

# 钼酸铋氧化钛复合光催化剂的研究

孙祥森<sup>1</sup>, 李宇轩<sup>2</sup>

<sup>1</sup>南京林业大学马克思主义学院, 江苏 南京

<sup>2</sup>齐鲁工业大学材料科学与工程学院, 山东 济南

收稿日期: 2023年5月1日; 录用日期: 2023年5月21日; 发布日期: 2023年5月31日

## 摘要

钼酸铋作为一种具有天然矿石结构的复合氧化物, 因带隙宽度小, 对可见光有响应被广泛关注。其中 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 在钼酸铋所有相态里光催化性能最好, 可以用于有机污水处理, 空气净化等方面, 但是其低下的量子产率限制了其光催化性能。近年来人们为了提高其光催化性能研究了其多种形貌结构和其与二氧化钛复合性能的变化。本文综述了钼酸铋半导体及其与二氧化钛复合的制备方法, 总结了钼酸铋及钼酸铋氧化钛复合光催化剂的改性方法, 并展望了其在污水处理、光电转换和卫生保健等方面的应用。

## 关键词

复合, 钼酸铋, 氧化钛, 光催化活性, 异质结

# Research on Bismuth Molybdate Titanium Oxide Composite Photocatalyst

Xiangsen Sun<sup>1</sup>, Yuxuan Li<sup>2</sup>

<sup>1</sup>School of Marxism, Nanjing Forestry University, Nanjing Jiangsu

<sup>2</sup>School of Materials Science and Engineering, Qilu University of Technology, Jinan Shandong

Received: May 1<sup>st</sup>, 2023; accepted: May 21<sup>st</sup>, 2023; published: May 31<sup>st</sup>, 2023

## Abstract

Bismuth molybdate, as a composite oxide with natural ore structure, is widely concerned because of its small band gap width and its response to visible light. Among them, the photocatalytic performance of  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  is the best in all phase states of bismuth molybdate, which can be used in organic sewage treatment, air purification, etc., but its low quantum yield limits its photocatalytic performance. In order to improve its photocatalytic properties, the changes of its morphology and structure as well as its composite properties with titanium dioxide have been studied in re-

文章引用: 孙祥森, 李宇轩. 钼酸铋氧化钛复合光催化剂的研究[J]. 分析化学进展, 2023, 13(2): 223-231.

DOI: 10.12677/aac.2023.132026

cent years. In this paper, the preparation methods of bismuth molybdate semiconductor and its composite with titanium dioxide are reviewed, the modification methods of bismuth molybdate and bismuth molybdate titania composite photocatalyst are summarized, and their applications in sewage treatment, photoelectric conversion and health care are prospected.

## Keywords

Composite,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{TiO}_2$ , Photocatalytic Activity, Heterojunction

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着人类能源需求与供给矛盾的发展和人类活动与地球生态平衡矛盾的加剧,对能源的有限性已经成为人类目前发展的一大枷锁,科研人员开始开发各种新的能源利用技术来应对种种危机。其中光催化技术既可以利用太阳能来解决人类能源危机和环境保护等问题广受关注。以人类的视角来看,太阳能的能量近乎无,广泛存在易获取、使用清洁且安全性高,这些特点使太阳能的利用成为技术开发的热点领域。而光催化技术是利用太阳能技术中最具前景的领域,其反应条件温和,能直接利用太阳能转化为化学能并大规模应用。近年来,随着光催化技术的发展,使其不止在能源领域有着广泛应用,在有机与无机污水处理、空气净化和卫生保健等领域也开始广泛应用。

