事功能化介孔材料的设计与制备、废水中污染物的吸附去除/光催化技术的研究工作。E-mail: hweiya@126.com

随着社会经济的迅猛发展,环境污染日益成为人们生产生活中的重大问题。除此之外,全球能源枯竭^[1]和超级细菌、病毒的流行^[2]严重威胁人类生存发展。光催化技术作为一种高效低廉、绿色安全的环境友好型技术,逐渐受到全世界科学家的关注。光催化技术不仅在氢能生产、能量转化、污染物降解还原等方面具有优异的性能^[1, 3-6],而且对细菌的杀灭和抑制也凸显出良好的效果,在医疗卫生方面给人们带来极大的好处^[2],故被认为是当今世界环境污染、能源危机以及微生物杀菌净化的重要解决途径之一^[7-8]。自 1972 年 Fujishima 利用 TiO₂ 作为光催化剂进行光照分解水以来,TiO₂ 光催化材料备受关注^[9-11]。然而 TiO₂ 的能带隙较大(3.2 eV),只能吸收太阳能中的紫外光,对太阳能的利用率低且反应速度较慢^[9,12-15],因而限制了其实际应用。因此,开发具有可见光响应的新型光催化剂成为光催化领域的研究热点。

近年来,钼酸铋(Bi₂MoO₆)作为一类新型可见光响应光催化材料备受研究者的关注。如图 1 所示,Bi₂MoO₆ 是具有奥利维里斯(Aurivillius)层状特征的化合物,其优点是能带隙较小(2.5~2.8 eV)、低毒、稳定性好、价格低廉、能较多的捕获太阳能,可以提高太阳能的利用效率^[10, 16-19]。因此,Bi₂MoO₆ 光催化材料逐渐成为近年来光催化领域的研究热点。然而,Bi₂MoO₆ 的电子-空穴对复合速率快、可见光吸收效率低、较差的化学表面形态和缓慢的载体迁移也阻碍了 Bi₂MoO₆ 光催化材料的广泛应用^[20]。因此,有必要对 Bi₂MoO₆ 材料进行改性以提高其光催化活性。常用的改性方法有形貌调控^[21-22]、离子掺杂^[23]、表面光敏化、异质结复合^[24]等。其中形貌调控是提高光催化活性的最有效途径之一。

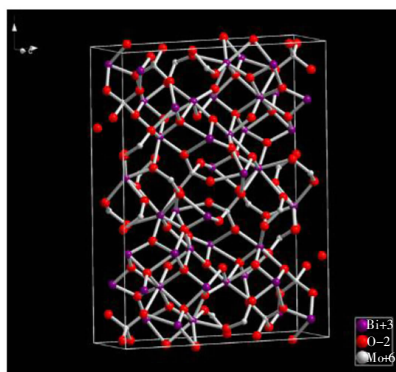


图 1 Bi₂MoO₆ 的晶体结构图(1)示意

Fig. 1 The crystal structure of Bi₂MoO₆(1)

Bi₂MoO₆ 属于典型的钙钛矿层状结构,具有稳定的化学结构和良好的可调性能,在形貌上可以进行精

准调控。催化剂形貌的改变可以显著提高其光催化性能,采用不同的制备方法和反应条件可以合成功形各异的 Bi₂MoO₆ 晶体。在新能源的应用和微生物抗菌净化领域中起到了巨大作用,具体应用有水解产氢^[23]、CO₂ 还原^[10]、抗生素降解^[10]、染料降解、重金属污染物还原^[25]、杀灭细菌等。因此,Bi₂MoO₆ 晶体形貌调控对于获得良好性能的光催化剂具有重要意义。

本文基于 Bi₂MoO₆ 的形貌结构,通过论述外在因素对 Bi₂MoO₆ 晶体形貌的影响,综合分析 Bi₂MoO₆ 晶体在污废水降解中的实际应用以及微生物抗菌和新能源方向的应用,重点阐述 Bi₂MoO₆ 形貌的结构特征、合成方法及影响因素,进一步归纳与总结 Bi₂MoO₆ 光催化材料相关的研究报道,并对未来的研究趋势进行展望。

1 常见 Bi₂MoO₆ 形貌分类

Bi₂MoO₆ 作为一类 Aurivillius 氧化物,是一种很有潜力的 *n* 型半导体^[21, 26]。如图 2 所示,Bi₂MoO₆ 晶体由交替的钙钛矿[MoO₄]八面体层和[Bi₂O₂]²⁺层组成,通过共顶点的方式互相连接,晶体结构属于正交晶相,隶属于 Pca21 空间群,具有高电子传导性。这也导致了 Bi₂MoO₆ 的晶体形貌受制备方法、反应条件等多种因素的影响,最终形成不同的形貌结构。例如在酸性条件下,Bi₂MoO₆ 在(200)、(020)方向上存在更多的重复结构,因此在这 2 个晶面上存在生长优势,最终得到的产物均为几纳米厚的 Bi₂MoO₆ 纳米薄片。

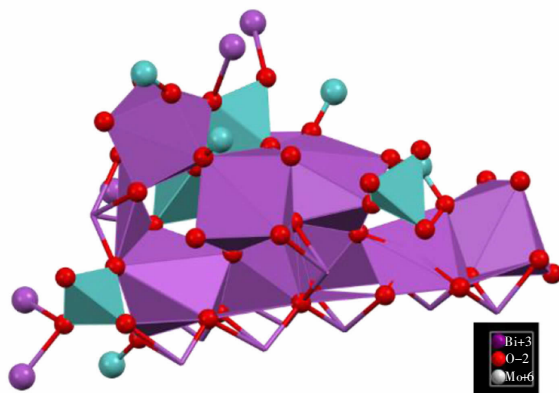


图 2 Bi₂MoO₆ 的晶体结构图(2)示意

Fig. 2 The crystal structure of Bi₂MoO₆

同时,形貌特征还是影响 Bi₂MoO₆ 晶体光催化性能的重要因素之一。其主要原因可能是比表面积、能带结构或表面结构等因素所导致的催化剂改性,从而提高了光催化活性。例如 Bai 等采用无模板

溶剂热法合成 Bi_2MoO_6 中空介孔纳米材料,由于其具有较高的比表面积和空心介孔球结构,所得的 Bi_2MoO_6 中空介孔微球在光照下对 TC 具有更高的光催化活性^[27]。在形貌主体上, Bi_2MoO_6 晶体可分为一维、二维和三维形貌结构。在表现形式上, Bi_2MoO_6 晶体也可分为薄膜状、片状、线状、棒状、星形、球状等多种形貌。不同形貌的 Bi_2MoO_6 晶体降解污染物的光催化性能不同^[28]。如张琴等制备的在降解甲基橙溶液,相较于纯片状结构其光催化效果提高 80%^[29]。这说明,改变 Bi_2MoO_6 的形貌能较明显地影响催化剂的光催化活性。

