

综述

## 钼酸铋光催化剂的制备及应用研究进展

许丹<sup>1</sup>, 于彩莲<sup>1\*</sup>, 彭显龙<sup>2</sup>, 燕红<sup>1</sup>, 李芬<sup>1</sup>, 杨莹<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨理工大学 材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150080; 2. 东北农业大学 资源与环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150030)

**摘要:** 光催化作为新型环境友好的绿色技术, 在生态环境修复和清洁能源生产等方面具有巨大的潜力。选择高效且经济的光催化材料是实现高效光催化技术的关键。钼酸铋纳米材料因其独特的层状结构而备受关注。该文从晶体结构及光催化机理、制备方法、常见的改性方式综述了钼酸铋纳米材料在光催化领域的研究进展, 着重讨论了钼酸铋在光催化领域的应用, 包括光催化 CO<sub>2</sub> 还原、降解污染物、析氢以及固氮。并对钼酸铋纳米材料在光催化领域面临的挑战及未来前景进行了展望。

**关键词:** 钼酸铋; 光催化; 纳米材料; 二氧化碳还原; 降解; 光催化析氢

中图分类号: O643.36; O644.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 10-2131-12

## Research progress in preparation and application of bismuth molybdate photocatalysts

XU Dan<sup>1</sup>, YU Cailian<sup>1\*</sup>, PENG Xianlong<sup>2</sup>, YAN Hong<sup>1</sup>, LI Fen<sup>1</sup>, YANG Ying<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, Heilongjiang, China; 2. School of Resources and Environment, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, Heilongjiang, China)

**Abstract:** Photocatalysis, a new environment-friendly green technology, shows great potential in ecological environment restoration and clean energy production. The selection of efficient and economical photocatalytic materials is the key to achieve efficient photocatalytic technology, with bismuth molybdate nanomaterials attracting much attention from the academic community due to their unique layered structure. Herein, the research progress on bismuth molybdate nanomaterials in the field of photocatalysis was reviewed from the aspects of crystal structure, preparation methods and common modifications, while the application of bismuth molybdate in the field of photocatalysis, including photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, photocatalytic degradation of pollutants, photocatalytic hydrogen evolution and photocatalytic nitrogen fixation, was emphatically elaborated. Finally, the challenges and prospects of bismuth molybdate nanomaterials in photocatalysis were discussed.

**Key words:** bismuth molybdate; photocatalysis; nanomaterials; carbon dioxide reduction; degradation; photocatalytic hydrogen evolution

随着城市化和工业化进程的不断加速, 能源紧缺、温室效应、水污染等环境问题日益严峻<sup>[1-3]</sup>。自光合作用提出以来, 人们对光的认识也在逐步深入。1972 年, FUJISHIMA 等<sup>[4]</sup>发现, 在紫外光照射下, TiO<sub>2</sub> 电极可以将水分解为 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>, 自此揭开了多相光催化新时代的序幕。近年来, 光催化的研究受

到极大重视<sup>[5-7]</sup>。同时, 光催化技术在环境治理中应用广泛, 例如: 光催化分解水产生 H<sub>2</sub> 以缓解能源危机<sup>[8]</sup>、光催化 CO<sub>2</sub> 还原制备 CO<sup>[9]</sup>、甲烷<sup>[10]</sup>、甲醇<sup>[11]</sup>、乙醇<sup>[12]</sup>等高附加值产物以减少温室气体<sup>[13]</sup>、光催化降解废水污染物以达到水体净化的目的<sup>[14-15]</sup>。目前, 利用可见光光催化技术高效解决生态环境问题仍面

收稿日期: 2023-09-25; 定用日期: 2023-11-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230808

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22278099、22278100)

作者简介: 许丹 (1996—), 女, 硕士生, E-mail: 1286012423@qq.com。联系人: 于彩莲 (1975—), 女, 教授, E-mail: lgyucailian@163.com。

临 2 个巨大挑战：一是对太阳辐射的有效调控和精细控制；二是选择并制备合适的光催化材料，以提高光催化活性，进而实现净化环境的目的<sup>[16]</sup>。

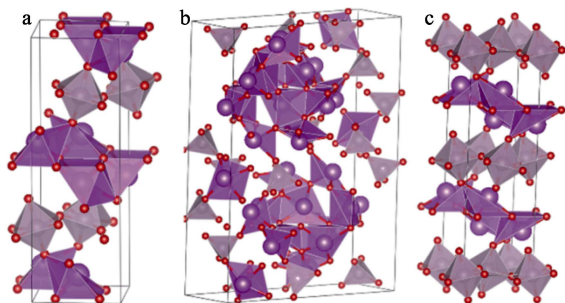
1979 年，INOUE 等<sup>[17]</sup>使用 TiO<sub>2</sub>、ZnO、CdS 等半导体作为光催化剂，在可见光照射下光催化还原 CO<sub>2</sub> 可制备碳氢燃料。随着研究的深入，半导体材料因其低毒、经济高效、光化学性质稳定等特点而在光催化领域得到了广泛应用<sup>[18-21]</sup>。在众多光催化半导体材料中，Bi(III)基半导体材料因其独特的能带结构和良好的光催化活性而备受关注<sup>[22-23]</sup>。其中，具有直接带隙的钼酸铋（Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>）半导体材料因其储量丰富、光学性能优异而被广泛研究。

该文从钼酸铋半导体材料的制备、常见的改性方法、其在光催化领域的应用，以及最新研究成果等方面进行总结，指出未来钼酸铋在光催化领域面临的挑战和发展前景，以期给读者清晰的认识，推进这一领域的研究。

## 1 钼酸铋的晶体结构及光催化机理

### 1.1 钼酸铋的晶体结构

Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 作为一种 N 型半导体，具有独特的层状结构，主要是由 (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> 层和 (MoO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> 层交替组成的<sup>[24]</sup>。此外，不同的成分、结构为其应用环境提供了多种选择。钼酸铋的化学通式为 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nMoO<sub>3</sub>，当 n=3、2 和 1 时，分别对应 α-Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub>、β-Bi<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 和 γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>。上述 3 种晶型的晶体结构如图 1 所示<sup>[25]</sup>。研究发现，上述 3 种晶型的晶体结构和能带位置存在差异，其中 γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 相的电子层间的电荷存在静电作用，促进了电荷分离，并且 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 的化学性质相对稳定，在可见光区域表现出较强的光吸收能力和光催化活性，因此，常被应用于光催化领域的研究<sup>[26]</sup>。



紫色球体为 Bi、灰色球体为 Mo、红色球体为 O；a—α-Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub>；b—β-Bi<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>；c—γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>

图 1 钼酸铋的晶体结构图<sup>[25]</sup>

Fig. 1 Crystal structure diagram of bismuth molybdate<sup>[25]</sup>

### 1.2 钼酸铋的光学特性

Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 是一种典型的 Aurivillius 化合物。其中，

Aurivillius 相层状氧化物的通式为 [Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>][A<sub>n-1</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>]（n 为钙钛矿层，A 为碱金属，B 为过渡金属），常见的包括 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> (n=1、2、3)、Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> (n=1)<sup>[27]</sup>、BiVO<sub>4</sub> (n=1)<sup>[28]</sup>、Bi<sub>3</sub>TiNbO<sub>9</sub> (n=2)<sup>[29]</sup>、Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (n=3)<sup>[30]</sup> 等，当 n 为分数时则为混合相 Aurivillius 化合物，随着钙钛矿层数的不断增加，其制备也愈发困难。众所周知，Aurivillius 层状钙钛矿家族具有优异的铁电特性，有利于促进光催化过程中光生载流子的分离和迁移<sup>[31-32]</sup>。早在 2004 年，GROSSO 等<sup>[33]</sup>提出了铁电材料在光催化领域的应用潜力，自此兴起了铁电材料光催化领域的研究“热潮”。尽管铁电材料其内部的自发极化电场是提高光催化效率的重要“利器”，但仍然存在很多缺陷。除了拥有较大的自发极化强度以外，合适的带隙更是确保铁电材料能够吸收更多可见光的关键。过宽的带隙导致铁电材料只能吸收 400 nm 波长以下的紫外光，而过窄的带隙则导致电子容易从导带返回价带，使其复合的可能性增加，导致氧化还原能力下降。研究发现，当铁电光催化材料的带隙范围在 1.8~2.8 eV 时，可以有效地捕获可见光，进而保持足够的氧化还原能力<sup>[34-35]</sup>。图 2 显示了一些 Bi 基光催化剂的能带位置，大部分带隙 < 3.0 eV<sup>[36]</sup>。因此，单一的 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 凭借其合适的带隙宽度、能级结构和较强的自发极化电场能够阻碍光生电子-空穴对的内部复合，提高光催化效率，可见光照射下可以发生氧化还原反应，特别是在光催化 CO<sub>2</sub> 还原制备 CH<sub>4</sub><sup>[37]</sup>、光催化分解水<sup>[38]</sup>以及光催化氧化降解水中污染物<sup>[39]</sup>等领域，是有效的可见光响应催化剂。