## 2. 钼酸铋氧化钛复合光催化材料概述

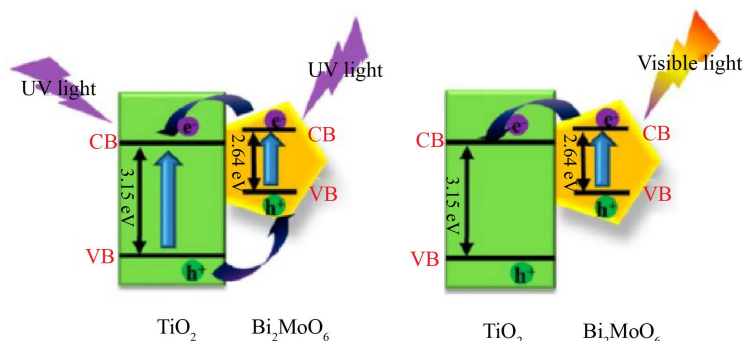
### 2.1. 钼酸铋晶体结构

钼酸铋是铋系氧化物中最具代表性的物质之一,其广义化学式为  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$  ( $n = 3, 2, 1$ ), 包涵  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  和  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  等多种相态,不同晶相的钼酸铋晶体可以通过调控反应物里 Bi 和 Mo 的比值得到。三种晶相的钼酸铋晶体里,  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , 和  $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  是具有缺陷的萤石结构,每一个 Mo 离子与邻近的 4 个氧以四面体配位,分子中包含 3 种不同的  $\text{MoO}_4$  结构单元[1]。 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  是一种典型的 Aurivillius 结构,由  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  层和  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  层交互排列而成, Bi 原子层位于  $\text{MoO}_6$  八面体的夹层中[2]。以上三种晶相的钼酸铋光催化剂中,  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  的能带结构最合适,光电转换能力最强,其禁带宽度为 2.53 eV,吸收范围是紫外线到少于 500 nm 的可见光,在 400 nm~450 nm 间的光电转换效率达到 4% 以上,是一种性质优良的光催化剂。研究发现,  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  无论是在对光解水产氢[3]、重金属离子的还原还是有有机污染物的降解[4]等领域都有着优异的光催化活性。但是  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  也有着许多缺陷限制了其的实际应用,比如较低的电子-空穴对的生成速率,所以该材料具有较大的改性潜力。

### 2.2. 钼酸铋氧化钛复合光催化材料的催化作用机理

如图 1,当在紫外光辐射下,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  和  $\text{TiO}_2$  都可以被激发,由于  $\text{TiO}_2$  的价带位置比  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  更正,因而  $\text{TiO}_2$  价带上的空穴通过界面能迁移到  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的价带上,同时,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  导带上的电子也能被迁移至  $\text{TiO}_2$  导带上,实现了电子-空穴对的进一步分离,从而提高了体系的光催化性能。当在可见光下,  $\text{TiO}_2$  不能被激发,只有  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  价带上的电子可以被激发,但  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  导带上的电子仍可以迁移至  $\text{TiO}_2$  导带上,从而实现电子-空穴对的分离并改善光催化活性。此外,除了对两者进行复合外改变这两种物质的

形貌再进行复合, 也使催化效果有所提高。3D 的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米片与  $\text{TiO}_2$  纳米带[5]复合后光催化产氧达到  $0.668 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ , 这种性能的提高可归因于三维片状多孔结构、大比表面积、匹配的异质结构能带、电荷转移效率的提高以及电子空穴对的复合率降低。



**Figure 1.** Principle of electron hole separation of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  nanosheet/ $\text{TiO}_2$  nanoribbon heterostructure under UV-Vis excitation mechanism

**图 1.**  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米片/ $\text{TiO}_2$  纳米带异质结构在紫外 - 可见光激发机制下电子空穴分离原理

## 2.3. 钼酸铋氧化钛复合光催化剂的制备

### 2.3.1. 溶胶凝胶法制备

溶胶凝胶法制备钼酸铋氧化钛复合光催化是常用的方法之一。溶胶凝胶法就是将无机物或者是金属醇盐作为前驱体, 将反应物按一定的方法均匀混合, 反应物经水解、缩和反应后在液相溶液中形成稳定透明的溶胶凝胶体系, 溶胶在一段时间的水解与聚合反应后形成三维的网络状凝胶, 凝胶网络中则是固化的溶剂, 然后将凝胶干燥或烧结固化, 制备出所需结构的分子级或纳米级材料。其主要就是将化学活性搞得化合物经过溶液、溶胶、凝胶三个阶段后固化, 再经热处理后得到所需的纳米材料。

溶胶凝胶法中由于反应物在溶剂里均匀分散后形成低粘度的溶液, 会获得分子水平的均匀性, 在形成凝胶后反应物在分子水平上很大可能也有均匀性, 所以制得的产物体积大、晶体尺寸均匀、分散性好。但是溶胶凝胶法也存在一定的问题, 溶胶化与凝胶化都需要较长的时间反应致使其制备周期较长, 形成凝胶后由于应力与毛细管力的变化, 孔隙尺寸与分散性在干燥过程中的受到影响。

钼酸铋氧化钛复合光催化剂的溶胶凝胶法制备主要分为两种。一种是先制备得到具有所需特殊结构的  $\text{TiO}_2$ , 然后在溶胶凝胶法制备钼酸铋的过程中加入  $\text{TiO}_2$ , 形成溶胶与凝胶, 经热处理后就得到钼酸铋氧化钛复合光催化剂。另一种是先制备具有所需特殊结构的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , 然后在溶胶凝胶法制备  $\text{TiO}_2$  的过程中加入  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , 经制备反应后也会得到钼酸铋氧化钛复合光催化剂。例如 Umapathy V 等[6]采用硝酸铋、钼酸铵、柠檬酸和乙基纤维素为原料, 通过溶胶 - 凝胶法制备出分散性较好的粉末, 表征发现:  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  为具有斜方晶结构的纳米颗粒, 并研究了  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  对 4-氯酚的光催化降解率达到 91.64%。孙明志等[7]采用柠檬酸络合溶胶 - 凝胶法, 以硝酸铋、钼酸铵为原料, 制备了  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  前驱体, 研究了不同煅烧温度下对  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  光催化性能的影响。结果表明:  $450^\circ\text{C}$  煅烧下的钼酸铋对罗丹明 B 的光催化降解效果最好。Li [8]等采用溶胶凝胶法成功合成了具有高比表面积的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ , 发现  $\text{TiO}_2$  不仅可以进行光催化反应, 而且可以通过产生大量的光生成孔来获取更多的溶液离子, 从而提高光催化性能。