1.1 Bi_2MoO_6 薄膜

Bi_2MoO_6 薄膜具有光滑、紧凑的特点^[30]。由于比面积较大,薄膜厚度略薄,结晶性能良好,其独特的平面结构能快速转移电子,促使光生电子-空穴对的有效分离,进而在提升催化剂光催化性能方面具有显著的优势^[31-32]。因此, Bi_2MoO_6 薄膜在光电催化和水污染处理等方面的应用较为广泛^[31]。 Bi_2MoO_6 薄膜制备通常所采用的方法为非晶态配合法和化学溶液法,所制备出的 Bi_2MoO_6 薄膜均具有可见光响应,在光电转换和提高太阳能的利用效率方面,具有良好的光催化性能。满毅等采用非晶态配合法在 ITO 导电玻璃上制备了 Bi_2MoO_6 薄膜,薄膜厚度约为 69 nm,可见光下能产生较强的光电流,在 400 nm 下的光电转换效率可达到 2.14%^[33-34]。石文超等使用化学溶液制备技术在硅衬底上制备出符合化学计量比的单一晶相 Bi_2MoO_6 薄膜,以 Si(100)为基板、1,2-丙三醇为溶剂联合使用,可制备出紧凑致密的薄膜。当溶剂换为乙二醇时,所制备的薄膜表面多孔且粗糙^[27]。这说明,不同溶剂对薄膜的表面形貌也会产生影响,对 2 种薄膜进行光学测试,证明紧凑致密的薄膜具有更好的光致发光特性^[30, 35]。

1.2 Bi_2MoO_6 纳米片

纳米片是 Bi_2MoO_6 常见的形貌结构^[36]。制备 Bi_2MoO_6 纳米片的常用方法为水热法和溶剂热法,通过改变反应时间^[37]、反应温度、前驱体溶液的 pH 值^[19]等工艺条件调整 Bi_2MoO_6 纳米片的形貌大小^[38],使其达到均一化的片状结构,最终实现光催化性能的提升。 Bi_2MoO_6 纳米片具有较高的比表面积、稳定性好、形貌结构规整、在促进电荷运输^[39]、增强可见光吸收、提高储能能力和抑制光生电子-空穴对的快速重组等方面具有良好的作用^[40]。同时, Bi_2MoO_6 纳米片可通过离子液体辅助水热法的方法合成,在控制催化剂形貌和光催化降解等方面有广泛的应用。如胡海琴等在制备片状 Bi_2MoO_6 纳米材料过程中使用离子液体

[BMIM]Br 作为反应溶剂,以 N-甲基咪唑、溴代正丁烷作为原料合成离子液体[BMIM]Br,后用离子液体辅助水热法合成片状 Bi_2MoO_6 形貌^[41]。结果显示离子液体量越多,纳米片结构厚度越厚并且形貌越均匀。对其光催化降解性能的研究表明,当离子液体量为 1.2 mL 时,对结晶紫的降解效率高达 95.29%^[41],比没加离子液体时形成的纳米片的效果更为显著。

1.3 Bi_2MoO_6 纳米线

Bi_2MoO_6 纳米线属于一维纳米材料,具有纳米尺寸和相关的晶体效应^[42]。因此,对一维 Bi_2MoO_6 材料的制备在近年来备受关注。但一维无机纳米材料涉及热力学和动力学,是一个非常复杂的生长过程。由于其高的比表面积和特殊的形貌结构,对一维无机纳米材料而言,只要反应条件和实验参数有微小变化,就可能导致完全不同的实验结果,故合成一维纳米材料较为困难^[43]。目前,一维纳米材料的制备方法通常采用气相法、模板法、溶剂热/水热法、电沉积和电纺丝等方法^[44-45]。其中气相法是制备一维纳米材料使用最多的方法,其操作较简单易行。如 Dai 等采用此方法,将碳纳米管与氧化物和卤化物反应,成功的合成出长度为 20 μm ,直径为 2~30 nm 的碳纳米实心棒^[43]。目前,制备 Bi_2MoO_6 一维纳米材料多采用溶剂/电纺丝技术^[46]和电沉积/热处理的方法,制备出的纳米线表面相对光滑^[47],晶体取向好,具有较大的比表面积^[48],易与其他化合物形成异质结,因此有助于增强光催化性能。Zhao 等采用静电纺丝结合煅烧工艺,成功制备了长度可达几毫米,直径约为 100~150 nm 的一维(1D) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 异质结构。Fu 等通过电沉积热处理方法成功制造了 Bi_2MoO_6 纳米线,电沉积前驱体由氧化铋和氧化钼组成,纳米线生长受到氧化钼的催化控制,前驱体在 450 $^\circ\text{C}$ 下的空气氛围中退火 2 h,即可获得长度约为 20 μm ,直径约为 100 nm 的 Bi_2MoO_6 纳米线^[49]。

1.4 Bi_2MoO_6 微球

1.4.1 实心 Bi_2MoO_6 微球

实心 Bi_2MoO_6 纳米微球主要由 Bi_2MoO_6 纳米片组成,在形成过程中, Bi_2MoO_6 原子核沿着特定的生长方向逐渐形成 Bi_2MoO_6 纳米片,而后在固有的晶体结构和外部作用力的影响下,通过自我组装的方式形成实心 Bi_2MoO_6 微球^[50]。微球结构可以产生较多的密集小孔^[51],增加微球的比表面积,提高光在微球表面的反射效率,和单一晶相的 Bi_2MoO_6 纳米片相比, Bi_2MoO_6 微球具有更高的光利用效率。制备实心纳米微球最常用的方法为溶剂热法和水热法。如缪应纯等采用醇热法制备出约 200 nm 晶粒均匀堆积形成的

实心 Bi₂MoO₆ 微球,用罗丹明 B(RhB)作为探针反应研究了其可见光催化活性^[51]。Xu 等采用柠檬酸钠在水热条件下从 BiOI 微球相变制得了 Bi₂MoO₆ 分级微球,Bi₂MoO₆ 分级微球尺寸大小随着柠檬酸的用量而发生变化,在不含柠檬酸的反应中,存在大量的纳米棒和纳米板,逐渐增大柠檬酸的用量,可以生成大量纳米微球^[50]。对 Bi₂MoO₆ 晶体微球进行光催化性能测试,结果显示在 60 min 内对 RhB 的降解率能达到 88%,而相对应的 Bi₂MoO₆ 纳米板则在 90 min 对 RhB 的降解为 35.5%,这极大地说明形貌的改变能影响 Bi₂MoO₆ 晶体的光催化性能^[51]。