### 1.3 钼酸铋光催化机理

钼酸铋的价带（VB）主要是 Bi 原子的 6s 轨道和 O 原子的 2p 轨道发生能级杂化。其导带（CB）主要由 Mo 原子的 4d 轨道组成，降低了半导体材料的对称性，使其带隙变窄。根据密度泛函理论（DFT）计算可知，钼酸铋的带隙宽度为 2.5~2.8 eV<sup>[40]</sup>。因其带隙宽度适中，当可见光照射时，其 VB 能级上的电子（e<sup>-</sup>）被激发，形成带负电荷的电子跃迁至 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 的 CB 能级，生成光生空穴（h<sup>+</sup>），Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 半导体内会产生光生电子-空穴对，使得光催化材料具有一定的氧化还原能力，H<sub>2</sub>O 被空穴对氧化为 O<sub>2</sub> 和 H<sup>+</sup>，CO<sub>2</sub> 则会被电子还原为有机物分子，同时光催化析出 H<sub>2</sub>，缓解温室效应的同时也有利于解决能源短缺的问题。再者，其内部电场中由于电荷转移产生了羟基自由基（•OH）、超氧自由基（•O<sub>2</sub><sup>-</sup>）等，通过氧化还原反应，不仅可以将废水中的有机污染物去除，还可以与 N<sub>2</sub> 发生反应并将其还原为 NH<sub>3</sub>。Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 光催化机理如图 3 所示。

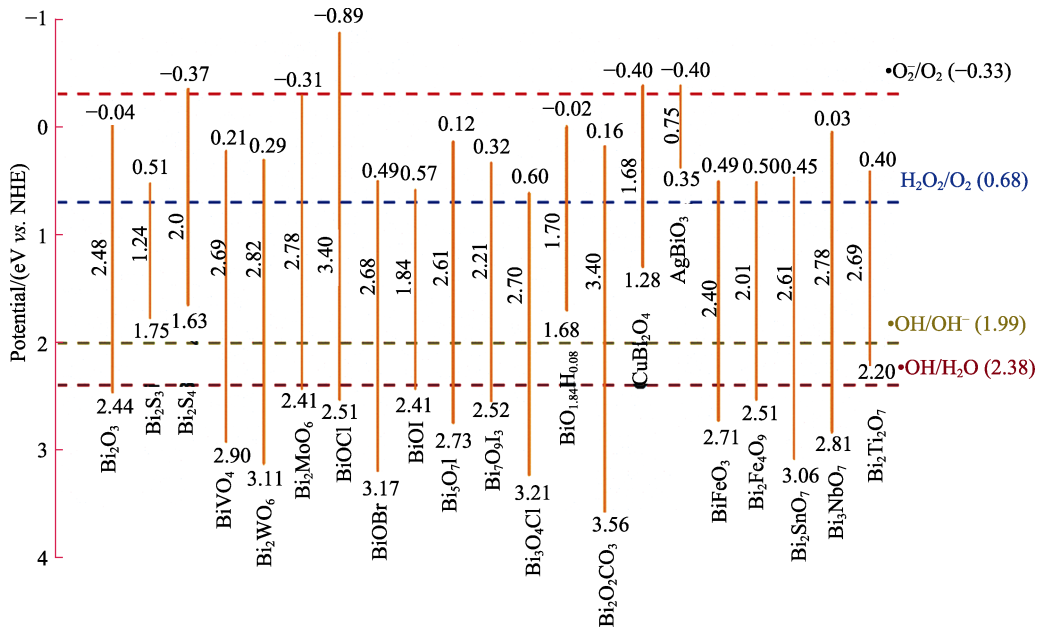


图 2 部分 Bi 基半导体的能带示意图<sup>[36]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of band diagram of some Bi-based semiconductors<sup>[36]</sup>

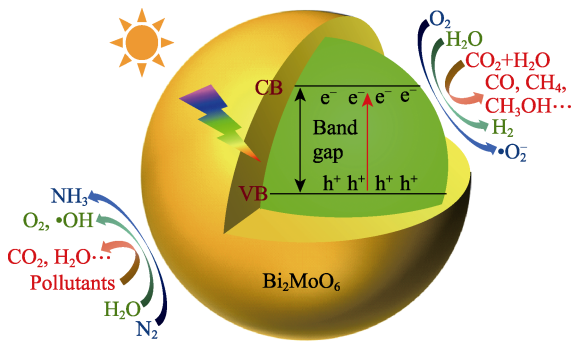


图 3 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 光催化机理示意图

Fig. 3 Schematic diagram of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> photocatalytic mechanism

## 2 钼酸铋的制备方法

### 2.1 水热法

水热法作为制备 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 的常用方法, 是指在密封的压力容器中, 以水为溶剂, 反应温度超过水的沸点下完成的化学反应<sup>[41]</sup>。其主要原理是原料在水热介质中溶解, 以离子、分子团的形式进入溶液, 而后在强对流的情况下形成过饱和溶液, 继而结晶获得产物。早在 2003 年, BEALE 等<sup>[42]</sup>尝试在 200 °C 下, 水热制备  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 材料, 在降低反应温度的同时缩短了反应时间, 节约成本。DAI 等<sup>[43]</sup>以水为溶剂、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 为晶体生长调节剂, 通过水热法成功制备了三维层花状 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 微球。如图 4a 所示, 当水热时间从 1 h 增加到 12 h 时,  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 相逐渐减少,  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 相逐渐增加, 表明  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 相在水热处理中可以转变为  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 相, 当反应时间延长至 24 h 时, 会发生溶解-重结晶 (奥斯特瓦尔德熟化现象), 即较小的

Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 晶体溶解并再次沉积到较大的 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 晶体薄片上。同时在 PVP 的作用下, 吸附到特定晶面抑制其生长并进行薄片层状组装 (图 4b)。

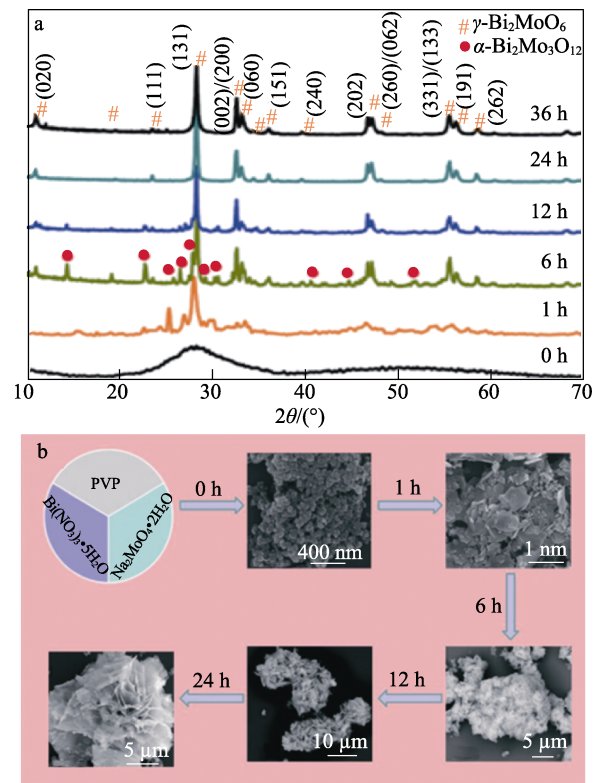


图 4 水热法制备 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>: 不同时间下 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 样品的 XRD 谱图 (a); 层花状 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 微球的形成机制示意图 (b)<sup>[43]</sup>

Fig. 4 Preparation of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> by hydrothermal method: XRD patterns of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> samples at different times (a); Schematic diagram of formation mechanism of layered Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> micro-spheres (b)<sup>[43]</sup>

薄片之间较大的空隙也为小分子传输提供了路径,提高了  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  光催化活性。水热法制备的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  晶体相较于其他方法,纯度更高且结晶性更好,结构形貌明显易于观察,生产过程环保无毒,是当前公认较为常用的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  制备方法。

## 2.2 醇热法

醇热法是在水热法基础上发展而来的,是以有机物或非水溶媒介为溶剂,在高温高压下将原始化合物混合反应生成新的化合物的一种合成方式<sup>[44]</sup>。缪应纯等<sup>[45]</sup>分别采用叔丁醇(T)、环己醇(C)作为有机溶剂制备不同尺寸的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米微球  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6(\text{T})$ 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6(\text{C})$ ,其 SEM 图见图 5a~d。由图 5a~d 可知,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6(\text{T})$  相对于  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6(\text{C})$  具有更好的结晶度,晶粒更紧凑,增加了反应接触面积和对光的反射率,光催化活性更高。SILVA 等<sup>[46]</sup>分别以  $\text{H}_2\text{O}$  和乙二醇及乙醇混合物(EG/Et)为溶剂,通过水热法和溶剂热法合成了  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-H}_2\text{O}$ 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-EG/Et}$  光催化剂,并研究了其在可见光条件下光催化  $\text{CO}_2$  还原的光催化活性。如图 5e、f 所示,  $140\text{ }^\circ\text{C}$  下 2 和 8 h 制备的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-H}_2\text{O-}140\text{ }^\circ\text{C}/2$  和  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-H}_2\text{O-}140\text{ }^\circ\text{C}/8$  多呈片状结构,且酸性条件下纳米板厚度比碱性条件的纳米板厚度小约 200%。而在  $140$  和  $180\text{ }^\circ\text{C}$  下反应 2 h 的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-EG/Et}$  (如图 5g、h 所示)则呈纳米微球结构,可以更好地控制颗粒的生长和聚集,提高了光催化  $\text{CO}_2$  还原活性。