### 2.3.2. 水热法制备

水热法最早可以追溯到 1845 年 K.F. Eschafhautl 在研究地质学制备石英晶体的过程。但是直到 1900

年以后, 水热合成法的理论才被建立并应用于众多矿物系统。二战后随着晶体学的发展, 水热法才被用于超细颗粒、无机薄膜、微孔材料等方面。

水热法具体操作是在一种密封的压力容器内, 以水为溶剂, 反应物经过溶解和再结晶的过程后合成所需材料。相比于其他方法, 水热法制备的粉体具有晶粒发育完整、颗粒尺寸小、均匀分散、形貌可控和团聚较轻的优点, 原料较为便宜, 易于得到合适的化学计量无和晶型。与溶胶凝胶法相比, 不需要高温烧结即可得到结晶粉末, 避免了可能的颗粒团聚和研磨引入杂质的可能。而且水法制备是可以调节反应条件光催化材料的晶体结构、晶粒尺寸与形貌结构等。水热法制备可以得到氧化物或金属氧化物的纳米粉体, 其晶粒尺寸在  $0.1\ \mu\text{m}$  到几微米, 有时可以达到纳米级别的尺寸。例如 Surah [9]等运用水热法成功地生产了团聚的锐钛矿二氧化钛粉末, 其能够直接用作冷喷涂工艺的原料粉末。Acharyulu [10]等以碳纳米球结构为模板, 采用水热法成功合成了二氧化钛/二氧化锡空心球。

近年来, 超临界水热法和微波水热法开始被广泛使用, 两种技术都是以水热法为基础发展的。超临界水热合成法是借助超临界流体(SCF) (温度及压力都处于临界温度和临界压力之上的流体)有接近液体的溶解特性与气体的传递特性的特点进行制备正常条件下难以制备的材料。

微波水热法是将微波代替原来的高温加热, 由于微波加热时分子加速震动导致溶质均匀扩散, 克服了水热容器加热不均和反应温度较高的缺点。例如, 张等[11]采用微波水热法合成了  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米板, 与传统水热法相比, 其反应条件较温和, 制备得到的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米板的形貌由于传统水热法制备的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米板。张婷等[12]采用水热法, 研究了不同微波水热温度对样品形貌、产物结构及光学性能的影响。其结果表明: 微波水热温度升高, 样品结晶度越好且紫外区有优良的光吸收性能。

在合成钼酸铋氧化钛复合光催化材料时, 先通过溶胶凝胶法、水热法和溶剂热法等方法制备纳米  $\text{TiO}_2$ , 然后在配置前驱体溶液时加入  $\text{TiO}_2$ , 然后再经反应釜反应, 得到钼酸铋氧化钛复合光催化剂。例如, Zhang 等[13]先采用水热法制备了  $\text{TiO}_2$  纳米带, 然后采用共沉淀法, 将  $\text{TiO}_2$  纳米带加入到  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的制备过程中, 合成了三维  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米片/ $\text{TiO}_2$  纳米带异质结构。

### 2.3.3. 溶剂热法制备

溶剂热法是在水热法的基础上发展出来的, 由于许多化合物对水敏感, 不能在水中反应, 因此促进了溶剂热合成法的出现与发展。溶剂热法与水热法相比, 主要是以有机溶剂代替水, 一种或几种前驱体溶解其中, 在液相或超临界条件下, 在密闭的压力容器内反应, 产物。由于溶剂为有机溶剂, 其性质(密度、粘度、分散作用)会相互影响, 导致反应的条件与正常状况可能相差很大, 使反应物的溶解、分散和反应活性得到提高, 因此反应能在较低温度下发生。例如 Alosfur [14]等用多元醇溶剂热法制备了二氧化钛纳米棒。Li [15]等采用溶剂热法制备了组成不同的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  材料, 并对其微结构、光催化性能进行了研究。Gu 等[16]采用混合溶剂热法, 以乙二醇为溶剂, SDBS 为表面活性剂, 制备出了纯相的  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ , 并测试出其最佳工艺条件为: 1.0 g 的表面活性剂 SDBS, 各 40 mL 的乙醇与乙二醇组成的混合溶剂, 反应温度  $160^\circ\text{C}$ , 反应时间 9 h。