1.4.2 中空 Bi₂MoO₆ 微球

中空 Bi₂MoO₆ 纳米微球与实心 Bi₂MoO₆ 微球类似,主要是由大量的 Bi₂MoO₆ 纳米片堆积而成,但其内部为中空结构,微球表面粗糙且相对疏松^[29],比实心 Bi₂MoO₆ 微球具有更大的比表面积,对光的反射利用率更高。因此,中空 Bi₂MoO₆ 纳米微球的光催化性能会优于 Bi₂MoO₆ 纳米片和实心 Bi₂MoO₆ 纳米微球。同时,中空结构的形貌特征,能吸附更多的污染物,可以充分与曝露在中空内部的部分破碎微球相互反应,最终实现提高光催化活性的效果。在制备中空 Bi₂MoO₆ 纳米微球的过程中,使用单一的方法很难制备出所需要的中空结构,一般采用模板法、金属掺杂或化学沉积等方法^[52-54],通过形成异质结进行制备^[55]。张琴等根据 Bi₂MoO₆ 与 BiOI 在晶体结构上的类似性,以 BiOI 为自牺牲模板,通过原位转化法制备得到 Bi₂MoO₆ 中空微球,同时以甲基橙溶液模拟污染物,结果表明在 80 min 内降解率达到 100%^[29]。

1.4.3 类花状 Bi₂MoO₆ 微球

类花状 Bi₂MoO₆ 纳米微球是基于 Bi₂MoO₆ 纳米微球衍生出来的一类特殊结构,其表面粗糙,形貌类似于花状。类花状 Bi₂MoO₆ 纳米微球大部分是由纳米片构成,表面能形成较多微孔,易与不同元素形成异质结,相对于单一的 Bi₂MoO₆ 纳米片具有更高的光催化活性^[56],因此,研究人员对类花状 Bi₂MoO₆ 纳米微球的制备具有较多关注。制备类花状 Bi₂MoO₆ 纳米微球的方法多使用溶剂热法,通过元素掺杂,模板镶嵌等^[57]方式来形成异质结,从而制备出所需形貌结构。Li 等通过简单的溶剂热法在花状 Bi₂MoO₆ 结构(直径:2.1~3.5 μm)的表面上原位沉淀 CeO₂ 纳米颗粒(尺寸:20~26 nm),制备出新型 CeO₂/Bi₂MoO₆ 异质结,在复合 CeO₂ 后,类花状 Bi₂MoO₆ 未发生明显变化,在 75 min 内对 RhB 染料溶液的降解达到 100%,明显高于纯 CeO₂(26.8%)和纯纳米片状 Bi₂MoO₆(80.3%)^[58]。Cui 等使用简单的溶剂热法在陶瓷管上合成花状

Bi₂MoO₆ 微球,形成薄膜传感器并测量其 H₂S 气体传感性能,测出该传感器具有出色的灵敏度和低灵敏度,检测极限为 0.1 μg/L,在 170 °C 时具有良好的选择性^[59]。

1.5 其他形貌 Bi₂MoO₆

除此之外,Bi₂MoO₆ 晶体还存在其他的形貌结构。如 Bi₂MoO₆ 块状结构^[60],它是由片状 Bi₂MoO₆ 堆积而成,当反应条件如反应溶液的 pH 发生变化时,它可以分解为片状结构或其他相互堆积的块状结构,从而光催化降解特定的污染物。再如通过水热法,改变溶液的 pH 值、温度等外部条件可以制备出棒状 Bi₂MoO₆^[61],这相对于纯片状结构具有更高的光催化性能。如图 3 所示,Bi₂MoO₆ 晶体的其他形貌为常见形貌(片状)的衍生体,或者由几种 Bi₂MoO₆ 常见形貌相互堆积形成。如板状^[23]是由片状 Bi₂MoO₆ 晶体的不断生长形成,树枝状^[25]是由管状 Bi₂MoO₆ 晶体和片状 Bi₂MoO₆ 晶体相互堆叠形成,纳米管状^[61]、纳米盒以及纳米带等形貌各异的结构也均由片状 Bi₂MoO₆ 晶体朝特定方向生长形成。

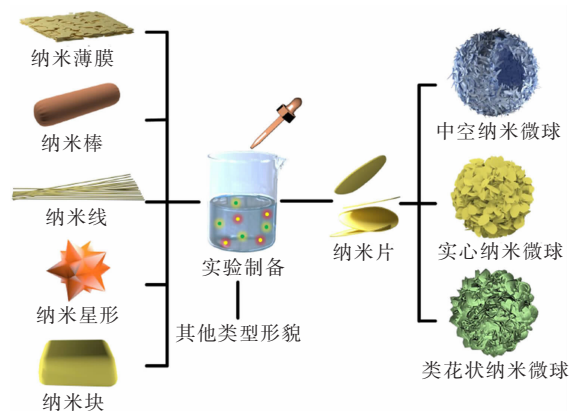


图 3 Bi₂MoO₆ 的形貌

Fig. 3 Topography of Bi₂MoO₆

2 Bi₂MoO₆ 的调控及其影响因素

2.1 制备方法对 Bi₂MoO₆ 形貌的影响

Bi₂MoO₆ 晶体的形貌结构与其制备方法是紧密联系的。目前已经报道的 Bi₂MoO₆ 制备方法主要有固相法、熔融盐法、超声反应法、水热法^[24,62]、溶剂热法^[63-64]、共沉淀法^[65]、溶胶-凝胶法^[66]、热蒸发沉积法等方法,大致合成的化学反应过程如式(1)~式(3)所示,再通过贵金属沉积、离子掺杂、非金属掺杂、半导体复合等方法共同改变 Bi₂MoO₆ 形貌结构,以提高 Bi₂MoO₆ 的光催化性能^[67]。



2.1.1 水热法

水热法主要是利用高温高压的水溶液,溶解某些在大气条件下不溶或难溶于水的物质,让反应溶液中的反应物达到一定过饱和度,从而进行所需物质的结晶和生长。通过水热法形成 Bi_2MoO_6 二维片状结构^[19],再改变其外部反应条件,如时间、溶液 pH 值和温度等再次对 Bi_2MoO_6 晶体进行形貌调控,可将 Bi_2MoO_6 二维片状结构向其他形貌进行转变。让改变形貌后的 Bi_2MoO_6 晶体易与其他物质复合形成异质结,最终达到增强光催化活性的效果。如 Wang 等在片状 Bi_2MoO_6 晶体上负载 $\text{Bi}_{3.64}\text{MO}_{0.36}\text{O}_{6.55}$ 微球,采用传统水热法制备了 $\text{Bi}_{3.64}\text{MO}_{0.36}\text{O}_{6.55}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 异质结构复合材料,其对 RhB 和四环素(TC)的降解效率分别为 89.8% 和 81.3%,对比纯 $\text{Bi}_{3.64}\text{MO}_{0.36}\text{O}_{6.55}$ 和 Bi_2MoO_6 晶体效果更佳,这说明形貌的变化能提供特定的位点与其他物质形成复合材料,从而提高其活性^[62]。除了用简单的水热条件合成片状 Bi_2MoO_6 形貌结构,一般还可以加入表面活性剂或其他试剂来促进特定形貌的合成,如柠檬酸的加入对于 Bi_2MoO_6 纳米的结晶度和尺寸有较大的影响,柠檬酸作为络合剂控制成核和生长速率。乙二胺四乙酸(EDTA)的加入对 Bi_2MoO_6 纳米形貌结构也有较大的影响^[68],能控制晶体的核素、生长和排列,根据加入量的不同最终合成所需要的形貌结构。Wang 等通过调控柠檬酸在水热过程中的含量对 Bi_2MoO_6 的形貌结构进行了研究,当柠檬酸与 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 1:2 时,得到了一个较优值,合成的片状结构较为完整,杂质较少,光催化活性最高^[69]。