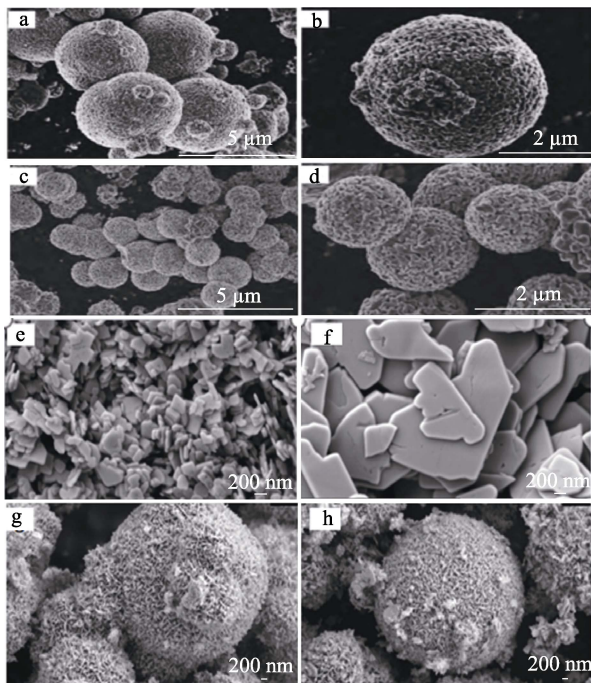


图 5  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6(\text{T})$  (a、b) 及  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6(\text{C})$  (c、d) 的 SEM 图<sup>[45]</sup>;  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-H}_2\text{O-}140\text{ }^\circ\text{C}/2$  (e)、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-H}_2\text{O-}140\text{ }^\circ\text{C}/8$  (f)、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-EG/Et-}140\text{ }^\circ\text{C}/2$  (g)、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-EG/Et-}180\text{ }^\circ\text{C}/2$  (h) 的 SEM 图<sup>[46]</sup>

Fig. 5 SEM images of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6(\text{T})$  (a, b) and  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6(\text{C})$  (c, d)<sup>[45]</sup>; SEM images of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-H}_2\text{O-}140\text{ }^\circ\text{C}/2$  (e),  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-H}_2\text{O-}140\text{ }^\circ\text{C}/8$  (f),  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-EG/Et-}140\text{ }^\circ\text{C}/2$  (g),  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-EG/Et-}180\text{ }^\circ\text{C}/2$  (h)<sup>[46]</sup>

## 2.3 微乳液法

微乳液法是指 2 种溶剂在表面活性剂的作用下形成乳液,在微泡中经过成核、聚结、团聚、热处理后,最终得到界面性较好的纳米颗粒<sup>[47-48]</sup>。ZHANG 等<sup>[49]</sup>通过水/聚乙二醇叔辛基苯醚/正己醇/环己烷的油包水微乳液技术,成功获得了粒径为  $20\sim 40\text{ nm}$  的单分散球形  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  前驱体。通过控制煅烧温度获得结晶性良好的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  光催化剂,结果发现,其对亚甲基蓝(MB)的光催化降解效率达到了 97%。但利用微乳液法制备的催化材料在液体中的分散性能较差,与反应物接触不均匀,产率不稳定<sup>[50-51]</sup>。

## 2.4 共沉淀法

共沉淀法是指溶液中 2 种及 2 种以上的阳离子以均相的形式存在于溶液中,在加入沉淀剂沉淀后,可以得到各成分的均一沉淀<sup>[52]</sup>。MARTÍNEZ-DE 等<sup>[53]</sup>采用共沉淀法在  $450\text{ }^\circ\text{C}$  下制备了  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  光催化剂,结果发现,制备的  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  光催化剂可有效降解染料废水,针对不同的有机染料,降解率排序依次为:靛蓝胭脂红(IC) > 罗丹明 B(RhB) > 甲基橙(MO)。

## 2.5 固相合成法

固相合成法作为早期制备  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的主要方法,通常是以不溶性的高聚物为载体,利用高温条件下物质间发生扩散作用,从而获得产物<sup>[54]</sup>。相比于液相合成法,传统的固相合成技术需要高温煅烧,难以对所得产物形貌进行精准调控,而且得到的常为多相产物,目前较少用于  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  光催化材料的制备上。不同方法制备  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米材料的优缺点如表 1 所示。

表 1 不同方法制备  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米材料的优缺点  
Table 1 Advantages and disadvantages of different methods for the preparation of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  nanomaterials

方法	优点	缺点
水热法	晶体纯度高、结晶性好、简便易得、成本低、绿色无毒	晶体呈片状结构、分布不均匀
醇热法	晶体呈层花状纳米微球、比表面积大	产率低
微乳液法	粒径大小可控	分子间隙大、分散性较差
共沉淀法	工艺简单、反应时间短	产物纯度低
固相合成法	产物纯度高	制备复杂、形貌调控困难

## 3 钼酸铋常见的改性方式

光催化系统中,为实现半导体材料高效的光催化活性,需要满足以下 4 个基本要求:(1) 半导体合适的能带结构;(2) 高效的光生电子-空穴分离能力;

(3) 载流子的分离及扩散; (4) 催化剂表面的反应活性位点。因此, 为提高  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  半导体材料的光催化活性, 需要对其进行改性处理, 常见处理方法包括构筑异质结<sup>[55]</sup>、离子掺杂<sup>[56]</sup>以及调控尺寸形貌<sup>[57]</sup>等。

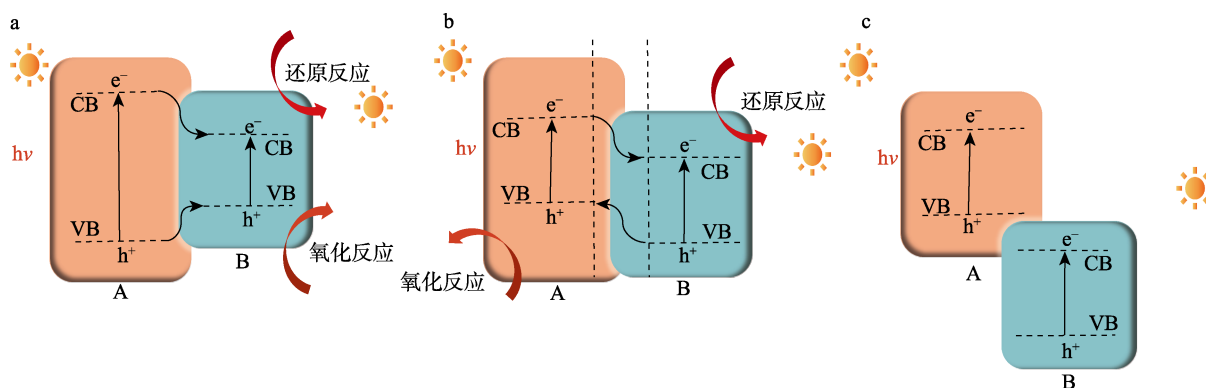
### 3.1 构筑半导体异质结

构筑异质结结构是改善光催化中光生电子-空穴对分离的有效方法之一, 常见的构筑异质结的方式主要包括: 3 种传统的异质结 (I 型、II 型、III 型)、 $p$ - $n$  异质结、Z 型异质结等。

#### 3.1.1 传统异质结

传统异质结包括 3 种异质结: I 型 (跨间隙型)、II 型 (间隙交错型)、III 型 (间隙断裂型)<sup>[58-62]</sup>。如图 6a 所示, I 型异质结结构中半导体 A 的 CB 能级比半导体 B 的 CB 能级高, 而半导体 A 的 VB 能级则比半导体 B 的 VB 能级低。光照后, 系统内的电子和空穴都聚集到半导体 B 能级上, 无法有效控制电子-空穴对分离。II 型异质结材料 (如图 6b 所示) 则有效解决了这一问题, 光照后, 光生电子从半导

体 A 的 CB 能级迁移到半导体 B 的 CB 能级上, 而光生空穴则从半导体 B 的 VB 能级迁移到半导体 A 的 VB 能级上, 即系统内发生相应的氧化还原反应。而对 III 型异质结 (如图 6c 所示) 而言, 半导体 A 和半导体 B 之间的带隙互不重叠, 电子-空穴对不发生迁移, 所以光催化活性较低。与 II 型异质结相比, I 型异质结由于其一侧电荷载流子的积累导致其复合率高, 而较少被关注。LI 等<sup>[63]</sup>采用  $\text{TiO}_2$  电纺纳米纤维作为基底, 在  $\text{TiO}_2$  骨架上生长  $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$  和  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的 I 型异质结纳米结构。表征发现,  $\text{TiO}_2$  将 I 型异质结转变为集成的 II 型多异质结结构。光催化测试表明, 所构建的多异质结分别比单个 I 型或 II 型异质结具有更高的光催化活性。CHEN 等<sup>[64]</sup>通过溶剂热法制备了 II 型  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CuWO}_4$  复合光催化剂, 在降解抗生素的过程中发挥了良好的光催化活性。QIAO 等<sup>[65]</sup>通过原位法构建了  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$  II 型异质结, 可见光照射 15 min 后,  $\text{Cr}(\text{VI})$  (质量浓度 10 mg/L) 的还原效率可以达 100%, 推进了光催化技术在环境修复领域的应用。



a— I 型异质结; b— II 型异质结; c— III 型异质结

图 6 传统异质结能带排列示意图

Fig. 6 Schematic diagram of traditional heterojunction energy band arrangement

#### 3.1.2 $p$ - $n$ 型异质结

LI 等<sup>[66]</sup>通过在  $n$  型  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米微球上生长  $p$  型  $\text{Ag}_2\text{S}$  纳米粒子, 通过表面离子共振作用 (SPR), 构建了一种  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  等离子体  $p$ - $n$  异质结光催化材料, 其光催化反应机制示意图如图 7 所示。LI 等<sup>[67]</sup>通过机械化学原位法合成了  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CuBi}_2\text{O}_4$   $p$ - $n$  异质结光催化剂, 同时  $p$ - $n$  异质结的形成促进了其内部光生载流子分离和迁移, 在光催化降解环丙沙星 (CIP) 方面表现出优异性能。PRADHAN 等<sup>[68]</sup>利用 Bi 纳米片自掺杂  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  对其光电特性进行改进, 随后与  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  集成, 得到  $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$   $p$ - $n$  异质结材料。在可见光照射下, 其对双酚 A 的降解率达到 90%, 远高于单一  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  或单一  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  的光催化降解效率。与传统 II 型异质结相比,  $p$ - $n$