### 2.3.4. 热分解法制备

目前, 合成钼酸铋及其复合材料的制备方法大部分都液相的, 而热分解法是机械化学反应的一种, 其操作简单、成本低廉, 与水热法和溶剂热法相比对设备的依赖性小, 与溶胶凝胶法比制作周期短、步骤简单。然而有时为了促进反应会引入驱动/氧化剂, 例如, Imani 等[17]采用了热分解法制备了钼酸铋, 其采用五水硝酸铋和四水合钼酸铵为原料, 乙酰胺/硝酸铵为驱动/氧化剂, 将原料按照 Mo:Bi 的摩尔量之比为 1:2 的情况下, 在高速球磨机中球磨 60 min, 再在  $450^\circ\text{C}$  条件下退火 2 h, 得到了钼酸铋光催化剂。他们还发现在有乙酰胺/硝酸铵作为驱动/氧化剂的条件下, 制备出的钼酸铋具有花状形貌, 且光催化活性



更好。但是在热分解法制备的过程中, 如果反应物或驱动/氧化剂有毒性, 其对环境会造成破坏和危害人体健康。由于制备过程中需要高能球磨机进行球磨, 也可能会引入杂质污染产物。

### 2.3.5. 钼酸铋氧化钛复合光催化材料制备中用到的其他制备方法

由于钼酸铋氧化钛复合光催化材料的制备主要分为两步: 第一步先合成钼酸铋和氧化钛两者中的一种, 得到具有特殊形貌的钼酸铋或氧化钛, 第二步再将合成的钼酸铋或氧化钛加入到另一者的制备过程中, 得到钼酸铋氧化钛复合光催化剂材料。在第一步的制备过程中也会用到上述制备方法之外的手段, 如模板法。

模板法是可以方便的影响和控制光催化材料的形貌的尺寸, 获得所需形貌的纳米材料。模板法能影响光催化剂的制备主要是靠模板的特殊构型和限域能力, 其主要分为两种: 硬模板和软模板。两者都能提供一个有限范围的反应空间, 但是硬模板提供的是静态的孔道, 只有孔道开口处能进入物质, 而软模板提主要是一些生物材料, 化学性质不稳定但是后期容易去除和回收利用。硬模板是一些共价键稳定的材料, 如氧化铝薄膜和多孔硅等。例如, 张等[18]以 PVC-g-POEM 聚合物为模板, 通过调整 PVC 与 POEM 聚合物的质量比来调节  $\text{TiO}_2$  介孔薄膜的生成, 得到了高透光性的  $\text{TiO}_2$  纳米薄膜和高反射性的  $\text{TiO}_2$  纳米薄膜。

在第二步的制备中还有静电纺丝法可以采用, 静电纺丝法是使聚合物溶液或溶体带上几千或上万的高压静电, 带电的聚合物在足够大的电场力的作用下克服表面张力形成喷射细流, 细流在喷射过程中溶剂会蒸发固化, 在接收装置上形成纤维毡。这种方法较为简单便于操作, 且有利于产物回收。例如, Zhu 等[19]就利用静电纺丝法将  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  与  $\text{TiO}_2$  复合在一起, 形成了一维  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$  异质结构。