2.1.2 固相法

固相法是通过通过对固相材料的一系列加工,最终得到超细粉体的一种方法,属于传统的制备粉体工艺方法。一般情况下,采用该方法合成的产物往往是粒径较大(约 1~3 mm)、比表面积较小、体积较大的颗粒,而且很难控制材料的形态。此外,烧结温度对相变的影响也很大,因此用固态反应制备的 Bi_2MoO_6 的活性与烧结温度有很大的关系^[70]。由于颗粒比表面积小,粒径较大,表面受光激发的电子-空穴对复合程度高,通过控制温度来提高光催化性能受到了限制。因此,目前很少使用该方法调控 Bi_2MoO_6 的形貌结构。

2.1.3 溶剂热法

溶剂热合成法是以不同的溶剂为介质,通过加热使体系处于高温高压的环境,反应物在此环境下溶解

度增大,离子活度增强,发生溶解和结晶,最终得到形貌和化学组分均匀的产物。溶剂热法通常使用的溶剂为乙二醇和乙醇,可合成出片状^[71]、花状、球状、棒状的 Bi_2MoO_6 晶体形貌,再通过调节前驱体浓度、温度和溶剂等实验参数,二次控制 Bi_2MoO_6 晶体的形貌,从而与其他化合物形成“异质结”结构^[63, 72-73]。如 Chen 等以 EDTA 作为溶剂辅助水热法制备出了匕首状的 Bi_2MoO_6 样品^[74]。Tian 等使用乙醇(EG)为溶剂,成功制备出了花状 Bi_2MoO_6 空心微米球可以有效提高 Bi_2MoO_6 的光催化性能^[75]。Zhang 等采用两步法制备了 Bi_2MoO_6 微管,以电纺聚丙烯腈(PAN)微纤维为结构导向的硬模板,通过乙二醇溶热法制备了具有核壳结构的聚丙烯腈/ Bi_2MoO_6 杂化微纤维,这种微管结构的光催化活性高于固态反应制备的 Bi_2MoO_6 和常规 TiO_2 -P25^[45]。

2.1.4 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是以液相为基础,把各类高活性化学物质作为反应前驱体,相互混合均匀,后使其水解缩合,用于合成较为稳定透明溶胶体系的方法。再通过烘干、煅烧等一系列方法,最后得到反应产物^[76]。Umapathy 等采用溶胶-凝胶法制备合成了 Bi_2MoO_6 颗粒纳米结构,以乙基纤维素为表面活性剂,钼酸铵、硝酸铋、柠檬酸为原料,通过搅拌溶解得到湿凝胶,再煅烧得到 Bi_2MoO_6 粒子。所得到的 Bi_2MoO_6 粒子晶型为纯正交晶状,具有明显的纳米颗粒结构,并伴有团聚现象。通过对 4-氯酚进行光催化降解,去除率可达到 91.64%^[66]。与其他合成方法相比,溶胶-凝胶法是一种简便、低成本的制备新型 Bi_2MoO_6 纳米颗粒途径。

2.1.5 其他方法

合成 Bi_2MoO_6 形貌结构的方法除了较为常规的方法之外,还可采用其他不同的来制备不同形貌结构的 Bi_2MoO_6 晶体,其中包括回流法^[77]、熔融盐法、超声反应法、真空辅助纳米铸造法^[4]、热蒸发沉积法等。同时,也可采用多种方法共同合成特定形貌的 Bi_2MoO_6 纳米晶体,如沉淀法和水热法相结合,通过改变反应过程中的条件,来调节 Bi_2MoO_6 纳米颗粒的形貌结构^[78]。Wang 等采用电纺丝技术与煅烧结合的方法,成功地合成了一种新型的树枝状 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 纳米结构,其独特的纳米结构由超细纳米管和超薄纳米片组成,具有较大的比表面积,相对于纯 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 纳米颗粒,显著提高了光催化活性^[79]。

2.2 反应条件对 Bi_2MoO_6 形貌的影响

2.2.1 反应时间

反应时间对 Bi_2MoO_6 形貌结构的影响主要是结

晶过程和粒径大小,通常采用水热和溶剂热反应控制反应时间,调节 Bi₂MoO₆ 的形貌结构。虽然延长反应时间,可以提高产物的结晶度,完善 Bi₂MoO₆ 形貌结构的完整性,但过分的延长反应时间,反而会造成 Bi₂MoO₆ 形貌结构的表面缺陷减少,影响光催化性能^[80]。因此选取适宜的反应时间既能改善晶体的物相组成,形貌状态以及粒径大小,同时也可以制备出光催化性能较为优异的光催化剂。Xu 等在制备分级 Bi₂MoO₆ 微球时探究了时间对 Bi₂MoO₆ 形貌的影响^[50]。在不同的时间下观察 Bi₂MoO₆ 的生长情况,12 h 内反应物向特定的方向缓慢生长出纳米片,延长反应时间至 24,30,36 h 后,粒径大小逐渐扩大,分别为 4.7,25.9,32.5 nm,生成物也逐渐形成微球状形貌,且在 36 h 内无明显变化。继续延长反应时间至 36 h 后,晶体尺寸继续扩大,微球形貌被破坏,形成杂乱的纳米块。这说明,合适的反应时间对 Bi₂MoO₆ 的形貌影响很大^[50]。

2.2.2 反应温度

在制备 Bi₂MoO₆ 产物的众多影响因素中,反应温度同样是影响 Bi₂MoO₆ 形貌结构的重要因素之一,温度的改变能影响 Bi₂MoO₆ 的结晶度和粒径大小。例如在溶剂热的反应中,反应温度低于 200 °C 时,反应生成的 Bi₂MoO₆ 板状结构最为清晰,相较其他温度下生成的 Bi₂MoO₆ 晶体更加完整,光催化活性最高^[78]。因此,在不同的制备条件下选取适宜的温度对形貌结构的形成至关重要。Sun 等采用凝胶-溶胶法制备 Bi₂MoO₆ 晶体,探究了反应温度对 Bi₂MoO₆ 形貌的影响。在反应温度低于 400 °C,生成的 Bi₂MoO₆ 结晶不完全,形貌主要为纳米薄片相互堆叠,升高温度至 450 °C,形貌由不规则纳米片向规则纳米片球状结构转变^[63]。再升高温度至 500 °C 以上,纳米尺寸继续增大,形貌向更大且不规则的纳米片结构转变。对不同温度下的 Bi₂MoO₆ 形貌进行光催化测试发现,当反应温度为 450 °C 时得到纳米片球状形貌的 Bi₂MoO₆,在可见光照射 5 h 后对苯酚的光降解效率达到 99.3%^[63]。