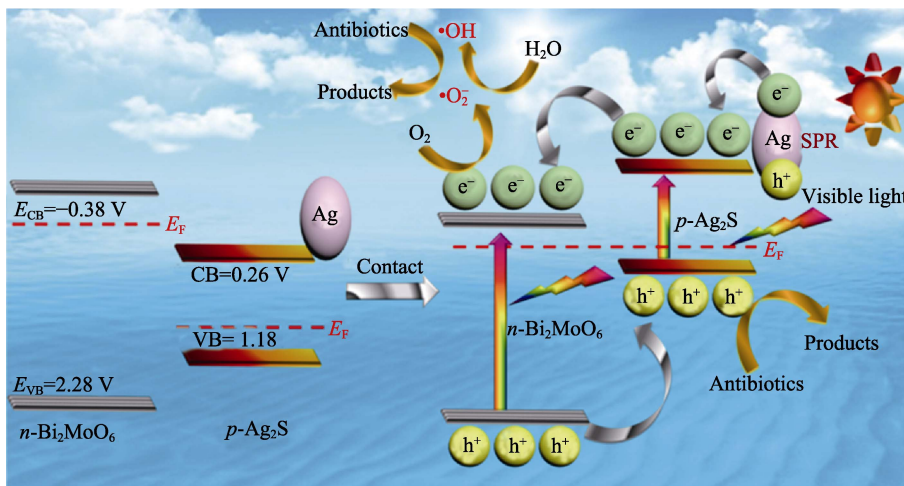
异质结光催化材料的电子-空穴分离效率更快。这主要是因为  $p$  型半导体和  $n$  型半导体之间的费米能级差异较大,  $p$ - $n$  异质结通常具有较宽的内建电场区, 可以通过提供额外电场来加速电子和空穴的跨异质结迁移, 提高电子-空穴的分离效率, 从而优化了光催化性能。

#### 3.1.3 Z 型异质结

SU 等<sup>[69]</sup>通过溶剂热法成功合成了 Z 型  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{UiO-66-NH}_2$  异质结, 使用典型的氟喹诺酮类抗生素氧氟沙星 (OFL) 和 CIP 在可见光下检测了花状  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{UiO-66-NH}_2$  复合材料的光催化活性。实验发现, 光照 90 min 内效果最佳, OFL 和 CIP 的去除率分别达到了 100% 和 96%。WANG 等<sup>[70]</sup>将 4-羧基苯基吡啉 (TCPP) 和石墨烯量子点 (GQD) 负载在

$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  (BMO) 表面上, 制备了 TCPP/G/BMO 的 Z 型异质结, 对四环素 (TC) 和  $\text{Cr(VI)}$  的还原可达到 81% 和 91%。与  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  单体相比, 其降解率分别提高了 2.38 和 2.96 倍。其催化活性的显著增强主要归因于内部 Z 型电荷转移机制和光吸收改善的协同效应。WU 等<sup>[71]</sup>使用煅烧法将  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米片负载到  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  四面体上, 构建了  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  等

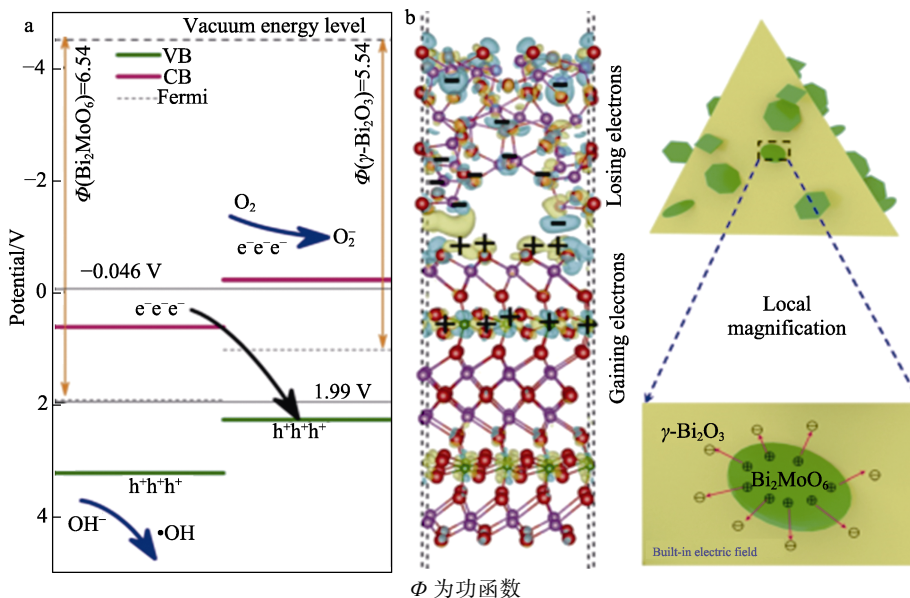
离子体 Z 型异质结。光照检测发现, 其对 RhB 的降解率提高到 99%。当  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  和  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  接触时,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  CB 能级上的电子与  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  VB 能级上的空穴重新结合, 而保留  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  VB 能级上的空穴与  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  CB 能级上的电子, 形成内置电场, 进而加速光生载流子的分离, 增强光催化活性。Z 型异质结电子迁移过程如图 8 所示。



$E_F$  为费米能级

图 7 Ag/Ag<sub>2</sub>S/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 等离子体 p-n 异质结光催化反应机制示意图<sup>[66]</sup>

Fig. 7 Schematic diagram of photocatalytic reaction mechanism of Ag/Ag<sub>2</sub>S/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> plasma p-n heterojunction<sup>[66]</sup>



$\phi$  为功函数

图 8  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  等离子体 Z 型异质结电子迁移示意图<sup>[71]</sup>

Fig. 8 Schematic diagram of photocatalytic reaction mechanism of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  Z type heterojunctions<sup>[71]</sup>

### 3.2 离子掺杂

离子掺杂改性主要包括非金属和金属的离子掺杂, 离子掺杂改性主要在于: 在半导体材料中形成晶格缺陷、缩小半导体的带隙宽度、形成掺杂能级和诱导空位, 以及促进离子间的协同作用等<sup>[72-75]</sup>。SHI 等<sup>[76]</sup>通过溶剂热法将卤素离子 ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  或  $\text{I}^-$ )

掺杂  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , 在促进了光生载流子分离的同时, 改善能带结构与  $\text{N}_2$  光还原氧化还原电位的匹配关系, 从而有效地增强  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-Cl}$ 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-Br}$  或  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-I}$  催化剂将  $\text{N}_2$  光催化还原转化为  $\text{NH}_3$  的活性。卤素离子掺杂  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  复合材料的光催化机理示意如图 9 所示。

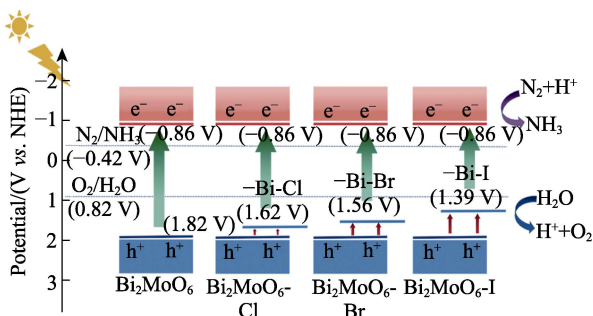


图 9 卤素离子掺杂  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  复合材料的光催化机理示意图<sup>[76]</sup>

Fig. 9 Schematic diagram of photocatalytic mechanism of halogen ions doped  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  composite materials<sup>[76]</sup>

### 3.3 尺寸形貌调控

光催化半导体材料的比表面积是影响其光催化反应活性的重要因素, 半导体材料形貌的不同, 其相应的比表面积也不相同<sup>[77-78]</sup>。通过调控催化剂的形貌、暴露催化剂的高活性晶面、调整催化剂尺寸等方法, 可有效提高半导体材料的光催化性能<sup>[79-80]</sup>。同时, 提高催化剂比表面积可增加半导体材料表面分布的活性位点, 进而加快光催化反应进程, 提高光催化反应活性。ZHANG 等<sup>[81]</sup>在制备过程中通过调节 pH 来控制  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  晶体形貌结构。研究发现, 当溶剂 pH 由酸性变为碱性时,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  晶体由片状结构转变为正八面体颗粒。同时, 强酸性条件下制备的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  光催化剂具有优异的脱硫性能, 硫的去除率达到 99.5%。

## 4 钼酸铋在光催化领域的应用

### 4.1 光催化 $\text{CO}_2$ 还原

随着工业进程的不断加快, 化石燃料的大量开采, 导致碳失衡等问题日益严峻, 利用光催化  $\text{CO}_2$  还原制备有价值的碳氢燃料(如甲酸、甲烷、乙醇等), 是高效缓解环境和能源双重压力的有效途径。相比于传统的热催化法, 光催化具有低能耗、反应条件温和且绿色等优势。这主要归因于, 当可见光照射时, 价带中的电子被激发, 形成高活性且具有还原能力的  $e^-$ 。 $e^-$  跃迁到导带的同时, 在价带上产生具有氧化能力的  $h^+$ , 半导体内会产生光生电子-空穴对。在半导体表面发生氧化还原反应,  $\text{CO}_2$  被电子还原为有机分子, 生成高附加值产物<sup>[82]</sup>。CHENG 等<sup>[83]</sup>通过调节反应液的 pH, 制备了八面体结构的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  和四面体结构的  $\text{Bi}_{3.6}\text{Mo}_{0.36}\text{O}_{6.5}$ , 并用于光催化  $\text{CO}_2$  还原生成 CO。经 300 W 氙灯辐照 5 h 后, CO 的产率分别为 85.5172 和 57.3259  $\mu\text{mol/g}$ 。ZHOU 等<sup>[84]</sup>利用  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  半导体材料光吸收范围宽的特点, 通过