## 3. 钼酸铋氧化钛复合光催化材料的性能

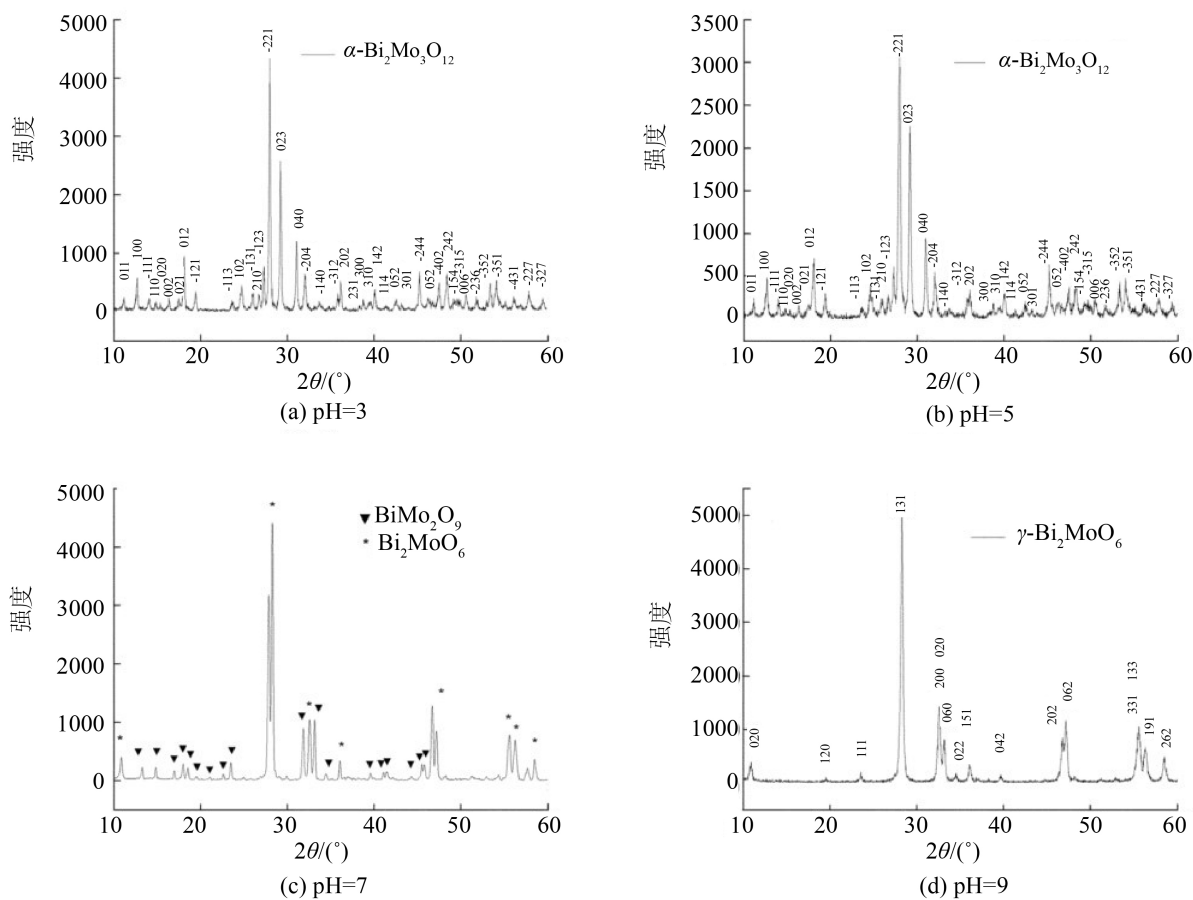
### 3.1. 钼酸铋光催化剂的性能优化

由于钼酸铋分为三种相态, 分为  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  和  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ , 而这三种相态光催化性能都有所差别, 所以科研人员对这三种相态都做了性能分析并进行了对比。由于  $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  的热力学结构不稳定, 在在  $400^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$  时易分解成  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  和  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 。所以  $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  不适合作为光催化剂, 不需要继续分析。

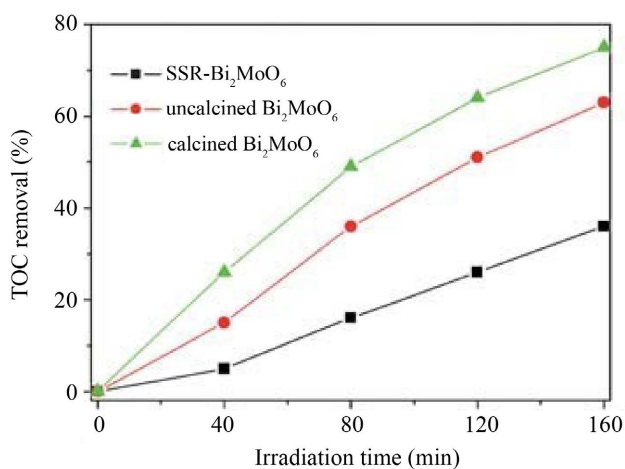
Du 等[20]采用共沉淀法制备了  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  和  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ , 并探究了两种相态的形成机理, 还对对比了反应温度对  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  和  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  两种钼酸铋的影响。图 2 为其制备产物的 XRD 衍射图谱。当  $n\text{Bi}/n\text{Mo} = 1:2$  时, 在低的 pH 值(3 和 5)时产物为  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ; pH = 7 时, 产物为  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  和  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  两相的混合物; pH = 9 时, 产物为  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 。图像对比显示,  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  在可见光区有较强的光吸收和较高的光催化性能, 两者之间的差别主要是因为两者的晶体结构和带隙以及粒径有较大差别。

Tian 等[21]通过溶剂热法制备了具有花状空微球结构的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 。其研究发现溶剂热的反应时间与温度对  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的结构有着重要影响。关键的是, 其制备的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  由于具有分层的花状空心结构, 具有了透气性好、比表面积大及结晶性好的特点, 因此分层花状的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  空微球在光催化活性上明显优于普通的要好。图 3 为其对不同光催化材料降解罗丹宁 B 体系中 TOC 的变化图。

此外, 王[22]等采用超声波辅助制备了  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米晶体, 并对其光催化性能做了分析。结果发现,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的禁带宽度虽然很窄, 能吸收的光波波段比较多, 但由于其晶体结构限制了其光催化活性。蔡等通过调节反应物硝酸铋和钼酸钠的比例合成了一系列不同铋/钼元素比的  $\text{Bi}_2 + x\text{MoO}_6$ 。蔡[23]等通过各种表征手段(XRD, ICP-AES 等)证实铋自掺杂钼酸铋的形成。DRS 测试表明铋自掺杂钼酸铋能拓宽其可见光吸收范围, 可见光下降解罗丹明 B 及降解机理研究也证实了铋自掺杂可以有效地提高钼酸铋的光催