2.2.3 反应溶液的 pH 值

pH 值对 Bi₂MoO₆ 形貌结构的影响同样至关重要,在使用水热法制备催化剂时,pH 值主要影响晶体的粒径和比表面积。Bi₂MoO₆ 晶体在酸性条件下易形成具有暴露{010}面的纳米片,且沿此方向生长为纳米片结构,在碱性条件下易形成一维纳米棒。在合成 Bi₂MoO₆ 的过程中,通过调整溶液 pH 值改变合成条件,可以发现反应溶液 pH 值的变化对产物的形貌结构有显著影响。当 Bi/Mo 的比值为 2:1 时(名义上是

Aurivillius 结构的复合),低 pH 易导致 γ -Bi₂MoO₆ 的形成,具有 Aurivillius 型结构;而中性和高 pH 易导致 Bi₂MoO₆/Bi₂O₃ 和 Bi₂O₃ 的形成,使其催化剂结构不完整,形貌不完善,最终光催化活性不如 γ -Bi₂MoO₆^[81]。同时,调整反应溶液的 pH 值还可以控制 Bi₂MoO₆ 沿着不同的晶体方向生长,从而改变 Bi₂MoO₆ 的形貌结构。Ribeiro 等采用水热法和溶剂热法合成 Bi₂MoO₆ 光催化,在不同溶液 pH 值下,Bi₂MoO₆ 形貌的生长情况均有不同。当反应物以乙二醇做溶剂,在酸性条件下(pH=2),易形成 Bi₂MoO₆ 纳米微球,平均尺寸约为 2 μ m,球体表面均匀分布,由厚度约为 17 nm 的纳米薄片组成^[82]。逐渐增大溶液 pH 值(pH=5~8),Bi₂MoO₆ 形貌开始由不同形状的纳米块组成,平均尺寸约为 5~10 μ m,表面非常粗糙且相互堆叠。这主要是由于溶液 pH 值的变化直接关系到晶体的成核和生长动力学,H⁺和 OH⁻离子的存在能导致溶液离子和分子的优先吸附,可以促进纳米颗粒的生长,使其形貌发生变化^[78]。

3 Bi₂MoO₆ 的应用

3.1 环境净化

Bi₂MoO₆ 晶体能有效地将废水中有害有机物分解为 H₂O 和 CO₂ 等无机小分子,而不同形貌结构的 Bi₂MoO₆ 晶体具有不同的降解速率^[83]。目前对光催化性能研究较多的主要为染料废水中降解有机物^[84]。如对罗丹明 B 的降解,相对于纯片状 Bi₂MoO₆ 晶体,具有更大比表面积的 Bi₂MoO₆ 晶体形貌结构具有更高的光催化活性。这主要是由于催化剂的比表面积越大,吸附的染料分子和产生的活性位点会越多,从而导致催化剂的光催化性能提升。如 Li 等制备的 Bi₂MoO₆ 微球相较于片状 Bi₂MoO₆ 对罗丹明 B 的降解在 240 min 内提高了 65%^[21]。同时,Bi₂MoO₆ 晶体对废水中抗生素的降解也能起到较好的作用,如 Bai 等制备的中空微球类 Bi₂MoO₆ 晶体对盐酸四环素的降解能达到 92%,而盐酸四环素的自降解能力仅为 26%,这说明特定的 Bi₂MoO₆ 晶体形貌特征可以为盐酸四环素的吸附和降解提供更多的表面活性位点,从而提高光催化活性^[27]。除此之外,晶体形貌的各异性不仅仅在有机污染废水方面具有良好的性能,还对某些难还原的高价重金属离子有较为突出的还原能力。如对含有 Cr⁶⁺的废水进行处理,中空球状结构的 Bi₂MoO₆ 晶体较纯片状结构的 Bi₂MoO₆ 晶体的效果会更好。Xu 等制备 0 维 Bi₂MoO₆ 量子点和二维 Bi₂MoO₆ 纳米片相结合的形

貌结构,对Cr(VI)的还原达到96.1%。而纯片状 Bi_2MoO_6 仅为40%左右^[25]。

3.2 能源催化应用

在科技高度发展的今天,资源匮乏的危机越来越严重。开发利用新能源在今天已然成为一个挑战。而对 Bi_2MoO_6 形貌特征的研究中, Bi_2MoO_6 晶体可以为新能源的开发利用提供新的方向。

光电应用是当前最热门的研究之一。纳米微球由于具有开放的几何形状、高反应面与集流器的独立接触等优点,被认为是一种很有前途的高效光电化学(PEC)水裂解体系结构,通过垂直排列的 Bi_2MoO_6 纳米薄片阵列,光生电荷在 Bi_2MoO_6 微球中的利用得到了优化,为今后的改进提供了明确的指导^[64]。Wu等合成了 Bi_2MoO_6 纳米板,通过各种牺牲剂和非贵金属沉积方法来提高 Bi_2MoO_6 晶体的析氢效率,使得析氢效率最高可达 $438\text{ }\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ^[23]。同样, NH_3 生产的传统工业方法会造成大量的环境污染,而光电催化技术的使用实现了 NH_3 无污染、高效、节能的生产,XING等^[89]通过选择制备中空 Bi_2MoO_6 晶体,所得样品对 NH_3 的产生达到了 $20.46\text{ }\mu\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{h})$,说明中空结构的构建有利于 NH_3 的生成。除此之外, Bi_2MoO_6 催化剂形貌的变化对太阳能光伏电池的研究也起到了一定的影响,通过染料敏化作用来制备太阳能电池,改变光吸收速率,提高光转化率,从而实现能源的高效利用。同时,不同形貌的 Bi_2MoO_6 光催化剂也可以在 CO_2 还原中起到一定的作用,通过构建不同的半导体体系,来提高 Bi_2MoO_6 在光催化还原 CO_2 中的还原速率^[86]。通过太阳能直接转换 CO_2 是一项很有前景的工作,Zhang等合成的三维 Bi_2MoO_6 纳米微球,由于其纯度高、可见光响应好、比表面积大等特性,对 CO_2 还原的产率达 $41.5\text{ }\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ^[1]。

3.3 抗菌净化

近年来,随着生活水平的不断提高,人们逐渐认识到细菌和病毒的危害,光催化杀菌消毒具有安全高效的优点,因而光催化技术对细菌的杀灭开始受到了人们的关注。在光催化过程中,催化剂产生光生电子和空穴,能与吸附在催化剂表面的 O_2 和 H_2O 发生反应,反应生成超氧化物和不同的自由基,在不同有机溶液中与之作用,可以产生有害于细菌病毒的中间体物质,能破坏细菌的生活环境和生命结构,从而达到杀菌抑菌的作用。而不同形貌的 Bi_2MoO_6 晶体可以提供不同的活性位点,达到特定杀菌的作用。Xu等通过制备 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 微球来抑制大肠杆菌,在可见光照射60 min后,细菌灭活率可达99.9%以上^[2]。