溶剂热法合成了  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的 S 型异质结高效光催化剂。 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  光催化剂的掺入可通过在界面处形成杂化结构, 从而有效地提高了  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的光响应范围和光吸收能力, 进而提高光催化产率, 光催化还原生成 CO 和  $\text{CH}_4$  的总产率达到了 47.10  $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。ZHAO 等<sup>[85]</sup>通过溶剂热法制备了高性能的  $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  复合材料, 其比单一  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  具有更强的光吸收效率以及丰富的活性位点。光催化  $\text{CO}_2$  还原产生的乙醇达到了 17.93  $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。光催化  $\text{CO}_2$  电极电位如表 2 所示。

表 2 光催化  $\text{CO}_2$  还原为高附加值产物及电极电位  
Table 2 Photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$  to high value-added products and electrode potential

光化学反应	电极电位 (vs. NHE)/V	主要产物
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	-0.41	$\text{H}_2$
$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	1.23	$\text{O}_2$
$\text{CO}_2 + e^- \rightarrow \cdot\text{CO}_2^-$	-1.92	$\cdot\text{CO}_2^-$
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.53	CO
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.61	HCOOH
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.48	HCHO
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38	$\text{CH}_3\text{OH}$
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.24	$\text{CH}_4$
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12e^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	0.064	$\text{C}_2\text{H}_4$
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.084	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
$2\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.31	$\text{CH}_3\text{COOH}$

### 4.2 光催化降解水中有机污染物

随着印染和纺织行业的快速发展, 产品生产过程中有机染色废水的大规模排放是危害自然水体的主要元凶。钼酸铋因其可见光范围内具有适当的带隙和高效的光催化活性, 化学性质稳定且绿色低毒, 可作为可见光光催化剂应用于光催化降解有机染料废水<sup>[86]</sup>。在光催化系统中,  $\text{O}_2$  转化为  $\cdot\text{O}_2^-$ , 同时, 光生空穴与表面结合的  $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{OH}^-$  发生反应, 形成  $\cdot\text{OH}$ 。这些自由基具有强氧化性, 可将 RhB、MB 等有机染料光降解, 最终产物为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[87]</sup>。DAI 等<sup>[88]</sup>将  $\text{Ag}^+$  均匀地分散在  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米片表面上, 获得  $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  复合光催化剂, 并用于光催化降解 RhB。光照 120 min 后, RhB 的降解率达到了 77%。ZHANG 等<sup>[89]</sup>通过溶剂热法合成了三维  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  高性能光催化复合材料, 经 LED 灯照射 120 min 后, RhB 和 TC 的降解率分别达到 95.28% 和 87.45%。并且经过 5 次降解循环后, 复合材料仍然保持良好的光催化活性。KUMAR 等<sup>[90]</sup>制备了  $\text{FeWO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  异质结光催化剂, 将其用于降解水中的 TC 和 MB, 结果表明, 光照 90 min 后, TC 的降解率达到 97%, 而相同条件下 MB 的光降解率达到 99%。SHEN 等<sup>[91]</sup>原位制备了 1 种

$\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{MoO}_{6-x}$  同质结光催化剂, 与单一的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  光催化材料相比, 其对苯酚 (PhOH) 降解的光催化活性高约 240 倍, 苯酚降解率达到 90%。GUO 等<sup>[92]</sup>利用原位煅烧法制备了  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的 *p-n* 异质结光催化剂, 在过一硫酸盐 (PMS) 辅助的光催化过程中, 可有效去除 87.68% 的诺氟沙星 (NFA), 为水处理技术提供了新思路。杨莉等<sup>[93]</sup>以酵母为生物模板, 通过水热-牺牲模板法制备了花簇状  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  微球, 机理分析证实, 微球表面的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  与  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  构建了 Z 型异质结, 可有效降低电子-空穴对的复合率, 提升了对染料废水的降解率, 使初始质量浓度为 15 mg/L 的 MB 废水的降解率高达 96% 以上。在此基础上, 赵西连等<sup>[94]</sup>以  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  为前驱体, 利用共沉淀法掺杂了  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  粒子, 制备了三元复合的  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  光催化材料, 用于降解废水中的 TC, 50 min 后质量浓度为 10 mg/L 的 TC 降解率达到 93%, 所获得的复合材料具有较好的稳定性, 经过 4 次光催化降解循环后, 其对 TC 的降解率仍可达到 71%。

#### 4.3 光催化分解水产氢

光催化分解水制氢是将太阳能转化为化学能的有效手段, 其关键是催化剂<sup>[95]</sup>。LIU 等<sup>[96]</sup>利用水热法制备了分级  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Mn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}$  复合材料, 该复合材料有效提高了光催化水中析氢的反应活性。GENG 等<sup>[97]</sup>通过水热法合成了三元  $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  异质结复合材料, 通过产氢来评估该复合材料的光催化活性, 在可见光照射下, 在 5 h 内最大析氢量达 2306.90  $\mu\text{mol/g}$ , 分别是  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  和  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的 4.3 倍和 29.6 倍。

#### 4.4 光催化固氮

氮是合成氨基酸的重要元素, 更是生产生活不可或缺的元素之一。近年来, 光催化固氮作用因太阳能资源丰富、成本低廉, 操作简易而引起了广泛的关注<sup>[98-99]</sup>。 $\text{N}_2$  ( $\text{N}\equiv\text{N}$ ) 分子在催化剂表面首先得到 1 个电子和 1 个质子, 生成中间产物  $\text{HN}=\text{NH}$ , 而后再次得到 1 个电子和 1 个质子, 得到中间产物胍, 最终  $\text{N}\equiv\text{N}$  键完全断裂而形成  $\text{NH}_3$ <sup>[100]</sup>。在可见光光照下,  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  可在  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  光催化剂的作用下诱发氧化-还原反应生成  $\text{NH}_3$ , 从而被广泛应用于化工生产。LI 等<sup>[101]</sup>利用 NaOH 处理  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米片, 制备出富含氧空位的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6(\text{NaOH})$  纳米片, 以促进光催化固氮产  $\text{NH}_3$ 。结果表明, 丰富的氧空位极大地提高了  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米片的光生载流子分离和  $\text{N}_2$  吸附活化能力,  $\text{NH}_3$  产率接近 800  $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。LIU 等<sup>[102]</sup>利用钴 (Co) 掺杂  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  制备具有微球形状的 Co-BMO 光催化剂。在可见光 ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ) 照射 2 h 后, 其  $\text{NH}_4^+$  生成率可达到 182.42  $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。VESALI-KERMANI 等<sup>[103]</sup>利用二元  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片掺杂  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  光催化材料, 制备了氮化碳/钼酸铋 (NCN/BMO) 光催化剂。结果表明, NCN 和 BMO 之间构建了 II 型异质结, 易于电荷发生迁移,  $\text{NH}_4^+$  的 5 h 生成率可达 3271  $\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{g})$ , 分别是单一 NCN 和 BMO 的 1.9 倍和 9.2 倍。WANG 等<sup>[104]</sup>以 Cu 离子掺杂, 促进  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  电荷从内部迁移至半导体表面。此外, 引入的 Cu 离子作为  $\text{N}_2$  固定的活性位点, 提高了  $\text{Cu}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  光催化固氮能力, 氙灯照射下,  $\text{NH}_3$  的生成率达到 302  $\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{g}\cdot\text{h})$ 。 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  催化剂在光催化领域的应用如表 3 所示。

表 3  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  催化剂在光催化领域的应用  
Table 3 Application of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  catalyst in the field of photocatalysis

应用	光催化剂	光照条件	产物或降解物	产率或降解率	参考文献
CO <sub>2</sub> 还原	$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	300 W Xe	CO	17.10 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$	[83]
	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	300 W Xe	CO、CH <sub>4</sub>	47.10 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$	[84]
	$\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	300 W Xe	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	17.93 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$	[85]
降解	$\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	350 W Xe	80 mL 质量浓度 10 mg/L RhB	77%	[88]
	$\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	LED lamp	50 mL 质量浓度 20 mg/L TC	87.45%	[89]
	$\text{FeWO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	300 W Xe	50 mL 质量浓度 10 mg/L MB	99%	[90]
	$\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{MoO}_{6-x}$	300 W Xe	PhOH	90%	[91]
	$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	300 W Xe	NFA	87.68%	[92]
	$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	500 W Xe	50 mL 质量浓度 15 mg/L MB	>96%	[93]
	$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$	500 W Xe	40 mL 质量浓度 10 mg/L TC	93%	[94]
	产氢	$\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Mn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}$	300 W Xe	H <sub>2</sub>	31.0 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$
$\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$		300 W Xe	H <sub>2</sub>	461.38 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$	[97]
固氮	$\text{Bi}_2\text{MoO}_6(\text{NaOH})$	300 W Xe	NH <sub>3</sub>	约 800 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$	[101]
	Co-BMO	300 W Xe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	91.21 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$	[102]
	NCN/BMO	300 W Xe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	654.2 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$	[103]
	$\text{Cu}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	300 W Xe	NH <sub>3</sub>	302 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$	[104]