**Figure 2.** XRD diffraction patterns of prepared products  
**图 2.** 制备产物的 XRD 衍射图谱



**Figure 3.** Changes of different photocatalytic materials in degradation of TOC in Irradiation B system  
**图 3.** 不同光催化材料降解罗丹宁 B 体系中 TOC 的变化图

化活性。崔[24]等采用水热法合成 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 纳米片, 其最佳反应时间为 4 h, 最佳反应温度为 160℃, 最佳反应 pH 为 8。此条件下合成的样品在紫外光照射 90 min 内, 对亚甲基蓝的降解率达 97.3%。在最佳合

成条件下分析样品的结构与形貌, 通过 XRD 分析可知, 实验制备的样品均是正交相的钼酸铋。从 SEM 分析可知, 在 300℃ 低温焙烧时得到由纳米粒子组成的多级结构纳米片, 且片状结构形貌尺寸均一。

综上所述科研人员发现钼酸铋晶体结构是限制其光催化活性的一个重要因素。为了提高其光催化性能, 增大反映的比表面积, 人们开始希望能制备具有特殊形貌和高比表面积的纳米晶体。

### 3.2. 钼酸铋氧化钛复合光催化剂的性能优化

由于钼酸铋与氧化钛各自都有着复杂的形貌结构, 两者复合时也并不是两种物质简单的加在一起, 其光催化性能会受到各自的晶体结构、晶粒尺寸和形貌, 复合后的异质结构等因素的影响

Tian 等[5]以溶剂热法制备了具有分层片状结构的的双层膜  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ , 并且其在可见光下具有自清洁性。其研究发现, 通过控制制备  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$  的反应时间可以方便的会被其双层膜形貌。其紫外可见漫反射光谱分析表明, 由于 Bi 的增加而逐渐增强可见光吸收和  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  含量和表面形态从扁平到分级片状结构的变化,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$  双层膜可以将其吸收边缘扩展到可见光区域。分级片状  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$  双层膜比单层的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  具有更显著的可见光自清洁性能。这可归因于表面分级结构具有大比表面积、超亲水性和两种半导体界面上有效的电子空穴分离的协同效应, 这一点得到了表面光电势谱 (SPS)、光致发光 (PL) 和电化学测试的证实。

Zhang 等[25]通过静电纺丝法和溶剂热法技术相结合, 获得了而具有不同次级  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米结构的一维  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$  分层异质结构。其通过调整前驱体浓度来控制  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米结构的形貌, 从而成功地制备了具有  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米颗粒和纳米片状两种不同形貌的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$  异质结。尤其是其采用的静电纺丝法, 是一种经济, 简单的方法, 能够大规模制具有高比表面和多孔结构的纳米纤维, 并且这项技术已经在许多应用中应用。除此之外, 其最吸引人的是制备的纳米纤维很容易被回收。

近年来, 二维 (2D) 薄片装饰在一维 (1D) 的半导体纳米结构上形成三维 (3D) 异质结构的研究与应用也多了起来。Tian 等[26]通过  $\text{TiO}_2$  作为合成模板, 用水热法制备了三维 (3D) 多孔的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米片/ $\text{TiO}_2$  纳米带异质结构, 包含有几层均匀的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米片。这种异质结构不但在紫外光与可见光下具有优异的光降解性能, 其光催化产氧能力也很高为  $0.668 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其光催化性能有所改进的有所改进的原因有: 首先与  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米片相比,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米片/ $\text{TiO}_2$  纳米带的异质结构具有更窄的带隙, 具有增强的紫外和可见光吸收; 其次, 三维的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米片/ $\text{TiO}_2$  纳米带异质结构具有较大的比表面积。这种三维异质结构的高比表面积不仅允许更多的入射光到达表面, 而且允许更多的位置参与光催化降解, 从而导致光催化性能提高。还有,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米片/ $\text{TiO}_2$  纳米带的异质结构还有效抑制了光生电子 - 空穴对的复合。

