

Bi_2MoO_6 基材料光催化去除农业残留污染物的研究进展

刘昊天,玄乙洲,肖雅瑜,陈浩,丁星*

华中农业大学化学学院,湖北 武汉 430070

摘要: 光催化技术是解决环境污染问题的有效途径之一。近年来,通过半导体改性策略优化及各种协同催化体系以去除农业残留污染物取得明显进展。 Bi_2MoO_6 (钼酸铋)基材料因其合适的半导体带隙、独特的层状结构与丰富的表面活性位点成为这一领域重要的研究热点。文章以半导体改性与催化体系的协同耦合为出发点,总结了近年来的新型钼酸铋基光催化材料的研究现状,评价了以钼酸铋为基础的光催化技术在污染物去除上的研究进展,阐述了其在处理农业残留污染物(如抗生素、农药、重金属、硝酸盐与微生物等)方面的光催化性能与降解机制。旨在为光催化技术在农业环境治理方向的应用基础研究提出技术指导,并对其未来挑战与发展进行了探讨。

关键词: 光催化降解; 钼酸铋; 农业残留污染物; 改性策略

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1000-2324(2025)05-0748-13

Research Progress in Photocatalytic Removal of Agricultural Residual Pollutants by Bi_2MoO_6 -based Materials

LIU Hao-tian, XUAN Yi-zhou, XIAO Ya-yu, CHEN Hao, DING Xing*

College of Chemistry/Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

Abstract: Photocatalysis technology is one of the effective approaches to address environmental pollutant issues. In recent years, significant advances have been achieved in removing agricultural residual pollutants through semiconductor modification strategies and various synergistic catalytic systems. Bi_2MoO_6 (bismuth molybdate)-based materials have become a research focus in this field owing to their suitable semiconductor band gap, unique layered structure, and abundant surface active sites. Starting from the synergistic coupling of semiconductor modification and catalytic systems, this paper summarizes the research status of novel Bi_2MoO_6 -based photocatalytic materials in recent years, evaluates the progress of Bi_2MoO_6 -based photocatalytic technology in pollutant removal, and elaborates on their photocatalytic performance and degradation mechanisms in treating agricultural residual pollutants (such as antibiotics, pesticides, heavy metals, nitrates, and microorganisms). It aims to provide technical guidance for the basic application research of photocatalysis technology in agricultural environmental governance, and discuss the future challenges and developments.

Keywords: Photocatalytic degradation; bismuth molybdate; agricultural residual pollutants; modification strategies

随着农业生产的现代化和化肥农药的广泛应用,农业残留污染物的排放与迁移已成为当前农业面临的重要环境问题之一。这些污染物不仅会对水体环境、土壤质量和生态系统造成影响,还可能通过食物链进入人体系统,造成严重的健康威胁。农业生产过程残留的污染物主要包括以下几类:农药残留、化肥残留、抗生素残留、重金属残留^[1-4]。根据文献报道,在亚洲和南美洲的农药施用量高达 $6.5\text{-}60\text{ kg/hm}^2$,导致的年累积量可以达到 $4\text{ }333\text{-}40\text{ }000\text{ }\mu\text{g/L}$ ^[5]。以草甘膦为例,作为全球应用最广泛的除草剂,其在自然环境中的持久性特征使其可通过食物链实现人

体代谢。研究表明长期接触草甘膦暴露可能引发多种癌症、神经退行性疾病及代谢紊乱^[6]。因此,开发高效去除农业残留污染物的技术,推动绿色农业可持续发展,已成为环境保护和农业可持续发展中亟需解决的问题之一。

光催化技术作为一种环境友好、高效节能的污染物治理方法,在水体、大气污染物的去除方面已获得广泛研究与应用。随着人们对农业残留污染物的关注日益增加,光催化技术也被引入到农业领域,用于去除土壤与水体中的化肥、农药、兽药等残留污染物。光催化半导体在光照激发下,电子跃迁至导带形成空穴,从而产生电子-

收稿日期: 2024-06-03

修回日期: 2025-09-08

基金项目: 国家自然科学基金(22076055)

第1作者简介: 刘昊天(1996-),男,博士研究生,研究方向:光催化纳米材料。E-mail: liuhaotian_daniel@163.com

*通讯作者: Author for correspondence. E-mail: dingx@mail.hzau.edu.cn

空穴对的分离和迁移,赋予其发生化学反应的能力。这一过程不仅具有催化反应的高效性,且能有效避免二次污染^[7]。在众多光催化材料中,钼酸铋因其优异的带隙特性和独特的层状结构,具备较高的载流子分离效率,因此在农业残留污染物治理方面备受关注,相关合成与开发研究取得了显著进展^[8]。