## 5 结束语与展望

近年来, 随着对钼酸铋光催化性能研究的不断深入, 其制备方法也逐渐多样且日趋成熟。制备  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的方法如下: (1) 相对于其他制备方法, 水热法制备的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米材料纯度更高, 多为片状结构, 同时生产过程绿色无毒, 成本较低; (2) 醇热法制备的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  晶体多为层花状纳米微球结构, 增加了反应接触面积, 提高了  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  光催化活性, 是当前较为常用的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  制备方法之一; (3) 相对于液相合成法, 固相合成法操作较复杂, 成本相对较高, 难以调控晶体形貌, 因此, 近年来对固相合成  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  材料的研究逐渐减少。然而, 随着研究的深入, 发现单一  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  材料存在些许不足, 催化效率仍不尽如人意, 对  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  材料改性可提高半导体材料光催化活性。通过构筑半导体异质结是改善  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  光催化活性最普遍且有效的手段。目前,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  基半导体材料主要应用于光催化  $\text{CO}_2$  还原和光催化降解废水污染物, 如 RhB、TC、MB、PhOH、NFA、Cr(VI)、CIP 等。

尽管  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  作为多功能光催化剂已被广泛研究并应用, 但诸多方面仍需要进一步深入探究: (1) 目前,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的光催化产率相对较低, 如何实现在多领域的高催化性能, 是未来  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  发展的重要方向; (2) 实验室条件有限、制备困难、难以实现大规模工业化生产及应用; (3) 常见的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  改性主要是通过掺杂贵金属离子或稀土元素来提高光催化活性。然而, 贵金属及稀土元素材料昂贵, 成本较高, 且制备复杂, 不易于规模化生产。因此, 开发廉价易得的掺杂材料是未来制备  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  基复合材料的研究重点。总之,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  作为特殊的纳米材料, 在光催化领域面临着巨大的机遇与挑战, 早日实现  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  材料在光催化领域的实际应用及商业化大规模是未来发展的方向。

### 参考文献:

- [1] CORMA A. Preface to special issue of chemsuschem on green carbon science:  $\text{CO}_2$  capture and conversion[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(23): 6054-6055.
- [2] ZHANG M (张劭), TIAN Y (田瑶), GUO Z Q (郭之旗), *et al.* Design optimization of photocatalytic biological hybrid system for green synthesis of fuels and chemicals[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2022, 73(7): 2774-2789.
- [3] WANG H, WANG Y, DIONYSIOU D D. Advanced oxidation processes for removal of emerging contaminants in water[J]. *Water*, 2023, 15(3): 398.
- [4] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [5] AKITA M, CERONI P, STEPHENSON C R J, *et al.* Progress in photocatalysis for organic chemistry[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2023, 88(10): 6281-6283.
- [6] SONG J J (宋晶璟), SUN X D (孙晓丹). Research progress in photocatalytic coating for indoor VOCs purification[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(8): 1679-1687.
- [7] FANG Y X, ZHENG Y, FANG T, *et al.* Photocatalysis: An overview of recent developments and technological advancements[J]. *Science China Chemistry*, 2020, 63(2): 149-181.
- [8] ZHENG D, XUE Y F, WANG J, *et al.* Nanocatalysts in photocatalytic water splitting for green hydrogen generation: Challenges and opportunities[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 414: 137700.
- [9] GAO X S, GUO B, GUO C M, *et al.* Zirconium-based metal-organic framework for efficient photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$  to CO: The influence of doped metal ions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(21): 24059-24065.
- [10] TANG G E, ZHANG H C, SONG T, *et al.* Ultrafast carrier transport in ultrafine porous 2D polymers for the highly selective photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$  to  $\text{CH}_4$ [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(32): 16891-16899.
- [11] ALHADDAD M, SHAWKY A. Pt-decorated  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  nanorods for effective photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$  into methanol under visible light[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(7): 9763-9770.
- [12] WANG Y, JIA H, GONG H, *et al.* Fabrication of trimodal porous silica/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  nanotubes for efficient visible light photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$  to ethanol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 130877.
- [13] YOUSAF M, AHMAD M, ZHAO Z P. Rapid and highly selective conversion of  $\text{CO}_2$  to methanol by heterometallic porous ZIF-8[J]. *Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization*, 2022, 64: 102172.
- [14] WANG Z S (王紫莎), LIU J (刘俊), LIU X Q (刘晓庆). Research progress on photocatalytic degradation catalysts for volatile organic pollutants[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2023, 37(2): 31-44.
- [15] YANG Y W (杨跃武), LING R R (凌冉冉), ZHOU S K (周书葵), *et al.* Research progress in the application of photocatalytic technology in water treatment[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(4): 707-718.
- [16] LOW J X, ZHANG C, MA J, *et al.* Heterogeneous photocatalysis: What is being overlooked?[J]. *Trends in Chemistry*, 2023, 5(2): 121-132.
- [17] INOUE T, FUJISHIMA A, KONISHI S, *et al.* Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders[J]. *Nature*, 1979, 277(5698): 637-638.
- [18] IBHADON A, FITZPATRICK P. Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications[J]. *Catalysts*, 2013, 3(1): 189-218.
- [19] ZHANG Z F (张直峰), WANG J K (王介楷), ZHANG Y (张颖), *et al.* Preparation and photocatalytic performance of ultrathin oxygen doped g- $\text{C}_3\text{N}_4$  nanosheets[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(9): 1925-1933.
- [20] JIA Z M, ZHAO Y R, SHI J N. Adsorption kinetics of the photocatalytic reaction of nano- $\text{TiO}_2$  cement-based materials: A review[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 370: 130462.
- [21] LI P F, HU Y Q, LU D, *et al.* Study on g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$  binary composite photocatalytic materials[J]. *Micromachines*, 2023, 14(3): 639.
- [22] HE Y X (何颖香), LI A D (李阿丹). Research on bismuth based photocatalysts for the degradation of organic wastewater[J]. *Functional Materials (功能材料)*, 2023, 54(7): 7060-7068.
- [23] LIN J C (林金池), DENG Y T (邓玉婷), ZHU W T (朱文韬), *et al.* Research progress in constructing functional  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  photocatalytic materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(8): 1665-1678.
- [24] ZHANG J, WANG Y T, WANG Y, *et al.* Modulation and self-assembly of nanoparticles into bismuth molybdate nanosheets as highly efficient photocatalysts for ciprofloxacin degradation[J]. *Environmental Science: Nano*, 2022, 9(8): 2979-2989.
- [25] ZHANG T T, OLSSON E, CHOOLAEI M, *et al.* Synthesis and