4 结论与展望

Bi_2MoO_6 光催化剂由于对太阳光利用率低、电子与空穴复合速率快、能带较宽等缺陷,目前还不能达到商业应用标准,但是可以通过调控形貌来克服以上缺点,进而提高其光催化性能。对 Bi_2MoO_6 晶体进行形貌调控时可以从以下几个方面进行调节:

1) 目前,对 Bi_2MoO_6 晶体的光催化降解反应主要针对液相中的有机污染物,而对气相和固相中污染物的光催化降解研究较少,研究者应增加 Bi_2MoO_6 晶体在气相和固相中光催化降解反应的研究。如在气相条件下,不同形貌的 Bi_2MoO_6 晶体能充分的与污染物接触,并吸收更多的光照,从而达到增强光催化活性的目的。因此,对不同相中污染物的光催化降解研究在未来具有很好的光催化前景;

2) 各种形貌结构的 Bi_2MoO_6 晶体都易受到外部条件的影响,如反应时间、反应温度、pH值等因素的影响,导致其稳定性下降,如何提高 Bi_2MoO_6 晶体的抗干扰能力是今后的研究重点,此外,在调控 Bi_2MoO_6 晶体形貌结构时还要考虑光腐蚀的影响;

3) 从制备方法和改性手段2方面同时调控 Bi_2MoO_6 晶体形貌,能极大地提高 Bi_2MoO_6 晶体的光催化性能,使其在处理能源与环境的问题上发挥更大的作用。可以预测, Bi_2MoO_6 晶体形貌结构的研究必将会是以后改进 Bi_2MoO_6 晶体的热点。

参考文献:

- [1] ZHANG X, REN G, ZHANG C, et al. Photocatalytic reduction of CO_2 to CO over 3D Bi_2MoO_6 microspheres: simple synthesis, high efficiency and selectivity, reaction mechanism[J]. Catalysis Letters, 2020, 150(9):2510–2516.
- [2] XU Y S, ZHANG Z J, ZHANG W D. Facile preparation of heterostructured $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ hollow microspheres with enhanced visible-light-driven photocatalytic and antimicrobial activity[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(4):1240–1247.
- [3] 雷晋洪, 沈强华, 蔡晨龙, 等. 工业氨氮废水的处理方法探讨[J]. 有色金属科学与工程, 2020(3):99–104.
- [4] HAO Y, DONG X, ZHAI S, et al. Towards understanding the photocatalytic activity enhancement of ordered mesoporous Bi_2MoO_6 crystals prepared via a novel vacuum-assisted nanocasting method[J]. RSC Advances, 2016, 6(42):35709–35718.
- [5] 李笑笑, 杨凯, 曾德彬, 等. 微波水热法制备棒状 BiPO_4 催化剂及其光催化性能研究[J]. 有色金属科学与工程, 2019, 10(4):78–84.
- [6] 张梦凡, 张振民, 贾静雯, 等. Z-型异质结光催化剂的设计、制备和应用研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2020, 11(3):18–32.
- [7] 周锋, 任向红, 刘建友, 等. 光催化降解水体有机污染物的研究进展[J]. 材料工程, 2018, 46(10):9–19.