本文综述总结了近年来光催化技术在农业残留污染物去除方面的研究进展,探讨其应用潜力及未来发展方向,旨在为农业环境治理提供重要依据和技术参考。

1 钼酸铋基半导体新材料

钼酸铋作为 Aurivillius 结构层状氧化物,如图 1a 所示,其典型的结构通式可以归纳为 Bi₂O₃·nMoO₃,当 n=1, 2, 3 时,分别对应于 γ-Bi₂MoO₆、β-Bi₂Mo₂O₉ 和 α-Bi₂Mo₃O₁₂ 三种结构^[9]。在这些

结构中,由于存在金属缺陷结构,β-Bi₂Mo₂O₉ 和 α-Bi₂Mo₃O₁₂ 在光催化过程中的光吸收和载流子分离能力并不理想^[10]。据此,本文聚焦于 γ-Bi₂MoO₆(Bi₂MoO₆)这一特定相结构,开展相关研究综述。作为典型的半导体材料,Bi₂MoO₆ 具有以下显著特征:首先,Bi₂MoO₆ 由 [Bi₂O₂]²⁺ 萤石结构和 [MoO₆]²⁻ 八面体钙钛矿结构交替组成,这种独特的层状结构为电子提供了快速转移通道,提高了光生载流子的分离效率^[11];其次,其价带由 O 2p 轨道组成,导带由 Mo 4d 和 Bi 6p 组成,禁带宽度为 2.5-2.8 eV,展现出优异的光吸收性能^[12];最后,Bi₂MoO₆ 对环境友好,热稳定性良好,并且可以通过各种便捷且低成本的合成方法获得^[13]。图 1b 展示了常见无机半导体光催化剂的能带结构,Bi₂MoO₆ 具有适合污染物降解的带隙,通过材料改性可以进一步活化氧气或水分子生成 ·O₂⁻ 或 ·OH,是理想的半导体材料。

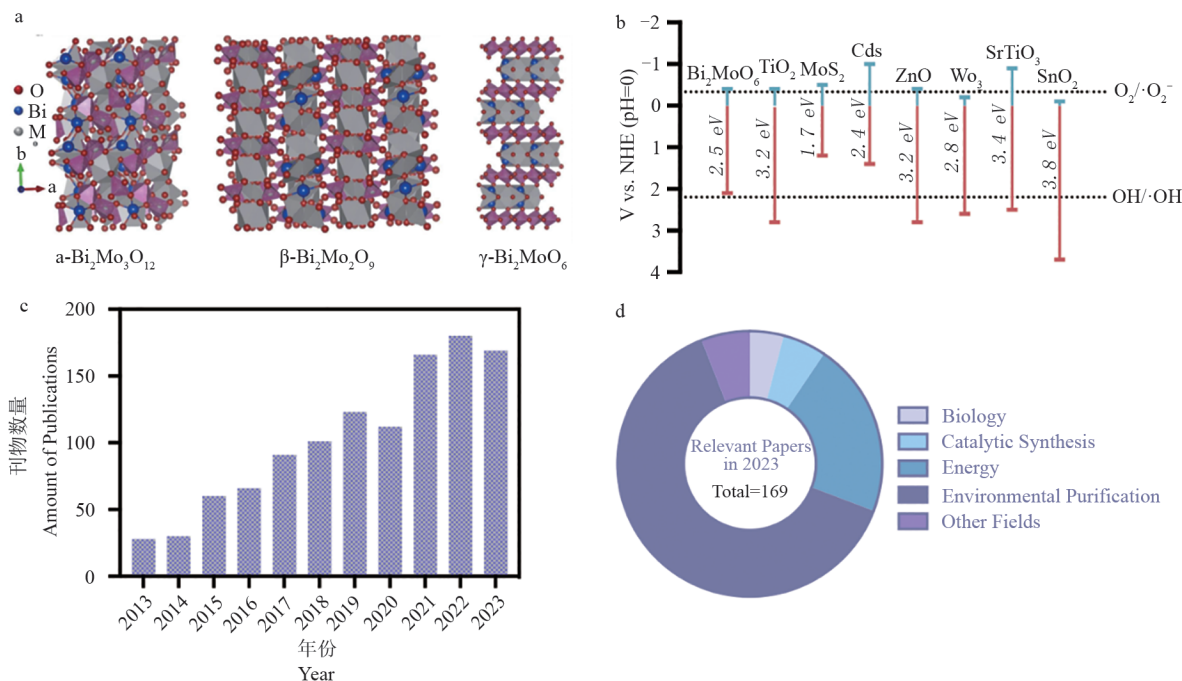


图1 钼酸铋的三种晶相结构(a)^[9];几类常见无机半导体的能带结构(b);近十年来Bi₂MoO₆光催化材料相关论文发表数量(Web of Science 搜索关键词:Bi₂MoO₆, Photocata*)(c);2023年发表的Bi₂MoO₆光催化相关论文的分类与占比(d)