- electrochemical properties of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ /carbon anode for lithiumion battery application[J]. *Materials*, 2020, 13(5): 1132.
- [26] LE M T, VAN CRAENENBROECK J, VAN DRIESSCHE I, *et al.* Bismuth molybdate catalysts synthesized using spray drying for the selective oxidation of propylene[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 249(2): 355-364.
- [27] JIANG X N, CHEN S, ZHANG X R, *et al.* Carbon-doped flower-like  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  decorated carbon nanosphere nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic degradation of tetracycline[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2023, 6(1): 47.
- [28] LUO D, ZHU P F, DUAN M, *et al.* Mechanism and degradation pathways insight of photocatalytic oxidation antibiotics by geometrical  $\text{Ag}/\text{AgNbO}_3/\text{BiVO}_4$  plasmon Z-type heterojunction[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 311: 123287.
- [29] JIANG L, NI S, LIU G, *et al.* Photocatalytic hydrogen production over Aurivillius compound  $\text{Bi}_5\text{TiNbO}_9$  and its modifications by Cr/Nb co-doping[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 217: 342-352.
- [30] CHENG T T, MA Q, GAO H J, *et al.* Enhanced photocatalytic activity, mechanism and potential application of  $\text{I}_{\text{doped}}\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  photocatalysts[J]. *Materials Today Chemistry*, 2022, 23: 100750.
- [31] GU Z M, QIAN J, WANG R, *et al.* Aurivillius compound  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{CrO}_{15}$  as a visible-light-active photocatalyst for hydrogen production from water[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 62: 572-580.
- [32] DAI Z, QIN F, ZHAO H P, *et al.* Crystal defect engineering of Aurivillius  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  by Ce doping for increased reactive species production in photocatalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(5): 3180-3192.
- [33] GROSSO D, BOISSIÈRE C, SMARSLY B, *et al.* Periodically ordered nanoscale islands and mesoporous films composed of nanocrystalline multimetallic oxides[J]. *Nature Materials*, 2004, 3(11): 787-792.
- [34] XIE P C, YANG F, LI R J, *et al.* Improving hydrogen evolution activity of perovskite  $\text{BaTiO}_3$  with Mo doping: Experiments and first-principles analysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(23): 11695-11704.
- [35] WU X L, TOE C Y, SU C L, *et al.* Preparation of Bi-based photocatalysts in the form of powdered particles and thin films: A review[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(31): 15302-15318.
- [36] ZUAREZ-CHAMBA M, RAJENDRAN S, HERRERA-ROBLEDO M, *et al.* Bi-based photocatalysts for bacterial inactivation in water: Inactivation mechanisms, challenges, and strategies to improve the photocatalytic activity[J]. *Environmental Research*, 2022, 209: 112834.
- [37] YANG X L, WANG S Y, YANG N, *et al.* Oxygen vacancies induced special  $\text{CO}_2$  adsorption modes on  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  for highly selective conversion to  $\text{CH}_4$ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 259: 118088.
- [38] WU X L, NG Y H, WEN X M, *et al.* Construction of a  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ : $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  heterojunction for efficient photocatalytic oxygen evolution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 636-644.
- [39] WANG Y R, WANG Y C, HUANG X B, *et al.*  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  more efficient than  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  and  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  for catalyzing water and phenol oxidation on illuminated  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  with visible light[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 126: 556-564.
- [40] YU H B, JIANG L B, WANG H, *et al.* Modulation of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -based materials for photocatalytic water splitting and environmental application: A critical review[J]. *Small*, 2019, 15: 1901008.
- [41] ZHANG Y L, ZHANG H L, SHU Y X, *et al.* Synthesis and testing of carbon quantum dots loaded 2D  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  for efficient HgO photocatalytic removal[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 633: 157587.
- [42] BEALE A M, SANKAR G. *In situ* study of the formation of crystalline bismuth molybdate materials under hydrothermal conditions[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(1): 146-153.
- [43] DAI W L, YU J J, XU H, *et al.* Synthesis of hierarchical flower-like  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  microspheres as efficient photocatalyst for photoreduction of  $\text{CO}_2$  into solar fuels under visible light[J]. *CrystEngComm*, 2016, 18(19): 3472-3480.
- [44] HE S (贺帅), GUO F (郭凤), KANG G J (康国俊), *et al.* Preparation of palladium based catalysts by complexation solvothermal method and their catalytic performance for the oxidation of *m*-xylene[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2019, 70(3): 937-943.
- [45] MIAO Y C (缪应纯), WANG G (王刚), CHEN G (陈广), *et al.* Preparation of microspheres Bi by alcoholic heating  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  and its photocatalytic activity[J]. *Chemical Reagents (化学试剂)*, 2014, 36(2): 160-164.
- [46] SILVA RIBEIRO C, AZÁRIO LANSARIN M. Facile solvo-hydrothermal synthesis of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  for the photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$  into ethanol in water under visible light[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2019, 127(2): 1059-1071.
- [47] DU Y F (杜永芳), GAO G L (高国雷). Preparation and photocatalytic performance of bismuth molybdate nanomaterials[J]. *Anhui Chemical Industry (安徽化工)*, 2021, 47(1): 38-42.
- [48] YE F F (叶飞飞), GUO X Y (郭晓燕), HOU J (侯静), *et al.* Preparation of nanometer barium sulfate particles by double micro lotion method[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2018, 69(6): 2767-2774.
- [49] ZHANG L Y, DAI Z X, ZHENG G H, *et al.* Synthesis and photocatalytic properties of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  nanoparticles prepared via a water-in-oil microemulsion method[J]. *Ferroelectrics*, 2018, 530(1): 17-24.
- [50] ZHANG Q L, ZHANG Y Q, ZHANG T X, *et al.* Influence of preparation methods on iron-tungsten composite catalyst for  $\text{NH}_3$ -SCR of NO: The active sites and reaction mechanism[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 503: 144190.
- [51] ZHANG H X, DING C G, CAI J P, *et al.* The formation and stability of microemulsions formed with organic solvent as inner/outer phases: Insight from DPD simulation[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 381: 121749.
- [52] SHUKLA B K, RAWAT S, GAUTAM M K, *et al.* Photocatalytic degradation of Orange G dye by using bismuth molybdate: Photocatalysis optimization and modeling via definitive screening designs[J]. *Molecules*, 2022, 27(7): 2309.
- [53] MARTÍNEZ-DE LA CRUZ A, OBREGÓN ALFARO S. Synthesis and characterization of  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  prepared by co-precipitation: Photoassisted degradation of organic dyes under vis-irradiation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 320(1/2): 85-91.
- [54] ZHAO X, XU T G, YAO W Q, *et al.* Synthesis and photoelectrochemical properties of thin bismuth molybdates film with various crystal phases[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(20): 5813-5818.
- [55] WANG Y J, WANG Q S, ZHAN X Y, *et al.* Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: A review[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(18): 8326-8339.
- [56] MOHAMED R M, IBRAHIM F M. Visible light photocatalytic reduction of nitrobenzene using  $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  nanocomposite[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 22: 28-33.
- [57] ZHOU Y Q, ZAHARAN E M, QUIROGA B A, *et al.* Size-dependent photocatalytic activity of carbon dots with surface-state determined photoluminescence[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 248: 157-166.
- [58] CHAVA R K, SON N, KIM Y S, *et al.* Integration of perovskite type  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  nanosheets onto one dimensional CdS: A type-II heterostructured photocatalytic system for efficient charge separation

- in the hydrogen evolution reaction[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020, 7(15): 2818-2832.
- [59] LIU Z Y, SONG Y D, WANG Q Y, *et al.* Solvothermal fabrication and construction of highly photoelectrocatalytic TiO<sub>2</sub> NTs/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> heterojunction based on titanium mesh[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 556: 92-101.
- [60] GAO Y Y, LI L, ZU W L, *et al.* Preparation of dual Z-scheme Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/ZnSnO<sub>3</sub>/ZnO heterostructure photocatalyst for efficient visible light degradation of organic pollutants[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2022, 32(5): 1840-1852.
- [61] WANG Y A, WANG M J, LIU J H, *et al.* BiOI/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> *p-n* junction to enhance visible light photocatalytic activity toward environmental remediation[J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, 62(23): 9158-9167.
- [62] SARKAR P, NEOGI S, DE S. Accelerated radical generation from visible light driven peroxymonosulfate activation by Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> *S*-scheme heterojunction towards amoxicillin mineralization: Elucidation of the degradation mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 451: 131102.
- [63] LI Y J, CAO T P, MEI Z M, *et al.* Separating type I heterojunction of NaBi(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> by TiO<sub>2</sub> nanofibers for enhanced visible-photocatalysis[J]. *Chemical Physics*, 2020, 533: 110696.
- [64] CHEN R Y, DOU X C, XIA J Z *et al.* Boosting peroxymonosulfate activation over Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/CuWO<sub>4</sub> to rapidly degrade tetracycline: Intermediates and mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 296: 121345.
- [65] QIAO X Q, ZHANG Z W, LI Q H, *et al.* *In situ* synthesis of *n-n* Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> & Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heterojunctions for highly efficient photocatalytic removal of Cr(VI)[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(45): 22580-22589.
- [66] LI S J, WANG C C, LIU Y P, *et al.* Photocatalytic degradation of antibiotics using a novel Ag/Ag<sub>2</sub>S/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> plasmonic *p-n* heterojunction photocatalyst: Mineralization activity, degradation pathways and boosted charge separation mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 415: 128991.
- [67] LI Z, ZHENG R J, DAI S J, *et al.* *In-situ* mechanochemical fabrication of *p-n* Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> heterojunctions with efficient visible light photocatalytic performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 882: 160681.
- [68] PRADHAN S K, DAS K, BARIKI R, *et al.* Facile low temperature reflux synthesis of Bi self-doped Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> and construction of CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 0D QD-2D *p-n* heterojunction photocatalyst for efficient bisphenol A degradation and Cr(VI) reduction[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 611: 155607.
- [69] SU Q, LI J, WANG B, *et al.* Direct Z-scheme Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/UiO-66-NH<sub>2</sub> heterojunctions for enhanced photocatalytic degradation of ofloxacin and ciprofloxacin under visible light[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 318: 121820.
- [70] WANG C C, LI S J, CAI M J, *et al.* Rationally designed tetra (4-carboxyphenyl) porphyrin/graphene quantum dots/bismuth molybdate Z-scheme heterojunction for tetracycline degradation and Cr(VI) reduction: Performance, mechanism, intermediate toxicity appraisalment[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 619: 307-321.
- [71] WU J W, DING B F, QIAN X, *et al.* Nanosheets loaded on tetrahedral surfaces form a Z-type Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/γ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojunction to enhance the photocatalytic degradation activity of lomefloxacin and Rhodamine B[J]. *Dalton Transactions*, 2022, 51(41): 15797-15805.
- [72] ZHANG X B, ZHANG L, HU J S, *et al.* Facile hydrothermal synthesis and improved photocatalytic activities of Zn<sup>2+</sup> doped Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanosheets[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(38): 32349-32357.
- [73] LI H D, LI W J, GU S N, *et al.* Forming oxygen vacancies inside in lutetium-doped Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanosheets for enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 433: 301-312.
- [74] WANG J, SUN Y G, WU C C, *et al.* Enhancing photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> via surface co-doping with Ni<sup>2+</sup> and Ti<sup>4+</sup> ions[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, 129: 209-216.
- [75] YU Z M, ZHANG C M, LOU X M, *et al.* Rare earth ions doped Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> luminescent materials: Pechini sol-gel synthesis, down-conversion and up-conversion multicolor emissions, and potential applications[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(15): 25987-25997.
- [76] SHI D K, SHI Z J, ZHANG L X, *et al.* Improved photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> by modifying the halogen ions (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, or I<sup>-</sup>) for photoreduction of N<sub>2</sub> into NH<sub>3</sub>[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 547: 231990.
- [77] LI Z Q, CHEN X T, XUE Z L. Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> microstructures: Controllable synthesis, growth mechanism, and visible-light-driven photocatalytic activities[J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(3): 498-508.
- [78] TIAN G H, CHEN Y J, ZHAI R T, *et al.* Hierarchical flake-like Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> bilayer films for visible-light-induced self-cleaning applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(23): 6961-6968.
- [79] GUO W F, LI H P, MA H S, *et al.* Different surfactants-assisted hydrothermal fabrication and photocatalytic properties of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> for methylene blue degradation under simulated sunlight irradiation[J]. *Journal of Chemistry*, 2014, 2014: 436485.
- [80] ZHANG L W, XU T G, ZHAO X, *et al.* Controllable synthesis of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> and effect of morphology and variation in local structure on photocatalytic activities[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 98(3/4): 138-146.
- [81] ZHANG Z J, ZENG X Y, WEN L Y, *et al.* Microwave-assisted rapid synthesis of bismuth molybdate with enhanced oxidative desulfurization activity[J]. *Fuel*, 2023, 331(2): 125900.
- [82] MOHAMED R M, MKHALID I A, ALHADDAD M, *et al.* Enhanced CO<sub>2</sub> photocatalytic conversion into CH<sub>3</sub>OH over visible-light-driven Pt nanoparticle-decorated mesoporous ZnO-ZnS *S*-scheme heterostructures[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(19): 26779-26788.
- [83] CHENG L J, LIU L Q, WANG D F, *et al.* Synthesis of bismuth molybdate photocatalysts for CO<sub>2</sub> photo-reduction[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2019, 29: 196-204.
- [84] ZHOU Y, JIAO W, XIE Y, *et al.* Enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub>-reduction activity to form CO and CH<sub>4</sub> on *S*-scheme heterostructured ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> photocatalyst[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608: 2213-2223.
- [85] ZHAO D W, XUAN Y M, ZHANG K, *et al.* Highly selective production of ethanol over hierarchical Bi@Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> composite via bicarbonate-assisted photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(16): 3293-3302.
- [86] JIANG Y J (蒋有君), CHEN Y (陈燕), ZOU C T (邹晨涛), *et al.* CoAl-LDH/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> efficient degradation of Rhodamine B[J]. *Water Purification Technology (净水技术)*, 2023, 42(6): 132-141, 151.
- [87] PREETHI M, VISWANATHAN C, PONPANDIAN N. A metal-free, dual catalyst for the removal of Rhodamine B using novel carbon quantum dots from muskmelon peel under sunlight and ultrasonication: A green way to clean the environment[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2022, 426: 113765.
- [88] DAI Z X, ZHANG L Y, RUAN C L, *et al.* Synthesis of Ag/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> composite nanosheets for enhanced photocatalytic degradation of RhB solution[J]. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2022, 17(1): 179-191.
- [89] ZHANG S C, LI X L, HUANG M Y, *et al.* Preparation of a Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> composite photocatalyst and its photocatalytic performance and toxicity test[J]. *ChemistrySelect*, 2022, 7(34): e202200969.
- [90] KUMAR G, DUTTA R K. Sunlight mediated photo-fenton degradation of tetracycline antibiotic and methylene blue dye in aqueous medium using FeWO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanocomposite[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 159: 862-873.