目前,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$  复合光催化剂的光催化性能比  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的光催化性能都高。但是研究人员不满足于此, 为了进一步提高其对太阳光的利用率, 人们已经开始在  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$  复合光催化剂的基础上进行金属离子掺杂。比如 Quan 等[27]将  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  与钨掺杂的  $\text{TiO}_2$  纳米线复合制备了三维  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{W}/\text{TiO}_2$  复合光催化剂。其形貌结构缩短了光生载流子扩散到表面的距离, 使进一步其复合率降低。还有 Hua Li 等[28]对  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$  复合光催化剂掺杂了 Au, 并研究了其微观形貌, 晶体结构, 吸收光谱和电化学性质。其以钛片为基地采用水热法制备出网状结构的  $\text{TiO}_2$  纳米纤维薄膜, 在通过微博辅助化学还原法将 Au 颗粒负载在  $\text{TiO}_2$  NFF 的表面, 这样就使样品对罗丹明 B 的降解效率提高了近五倍。再用溶剂热法将  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  与  $\text{TiO}_2$  NFF 复合制得  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Au}/\text{TiO}_2$  复合光催化剂, 其光催化性能又进一步提高。当 Au 与  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  一同对  $\text{TiO}_2$  进行修饰时, 复合光催化剂对可见光的吸收得到了进一步加强[29], 其吸收强度远远大于单相材料或二元复合材料。由于 Z 型催化剂电子转移通道在三元复合物形成, Au NPS 会将  $\text{TiO}_2$  由价带转移到导带上的电子继续转移到  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的价带上, 并与  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  价带上的空穴复合, 实现了在粒子的分离。还有,  $\text{TiO}_2$  有良好的光散射性能, 散射光可以又被  $\text{TiO}_2$ , Au NPS 和  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  重

复吸收, 大大提高了入射光的利用率。

#### 4. 结论

近年来, 随着对钼酸铋复合光催化剂的研究深入, 其制备方法与改性手段等提高其光催化性能的方法也越加多样完善。但是钼酸铋的低量子产率和形貌结构限制了其光催化活性, 为了改善其光催化性能, 研究人员将  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  与  $\text{TiO}_2$  进行复合, 并成功提高了光催化性能。但是之后的研究发现不同形貌的纳米  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  与不同形貌的纳米  $\text{TiO}_2$  复合后, 其光催化性能比  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$  复合光催化剂的光催化性能要好。之后还有人在 3D  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米  $\text{TiO}_2$  的基础上掺杂金属后, 发现其对太阳光的利用率得到了进一步提高, 这与金属改变了光催化反应的过程有关。

未来关于钼酸铋氧化钛复合光催化料制备的方法应以可以以更低的成本和工艺来制备具有更高性能和更好的形貌颗粒的复合光催化剂为重点来。钼酸铋作为一种无毒的, 催化性能优秀的光催化剂, 在环境保护领域有着广阔前景。

#### 参考文献

- [1] Zhang, X., Ai, Z.H., Jia, F.L. and Zhang, L.Z. (2008) Generalized One-Pot Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Hierarchical  $\text{BiOX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) Nanoplate Microspheres. *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 747-753. <https://doi.org/10.1021/jp077471t>
- [2] Dai, Z., Qin, F., Zhao, H.P., et al. (2016) Crystal Defects Engineering of Aurivillius  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  by Ce Doping for Increased Reactive Species Production in Photocatalysis. *ACS Catalysis*, **6**, 3180-3192. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00490>
- [3] Zhao, J., Yang, Y., Yu, W.S., et al. (2017)  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{RGO}$  Composite Nanofibers: Facile Electrospinning Fabrication, Structure, and Significantly Improved Photocatalytic Water Splitting Activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **28**, 543-552. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5557-3>
- [4] Hao, Y.Z., Dong, X.L., Zhai, S.R., et al. (2016) Towards Understanding the Photocatalytic Activity Enhancement of Ordered Mesoporous  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  Crystals Prepared via a Novel Vacuum-Assisted Nanocasting Method. *RSC Advances*, **6**, 35709-35718. <https://doi.org/10.1039/C6RA05796A>
- [5] Tian, J., Hao, P., Wei, N., Cui, H.Z. and Liu, H. (2015) 3D  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  Nanosheet/ $\text{TiO}_2$  Nanobelt Heterostructure: Enhanced Photocatalytic Activities and Photoelectrochemistry Performance. *ACS Catalysis*, **5**, 4530-4536. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00560>
- [6] Umamathy, V., Manikandan, A., Antony, S.A., Ramu, P. and Neeraja, P. (2015) Structure, Morphology and Opto-Magnetic Properties of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  Nano-Photocatalyst Synthesized by Sol-Gel Method. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **25**, 3271-3278. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63948-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63948-6)
- [7] 孙明志, 郭鹏瑶, 丁航行. 煅烧温度对溶胶-凝胶法制备钼酸铋光催化性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2017, 38(3): 21-28.
- [8] 李东. 钛氧化物复合多孔薄膜的制备及其光转化应用研究[D]: [硕士学位论文]. 太原: 中北大学, 2021.
- [9] Surah, S.S., Sirohi, S., Nain, R. and Kumar, G. (2018) Antimicrobial Activity of  $\text{TiO}_2$  Nanostructures Synthesized by Hydrothermal Method. *AIP Conference Proceedings*, **1932**, Article ID: 030038. <https://doi.org/10.1063/1.5024188>
- [10] Acharyulu, N.P.S., Srinivasu, C. and Fakruddin Babavali, S.K. (2020) Synthesis of Carbon Nano Spherical Structures and Nano Composite Oxide [ $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (2:1)] Hollow Spheres by Hydrothermal Method and Study of Characterization with Photo Catalytic Activity. *Materials Today: Proceedings*, **2**, 1282-1288. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.261>
- [11] 张萍, 许丽, 王莉. 水热法合成二氧化钛纳米管的晶型与形貌控制的研究[J]. 当代化工, 2018, 47(5): 893-896.
- [12] 张婷, 黄剑锋, 曹丽云. 微波水热温度对合成  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  微晶形貌和光学性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2012, 41(3): 616-620.
- [13] 张艳君, 孙志君. 模板法制备  $\text{TiO}_2$  纳米介孔薄膜[J]. 化工新型材料, 2015, 43(1): 52-54.
- [14] Alosfur, F.K.M., Ouda, A.A., Ridha, N.J. and Abud, S.H. (2019) Structure and Optical Properties of  $\text{TiO}_2$  Nanorods Prepared Using Polyol Solvothermal Method. *AIP Conference Proceedings*, **2144**, Article ID: 030025. <https://doi.org/10.1063/1.5123095>
- [15] Li, D., Dai, S., Li, J., et al. (2018) Microstructure and Photocatalytic Properties of  $\text{TiO}_2$ -Reduced Graphene Oxide Na-