Fig. 1 Three crystal phase structures of bismuth molybdate ^[9] (a); Band structure of several common inorganic semiconductors (b); The number of published papers related to Bi₂MoO₆ photocatalytic materials in the past ten years (Web of Science search keywords: Bi₂MoO₆, Photocata*) (c); Classification and proportion of Bi₂MoO₆ photocatalysis papers published in 2023 (d)

近年来关于Bi₂MoO₆基光催化剂的研究报道多集中于新能源开发、催化合成、纳米医疗、环境净化等方面。根据Web of Science数据库的检

索,使用Bi₂MoO₆和光催化作为关键词的相关研究数量显著增长(图1c),进一步凸显了该材料在科学研究中的重要地位。其中,通过归纳

2023 年发表的文章,如图 1d 所示,超过 60% (107 篇)的研究论文与污染物的催化降解有关,表明 Bi_2MoO_6 基材料在光催化去除污染物领域中巨大的研究价值与应用潜能。

1.1 Bi_2MoO_6 的改性策略

在 Bi_2MoO_6 基材料的研究中,研究者们开发多种改性策略,这些新型材料为农业残留污染物的高效去除提供了重要支撑。具体而言,针对 Bi_2MoO_6 半导体的改性,主要聚焦于以下五种创新手段:异质结构筑、元素掺杂、缺陷工程、金属负载、表面修饰等。这些改性手段不仅改善了材料的光催化性能,还扩展了其应用范围。表 1 列出了近年来不同 Bi_2MoO_6 基材料对于农业残留污染物的去除性能及其改性手段。

为了提升污染物的光催化去除性能,克服半导体光催化剂的本征缺陷成为首要目标。目前光催化去除污染物的科学问题或技术缺陷主要集中在以下三个方面:(i)光吸收范围窄;(ii)光生载流子分离效率低;(iii)界面反应困难^[14]。通过针对性设计 Bi_2MoO_6 基材料,可以科学调控其光学和电子特性,从而显著提升光催化性能。例如,利用元素掺杂或缺陷工程来引入杂质能级或缺陷能级,可以有效地降低电子跃迁的势垒,提升半导体材料的光响应范围。Wu 等人通过 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂的方式,成功开发出具有高效去除四环素性能的 Bi_2MoO_6 材料,其一级动力学去除常数较未经改性材料提升了约 1 倍^[15,16]。在解决载流子分离问题方面,采用异质结构可以构建内在电场,通过显著的能级差实现了电子/空穴的加速迁移,从而调控氧化还原电位。通过有机金属框架与氮化碳纳米片结合,构建了 Z 型异质结构,成功实现了对邻苯二甲酸二丁酯的高效光催化去除,去除效率在 60 min 内达到 $83.4 \pm 0.9\%$,比单独使用氮化碳纳米片和金属有机框架分别提升了约 70% 和 30%^[17]。在界面反应研究方面,可以通过表面改性进一步提升性能。例如,通过修饰材料表面,可以有效改善氧化还原反应的活性,从而扩大反应的适用范围。Xu 等人的工作中,表面羟基的引入增强了农药五氯酚钠的氧化效率,使其降解速率提升了近十倍^[18]。这些改性策略的应用不仅推动了 Bi_2MoO_6 材料在光

催化领域的突破,也为农业残留污染物的高效去除提供了有力的技术支撑。

1.2 Bi_2MoO_6 协同催化体系

为拓展 Bi_2MoO_6 基光催化体系的应用范围,除通过材料改性构筑新型半导体外,构建多元协同催化体系也是研究热点之一。利用光催化技术在光照下生成电子-空穴对与活性氧物种的特性,可以进一步促进外源添加氧化剂的高效活化。通过引入电场或磁场等物理场调控手段,可显著提升半导体载流子分离效率。此类协同体系的构建不仅增强了催化效能,还拓展了光催化技术的应用维度。

芬顿高级氧化技术(Fenton-AOPs)依赖过渡金属与 H_2O_2 间的电子转移生成 ROS,但受限金属活性位点再生动力学迟缓,其反应持续性亟待提升^[35,36]。光催化体系的光生载流子可协同促进 H_2O_2 向 ROS 的转化,同时加速过渡金属的氧化还原循环,从而显著提升催化性能及 H_2O_2 利用率。Peng 等^[37] 通过构建 Ce 掺杂 Bi_2MoO_6 材料(图 2a),在可见光激发下形成 $\text{Mo}^{5+}/\text{Ce}^{3+}$ 与 $\text{Mo}^{6+}/\text{Ce}^{4+}$ 的双活性位点,显著提升了 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的生成速率,在添加 H_2O_2 的情况下实现了 0.0487 min^{-1} 的四环素降解效率。更重要的是,因为光生电子与 $\cdot\text{O}_2^-$ 的加速生成, H_2O_2 的原位补充进一步加速了 H_2O_2 的利用效率。Yang 等人^[38] 利用 $\text{CeO}_{2-x}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 构建了一种新型光催化-Fenton 系统,一方面 CeO_{2-x} 与 Bi_2MoO_6 构成的异质结大幅提升了载流子的分离效率(图 2b);另一方面 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 的循环再生加速了 H_2O_2 的活化,生成的 $\cdot\text{OH}$ 参与了氧氟沙星的高效氧化(0.026 min^{-1})。