- [91] SHEN H D, FU F, XUE W W, *et al.* *In situ* fabrication of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6-x</sub> homojunction photocatalyst for simultaneous photocatalytic phenol degradation and Cr(VI) reduction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 599: 741-751.
- [92] GUO J, SHEN C H, SUN J, *et al.* Highly efficient activation of peroxymonosulfate by Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> *p-n* heterostructure composites for the degradation of norfloxacin under visible light irradiation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 259: 118109.
- [93] YANG L (杨莉), LI R Z (李润泽), ZHANG L (张黎), *et al.* Flower cluster shaped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> preparation of microspheres and their photocatalytic degradation of simulated dye wastewater[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(5): 1030-1037.
- [94] ZHAO X L (赵西连), BU X Y (卜鑫焱), FAN H (范辉), *et al.* g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> preparation of composite materials and their visible light catalytic performance[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(3): 533-540.
- [95] LI Z Y, CHEN Y G, ZHANG Y H, *et al.* Tuning interfacial charge transfer for efficient visible-light-driven photodegradation and simultaneous H<sub>2</sub> evolution[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 168: 35-49.
- [96] LIU X M, WU B Q, CHEN X Y, *et al.* A novel hierarchical Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/Mn<sub>0.2</sub>Cd<sub>0.8</sub>S heterostructured nanocomposite for efficient visible-light hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(4): 2884-2895.
- [97] GENG L, LI W J, LIU X T, *et al.* Active sites modification and superior carriers separation synergistically boosted hydrogen production of Bi/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> non-noble metal *S*-scheme photocatalyst[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 629: 723-732.
- [98] LI H, DENG H, GU S, *et al.* Engineering of bionic Fe/Mo bimetallic for boosting the photocatalytic nitrogen reduction performance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 607: 1625-1632.
- [99] LIU L (柳璐), ZHANG W (张文), WANG Y X (王宇新). Controllable preparation of graphite phase nitrided carbon and its application in energy catalysis[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2018, 69(11): 4577-4591.
- [100] KANG Y X, ZHAO Z H, WU X F, *et al.* Plasma engraved Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> for enhanced photocatalytic nitrate reduction reaction[J]. *Catalysis Letters*, 2023, 153(2): 432-440.
- [101] LI G, YANG W Y, GAO S, *et al.* Creation of rich oxygen vacancies in bismuth molybdate nanosheets to boost the photocatalytic nitrogen fixation performance under visible light illumination[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 127115.
- [102] LIU Z Y, LI X M, SU S D, *et al.* Enhancing photocatalytic nitrogen fixation performance of Co-doped bismuth molybdate through band engineering tuning[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 611(A): 155627.
- [103] VESALI-KERMANI E, HABIBI-YANGJEH A, DIARMAND-KHALILABAD H, *et al.* Nitrogen photofixation ability of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> heterojunction photocatalyst under visible-light illumination[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 563: 81-91.
- [104] WANG J F, ZHAO C R, YUAN S D, *et al.* One-step fabrication of Cu-doped Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> microflower for enhancing performance in photocatalytic nitrogen fixation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 638: 427-438.

(上接第 2102 页)

- [56] ELSHEIKH M Y, BONNET P, CHEN B B. Process for the manufacture of hydrofluoroolefins: WO2013074324A1[P]. 2013-05-23.
- [57] TUNG H S, WANG H. Process for the manufacture of hexafluoro-2-butene: WO2011119388A2[P]. 2011-09-29.
- [58] PENG S, PETROV V. Process and intermediates for preparing 1,1,3-trichloro-4,4,4-trifluorobut-1-ene and (*E*)-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-ene: WO2019113052A1[P]. 2019-06-13.
- [59] TUNG H S, WANG H. Method for making hexafluoro-2-butene: WO2011119370A2[P]. 2011-09-29.
- [60] NAPPA M J, SWEARINGEN E N. Catalytic synthesis of internal fluorobutenes and internal fluoropentenes: WO2012067864A1[P]. 2012-05-24.
- [61] PETROV V A, JACKSON A, PENG S. Synthesis of (*E*)-1,1,1,4,5,5,5-heptafluoro-4-(trifluoromethyl)pent-2-ene: WO2021150801A1[P]. 2021-07-29.
- [62] QUAN H D (权恒道), ZHANG C P (张呈平), QING F Y (庆飞要), *et al.* Molybdenum-based and tungsten-based fluorine-chlorine exchange catalyst prepared through blending method: CN107213889B [P]. 2020-07-03.
- [63] QUAN H D (权恒道), ZHANG C P (张呈平), ZHANG X L (张小玲), *et al.* High-activity tungsten-based catalyst: CN107126965B[P]. 2020-07-10.
- [64] QUAN H D (权恒道), ZHANG C P (张呈平), LI Z (李忠), *et al.* Impregnation method prepared molybdenum-based and tungsten-based fluoride-chlorine exchange catalyst: CN107126954B[P]. 2020-03-10.
- [65] QUAN H D (权恒道), ZHANG C P (张呈平), ZHANG X L (张小玲), *et al.* High-activity molybdenum-based catalyst: CN107126948B [P]. 2020-07-10.
- [66] QUAN H D (权恒道), ZHANG C P (张呈平), JIA X Q (贾晓卿), *et al.* High-activity tungsten-based catalyst, preparation method and purpose thereof: CN106902808B[P]. 2020-02-11.
- [67] QUAN H D (权恒道), ZHANG C P (张呈平), JIA X Q (贾晓卿), *et al.* High-activity molybdenum-based catalyst, preparation method and purpose thereof: CN106902806B[P]. 2020-08-21.
- [68] ZHANG C P (张呈平), LI Z (李忠), QUAN H D (权恒道). Method for preparing heptafluorocyclopentene by gas-phase fluorine-chlorine exchange: CN107311839B[P]. 2019-09-10.
- [69] ZHANG C P (张呈平), LIU D P (刘冬鹏), JIA X Q (贾晓卿), *et al.* Preparation method of heptafluorocyclopentene: CN106995362B[P]. 2020-02-18.
- [70] ZHANG C P (张呈平), GUO Q (郭勤), JIA X Q (贾晓卿), *et al.* Initiator, fluorination catalyst and method for preparing hydrofluoroolefin through gas-phase continuous reaction: CN116037119B[P]. 2023-07-07.
- [71] RYGAS T P, TUNG H S, SMITH A M. Process for the preparation of halogenated alkanes: WO9707083A1[P]. 1997-02-27.
- [72] HU R Z (胡儒柱). Research and development of a next generation environment-friendly refrigerant 2,3,3,3-tetrafluoropropene with zero ODP value and low GWP value[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology (北京理工大学), 2016.
- [73] PENG S, NAPPA M J, JACKSON A, *et al.* Process for producing halogenated olefins: WO2018022500A1[P]. 2018-02-01.
- [74] ZHANG C P (张呈平), HU R Z (胡儒柱), JIA X Q (贾晓卿), *et al.* Method for continuously preparing fluoroethylene carbonate and/or vinylene carbonate by gas phase: CN108329293A[P]. 2018-07-27.
- [75] SINGH A K, BALAJI P, SONI C, *et al.* Process for the preparation of 3-trichloromethylpyridine: IN201611005336[P]. 2018-01-26.
- [76] METZ F. Process for the fluorination of sulfonyl halide compounds: WO2015001020A1[P]. 2015-01-08.