- [8] 宋东东, 高彦华, 李文旭, 等. Bi₂WO₆ 光催化机理分析与性能优化的研究进展[J]. 化工科技, 2017, 25(6):74–80.
- [9] 李跃军, 曹铁平, 梅泽民, 等. Ce 掺杂 Bi₂MoO₆/TiO₂ 纳米纤维异质结的制备及可见光催化性能[J]. 无机化学学报, 2018, 34(4):689–696.
- [10] HE R, CAO S, ZHOU P, et al. Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(7):989–1007.
- [11] 杜瑞安, 马小帅, 张萌迪, 等. 多壁碳纳米管/TiO₂ 复合材料的合成及其光催化性能[J]. 有色金属科学与工程, 2019,10(5):75–84.
- [12] 王立艳, 张晓佳, 李嘉冰, 等. 纳米 N-TiO₂ 的制备、表征及光催化性能研究[J]. 无机盐工业, 2018(10):82–86.
- [13] 王笑竹, 张凤君, 钟爽, 等. BiOBr 可见光催化剂的研究进展[J]. 环境污染与防治, 2018, 40(8):937–942.
- [14] ZHOU L, WANG W Z, ZHANG L S. Ultrasonic-assisted synthesis of visible-light-induced Bi₂Mo₆ (M = W, Mo) photocatalysts[J]. J Mol Catal A-Chem, 2007, 268(1–2):195–200.
- [15] ZHANG S C, ZHANG CA, MAN Y, et al. Visible-light-driven photocatalyst of Bi₂WO₆ nanoparticles prepared via amorphous complex precursor and photocatalytic properties[J]. J Solid State Chem 2006,179(1):62–69.
- [16] 李红花, 李坤威, 汪浩. α-Bi₂Mo₃O₁₂ 和 γ-Bi₂MoO₆ 的水热合成及可见光催化性能[J]. 无机化学学报, 2009, 25(3):512–516.
- [17] TIAN G H, CHEN Y J, ZHOU W, et al. Facile solvothermal synthesis of hierarchical flower-like Bi₂MoO₆ hollow spheres as high performance visible-light driven photocatalysts[J]. J Mater Chem, 2011, 21(3):887–892.
- [18] LI H, LIU J, HOU W, et al. Synthesis and characterization of g-C₃N₄/Bi₂MoO₆ heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 160/161:89–97.
- [19] ZHANG L W, XU T G, ZHAO X, et al. Controllable synthesis of Bi₂MoO₆ and effect of morphology and variation in local structure on photocatalytic activities[J]. Appl Catal B-Environ, 2010, 98(3/4):138–146.
- [20] MENG X, ZHANG Z. Bi₂MoO₆ co-modified by reduced graphene oxide and palladium (Pd²⁺ and Pd⁰) with enhanced photocatalytic decomposition of phenol[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 209:383–393.
- [21] LI J, LIU X, SUN Z, et al. Mesoporous yolk-shell structure Bi₂MoO₆ microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. Ceramics International, 2015, 41(7): 8592–8598.
- [22] 张萌迪, 陈范云, 马小帅, 等. 纳微结构 Ag₂CO₃ 光催化材料的制备及其在光催化的应用[J]. 有色金属科学与工程, 2019,10(2):52–61.
- [23] WU X, HART J N, WEN X, et al. Improving the photo-oxidative performance of Bi₂MoO₆ by harnessing the synergy between spatial charge separation and rational co-catalyst deposition[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(11):9342–9352.
- [24] DAI Z, QIN F, ZHAO H, et al. Time-dependent evolution of the Bi_{3.64}Mo_{0.36}O_{6.55}/Bi₂MoO₆ heterostructure for enhanced photocatalytic activity via the interfacial hole migration [J]. Nanoscale, 2015, 7(28):11991–11999.
- [25] XU J, YUE J, NIU J, et al. Synergistic removal of Cr (VI) and dye contaminants by 0D/2D bismuth molybdate homojunction photocatalyst under visible light[J]. Appl Surf Sci, 2019, 484: 1080–1088.
- [26] LIU X T, GU S N, ZHAO Y J, et al. BiVO₄, Bi₂WO₆ and Bi₂MoO₆ photocatalysis: A brief review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 56:45–68.
- [27] BAI J, LI Y, LIU J, et al. 3D Bi₂MoO₆ hollow mesoporous nanostructures with high photodegradation for tetracycline [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 240:91–95.
- [28] STELO F, KUBLIK N, ULLAH S, et al. Recent advances in Bi₂MoO₆ based Z-scheme heterojunctions for photocatalytic degradation of pollutants[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 829:154591.
- [29] 张琴, 汪晓凤, 段芳, 等. Bi₂MoO₆ 中空微球的制备及其光催化性能[J]. 无机化学学报, 2015, 31(11):2152–2158.
- [30] 石文超. 钼酸铋薄膜的化学溶液制备技术及其性能表征[J]. 化工管理, 2015(17):153.
- [31] 张娟娟, 窦远明, 李静, 等. Bi₂MoO₆ 薄膜电极光电催化氧化处理氰化物的研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(3):738–744.
- [32] ZHAO X, XU T, YAO W, et al. Synthesis and photoelectrochemical properties of thin bismuth molybdates film with various crystal phases[J]. Thin Solid Films, 2009, 517 (20):5813–5818.
- [33] 满毅, 宗瑞隆, 朱永法. Bi₂MoO₆ 纳米薄膜的制备及其光电性能[J]. 物理化学学报, 2007, (11):1671–1676.
- [34] MAN Y, ZONG R, ZHU Y. Preparation and photoelectrochemical properties of Bi₂MoO₆ films[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2007, 23(11):1671–1676.
- [35] 郭吾卿, 余萍, 肖定全, 等. 钼酸铋薄膜的化学溶液制备技术及其性能表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(增刊 2):192–195.
- [36] 杜永芳, 宋继梅, 王红, 等. 片状和颗粒状 γ-Bi₂MoO₆ 的水热合成及可见光催化性能[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(10):73–76.
- [37] 张婷, 黄剑锋, 曹丽云, 等. 微波水热合成时间对 Bi₂MoO₆ 微晶形貌和可见光催化性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(5):710–714.
- [38] LI Z, WU Z, ZHANG S, et al. Defect state of indium-doped bismuth molybdate nanosheets for enhanced photoreduction of chromium(vi) under visible light illumination[J]. Dalton Trans, 2018, 47(24):8110–8120.
- [39] ZHENG Y, ZHOU T, ZHAO X, et al. Atomic interface engineering and electric-field effect in ultrathin Bi₂MoO₆ nanosheets for superior Lithium Ion storage [J]. Advanced Materials, 2017, 29 (26):1700396.
- [40] LI S, HU S, JIANG W, et al. Hierarchical architectures of bismuth molybdate nanosheets onto nickel titanate nanofibers: Facile synthesis and efficient photocatalytic removal of tetracycline hydrochloride[J]. J Colloid Interface Sci, 2018, 521: 42–49.
- [41] 胡海琴, 宁鹏, 周亚运, 等. 片状 γ-Bi₂MoO₆ 的离子液体辅助水热合成及其增强的光催化活性[J]. 安徽大学学报(自然科学版), 2013, 37(6):95–103.