- nocomposites Prepared by Solvothermal Method. *Journal of Electronic Materials*, **47**, 7372-7379. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6677-8>
- [16] Alemi, A.A., Kashfi, R. and Shabani, B. (2014) Preparation and Characterization of Novel Ln ( $Gd^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  and  $Yb^{3+}$ )-Doped  $Bi_2MoO_6$  with Aurivillius Layered Structures and Photocatalytic Activities under Visible Light Irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, **392**, 290-298. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.05.029>
- [17] Imani, M., Farajnezhad, M. and Tadjarodi, A. (2017) 3D Hierarchical Flower-Like Nanostructure of  $Bi_2MoO_6$ : Mechanochemical Synthesis, the Effect of Synthesis Parameters and Photocatalytic Activity. *Materials Research Bulletin*, **87**, 92-101. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.11.021>
- [18] 张婷, 黄剑锋, 曹丽云, 周森. 微波水热合成时间对  $Bi_2MoO_6$  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.
- [19] 朱礼. 钼酸铋复合氧化物的制备、修饰及其可见光催化性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [20] 杜永芳, 宋继梅, 王红, 等. 共沉淀法制备  $\alpha$ - $Bi_2Mo_3O_{12}$  和  $\gamma$ - $Bi_2MoO_6$  及可见光催化性能[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2012, 35(11): 66-71.
- [21] Tian, G.H., Chen, Y.J., Lu, D.T., *et al.* (2013) Hierarchical Flake-Like  $Bi_2MoO_6/TiO_2$  Bilayer Films for Visible-Light-Induced Self-Cleaning Applications. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 6961-6968. <https://doi.org/10.1039/c3ta10511c>
- [22] 王玉梅, 冀海伟, 常通.  $Au/TiO_2$  复合物的制备、表征及其增强光催化灭菌活性[J]. 化工进展, 2020, 39(5): 1857-1865.
- [23] 蔡永双, 张艳波. 铋自掺杂钼酸铋的合成及其可见光催化性能研究[J]. 武汉纺织大学学报, 2022, 35(4): 48-53.
- [24] 崔心蕾, 王哲禹, 刘莹莹, 郭齐. 水热法制备钼酸铋及其光催化性能[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2020, 40(22): 95-97.
- [25] Zhang, Z.J., Wang, W.Z., Wang, L. And Sun, S.M. (2012) Enhancement of Visible-Light Photocatalysis by Coupling with Narrow-Band-Gap Semiconductor: A Case Study on  $Bi_2S_3/Bi_2WO_6$ . *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4**, 593-597. <https://doi.org/10.1021/am2017199>
- [26] Tian, G.H., Chen, Y.J., Zhou, W., *et al.* (2011) Facile Solvothermal Synthesis of Hierarchical Flower-Like  $Bi_2MoO_6$  Hollow Spheres as High Performance Visible-Light Driven Photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 887-892. <https://doi.org/10.1039/C0JM03040F>
- [27] 权晶晶, 秦冬冬, 贺彩花, 等. 3D  $Bi_2MoO_6$  纳米片与钨掺杂的二氧化钛纳米线异质结光电化学性能的研究[J]. 广东化工, 2017, 44(10): 1-3.
- [28] 李华.  $Bi_2MoO_6/Au/TiO_2$  三元光催化薄膜的制备及其催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西北大学, 2017.
- [29] Wang, Q., Xie, W.L. and Guo, L. (2022) Molybdenum and Zirconium Oxides Supported on KIT-6 Silica: A Recyclable Composite Catalyst for One-Pot Biodiesel Production from Simulated Low-Quality Oils. *Renew Energy*, **187**, 907-922. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.01.122>