- [42] 兰木, 向钢, 辜刚旭, 等. 一种晶体表面水平纳米线生长机理的蒙特卡罗模拟研究[J]. 物理学报, 2012, 61(22):452-457.
- [43] 方晓生, 张立德. 气相法合成一维无机纳米材料的研究进展[J]. 无机化学学报, 2006(9):1555-1567.
- [44] SUN Y, WANG W, SUN S, et al. A general synthesis strategy for one-dimensional Bi_2MoO_6 ($M = \text{Mo}, \text{W}$) photocatalysts using an electrospinning method[J]. Cryst Eng Comm, 2013, 15(39):7959.
- [45] ZHANG M, SHAO C, ZHANG P, et al. Bi_2MoO_6 microtubes: Controlled fabrication by using electrospun polyacrylonitrile microfibers as template and their enhanced visible light photocatalytic activity[J]. J Hazard Mater, 2012, 225-226:155-163.
- [46] ZHANG M, SHAO C, MU J, et al. One-dimensional $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ hierarchical heterostructures with enhanced photocatalytic activity[J]. Cryst Eng Comm, 2012, 14(2):605-612.
- [47] ZHAO J, LU Q, WANG Q, et al. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles on Bi_2MoO_6 nanofibers: One-dimensional heterostructures synergistic system with enhanced photocatalytic activity [J]. Superlattices and Microstructures, 2016, 91:148-157.
- [48] ZHAO J, LU Q, WEI M, et al. Synthesis of one-dimensional $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ heterostructures by electrospinning process with enhanced photocatalytic activity[J]. J Alloy Compd, 2015, 646: 417-424.
- [49] ZHENG F L, LI G R, YU X L, et al. Synthesis of bismuth molybdate nanowires via electrodeposition-heat-treatment method[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2009, 12(8): K56-K58.
- [50] XU M, ZHANG W D. Hydrothermal synthesis and photocatalytic performance of hierarchical Bi_2MoO_6 microspheres using BiOI microspheres as self-sacrificing templates[J]. J Solid State Chem, 2015, 227:247-254.
- [51] 缪应纯, 王刚, 陈广, 等. 醇热制备微球 Bi_2MoO_6 及其光催化活性[J]. 化学试剂, 2014, 36(2):160-164.
- [52] LI Z, MENG X, ZHANG Z. Few-layer MoS_2 nanosheets - deposited on Bi_2MoO_6 microspheres: A Z-scheme visible-light photocatalyst with enhanced activity[J]. Catal Today, 2018, 315: 67-78.
- [53] ZHANG J, MA Z. Flower-like $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 71: 156-164.
- [54] 缪应纯, 潘改芳, 霍宇凝, 等. 原位稀土修饰 Bi_2MoO_6 高效可见光催化剂[J]. 无机化学学报, 2014, 30(7):1587-1592.
- [55] XU Y S, YU Y X, ZHANG W D. Wide bandgap $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ - Coupled Bi_2MoO_6 heterostructured hollow microspheres: one-pot synthesis and enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014, 14(9):6800-6808.
- [56] MIAO Y, YIN H, PENG L, et al. $\text{BiOBr}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ composite in flower-like microspheres with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation[J]. RSC Advances, 2016, 6(16): 13498-13504.
- [57] 张霞, 李艳, 李丹青, 等. 银耳状钼酸铋纳米花的合成及其锂离子电池性能研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(1):132-135.
- [58] LI S, HU S, JIANG W, et al. Facile synthesis of cerium oxide nanoparticles decorated flower-like bismuth molybdate for enhanced photocatalytic activity toward organic pollutant degradation[J]. J Colloid Interface Sci, 2018, 530:171-178.
- [59] CUI X, XU Y, ZHANG X, et al. In-situ deposited flower-like Bi_2MoO_6 microspheres thin film based sensors for highly selective detection of ppb-level H_2S at low temperature[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 247:681-690.
- [60] WANG S F, XU J, ZHANG Y, et al. Synthesis of $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ spheres and their photocatalytic activities for degradation of rhodamine B[J]. Advanced Materials Research, 2012, 476/478: 988-993.
- [61] WU M, WANG Y, XU Y, et al. Self-supported Bi_2MoO_6 nanowall for photoelectrochemical water splitting[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(28):23647-23653.
- [62] WANG M, YOU M Y, ZHANG K, et al. $\text{Bi}_{304}\text{Mo}_{186}\text{O}_{655}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ heterostructure composite with enhanced photocatalytic activity for organic pollutants degradation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 766:1037-1045.
- [63] SUN M, GUO P, WANG M, et al. The effect of calcination temperature on the photocatalytic performance of Bi_2MoO_6 for the degradation of phenol under visible light[J]. Optik, 2019, 199: 163319.
- [64] ZHANG M Y, SHAO C L, MU J B, et al. Hierarchical heterostructures of Bi_2MoO_6 on carbon nanofibers: controllable solvothermal fabrication and enhanced visible photocatalytic properties[J]. J Mater Chem, 2012, 22(2):577-584.
- [65] XUE L, DA X A, RUI Z, et al. Highly efficient photocatalytic activity of g- C_3N_4 quantum dots (CNQDs)/ $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ nanoheterostructure under visible light[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 178:163-168.
- [66] UMAPATHY V, MANIKANDAN A, ARUL A S, et al. Structure, morphology and opto-magnetic properties of Bi_2MoO_6 nano-photocatalyst synthesized by sol-gel method[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(10):3271-3278.
- [67] KUMARA R, SUDHAICA A, RAIZADAA P, et al. An overview on bismuth molybdate based photocatalytic systems: Controlled morphology and enhancement strategies for photocatalytic water purification[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020(8):104291.
- [68] MU J J, ZHENG G H, MA Y Q. Morphology and photocatalytic properties of $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ tuned by stirring and surfactant EDTA assistant[J]. Journal of Electronic Materials, 2016, 46(1):596-601.
- [69] WANG Y. Controllable growth of Bi_2MoO_6 nanoplates by citric acid assisted hydrothermal process and their photocatalytic properties[J]. MATEC Web of Conferences, 2016, 67:06042.
- [70] PENG Y, ZHANG Y, TIAN F, et al. Structure tuning of Bi_2MoO_6 and their enhanced visible light photocatalytic performances[J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2017, 42 (5):347-372.

- [71] SUN C, XU Q, XIE Y, et al. High-efficient one-pot synthesis of carbon quantum dots decorating Bi₂MoO₆ nanosheets heterostructure with enhanced visible-light photocatalytic properties[J]. *J Alloy Compd*, 2017, 723:333–344.
- [72] WAN S, OU M, ZHONG Q, et al. Construction of Z-scheme photocatalytic systems using ZnIn₂S₄, CoOxloaded Bi₂MoO₆ and reduced graphene oxide electron mediator and its efficient nonsacrificial water splitting under visible light[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 325:690–699.
- [73] 张振民, 贾静雯, 张梦凡, 等. 双钙钛矿光催化剂材料研究进展[J]. *有色金属科学与工程*, 2020, 11(4):14–22.
- [74] 陈渊, 杨家添, 谢祖芳, 等. 乙二醇四乙酸辅助水热法制备钼酸铋及其可见光催化活性[J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(1):80–88.
- [75] 高俊杰, 郭鹏瑶, 高文皓, 等. 反应时间对 Bi₂MoO₆ 晶体形貌和可见光催化性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2016, 37(9):11–16.
- [76] CHEN T, WANG M H, MA X Y. Preparation in Acidic and Alkaline Conditions and Characterization of α -Bi₂Mo₃O₁₂ and γ -Bi₂MoO₆ Powders[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, 45(8): 4375–4379.
- [77] DUMRONGROJTHANATH P, THONGTEM T, PHURUANGRAT A, et al. Glycolthermal synthesis of Bi₂MoO₆ nanoplates and their photocatalytic performance[J]. *Materials Letters*, 2015, 154:180–183.
- [78] ZHU Y N, MU J J, ZHENG G H, et al. Morphology, photocatalytic and photoelectric properties of Bi₂MoO₆ tuned by preparation method, solvent, and surfactant[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(15):17347–17356.
- [79] WANG Q, SUN K, LU Q, et al. Synthesis of novel elm branch-like hierarchical γ -Bi₂MoO₆ nanostructures with enhanced visible-light-driven photocatalytic performance[J]. *Dyes and Pigments*, 2018, 155:194–201.
- [80] 高俊杰, 郭鹏瑶, 高文皓, 等. 反应时间对 Bi₂MoO₆ 晶体形貌和可见光催化性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2016, 37(9):11–16.
- [81] GUO W, LI H, TENG W, et al. Effect of the pH value of synthesis conditions on the phase structure and photocatalytic properties of bismuth molybdates synthesized using a hydrothermal method[J]. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 2015(5):24.
- [82] SILVA R C, AZARIO L M. Facile solvo-hydrothermal synthesis of Bi₂MoO₆ for the photocatalytic reduction of CO₂ into ethanol in water under visible light[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2019, 127(2):1059–1071.
- [83] YU H B, JIANG L B, WANG H, et al. Modulation of Bi₂MoO₆-Based Materials for Photocatalytic Water Splitting and Environmental Application: a Critical Review[J]. *Small*, 2019, 15 (23):1901008.
- [84] 王书红, 刘新, 孔斌, 等. 氧化铈/Bi₂MoO₆ 纳米复合材料的制备及其增强光催化降解性能研究[J]. *有色金属科学与工程*, 2019,10(2):88–99.
- [85] XING Z, KONG W, WU T, et al. Hollow Bi₂MoO₆ Sphere Effectively Catalyzes the Ambient Electroreduction of N₂ to NH₃[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(15):12692–12696.
- [86] YE L Q, DENG Y, WANG L, et al. Bismuth-based photocatalysts for solar photocatalytic carbon dioxide conversion[J]. *Chem Sus Chem*, 2019, 12(16):3671–3701.