基于过硫酸盐的高级氧化技术(PS-AOPs)与 Fenton 反应具有相似机理,均通过活化生成活性自由基实现污染物的快速降解^[41-43]。传统过硫酸盐的均相催化尽管具有较高的催化效率,但因过渡金属(如 $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)的循环再生和二次污染问题,其应用受到限制。为此,异相催化剂与 PS-AOPs 的协同作用体系备受关注。光催化技术通过活化过硫酸盐不仅可以加速污染物的降解,还能实现催化剂的循环利用。在 Bai 等人的研究中^[39],通过水热合成 Bi_2MoO_6 材料并引入 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 双金属复合物,构建了光催化-过硫酸盐协同氧化体系。拉曼光谱分析表明, Fe^{3+} 通过在

表 1 近年来降解农业残留污染物的钼酸铋基催化剂改性手段

Table 1 Modification methods of bismuth molybdate-based catalysts for degrading agricultural residual pollutants in recent years.

催化剂 Catalyst	改性手段 Modification method	污染物种类 Pollutant type	光源 Light source	降解速率 Degradation rate	年份 Year
In/Bi ₂ MoO ₆	掺杂与缺陷	抗生素(四环素)	氙灯-可见光 λ ≥ 400 nm	0.032 69 min ⁻¹	2024 ^[19]
FeCN/Bi ₂ MoO ₆	异质结	抗生素(土霉素)	氙灯-全谱	0.093 44 min ⁻¹	2024 ^[20]
YF ₃ /Yb/Tm/Bi ₂ MoO ₆	金属负载/ 掺杂	抗生素(四环素)	氙灯-可见/近红外 λ ≥ 400 nm	0.018 26 min ⁻¹	2024 ^[21]
SnS ₂ /Bi ₂ MoO ₆	异质结与 缺陷	抗生素(四环素)	氙灯-可见光 λ ≥ 420 nm	0.013 85 min ⁻¹	2024 ^[22]
CQD/Bi ₂ MoO ₆	量子点负载	抗生素(诺氟沙星)	氙灯-可见光 λ ≥ 400 nm	0.206 6 min ⁻¹	2023 ^[23]
Ho ₂ YSbO ₇ /Bi ₂ MoO ₆	异质结	农药(敌草隆)	氙灯-可见光 λ ≥ 420 nm	0.033 4 min ⁻¹	2024 ^[24]
OH _{sur} /Bi ₂ MoO ₆	表面修饰	农药(五氯酚)	氙灯-可见光 λ ≥ 400 nm	0.013 18 min ⁻¹	2023 ^[18]
g-C ₃ N ₄ /BiOI/Bi ₂ MoO ₆	异质结	农药(草甘膦)	钨卤灯-全谱	0.018 4 min ⁻¹	2023 ^[25]
GO-Fe ₃ O ₄ /Bi ₂ MoO ₆	异质结	农药(甲基对硫磷)	氙灯-可见光	0.110 0 min ⁻¹	2021 ^[26]
Ag ₃ VO ₄ /Bi ₂ MoO ₆ /硅藻土	分散剂与 异质结	农药(阿特拉津)	氙灯-可见光 λ ≥ 420 nm	0.011 24 min ⁻¹	2022 ^[27]
g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ MoO ₆	异质结	重金属(Hg ⁰)	氙灯-可见光 λ ≥ 420 nm	95.1%	2023 ^[28]
Ppy/Bi ₂ MoO ₆	异质结	重金属(Cr(VI))	氙灯-可见光 λ ≥ 420 nm	0.038 94 min ⁻¹	2023 ^[29]
红磷/Bi ₂ MoO ₆	异质结	重金属(Cr(VI))与 微生物(大肠杆菌)	氙灯-可见光 λ ≥ 420 nm	98.23%与 95%	2022 ^[30]
Bi ₂ MoO ₆	等离子刻蚀	硝酸盐	氙灯-可见光 λ ≥ 420 nm	30%	2023 ^[31]
PVDF/CdS/Bi ₂ S ₃ /Bi ₂ MoO ₆	复合生物膜	亚硝酸盐	LED光源	100%	2021 ^[32]
CQDs/Bi ₂ MoO ₆ @TiO ₂	量子点负载 与异质结	微生物(枯草芽孢杆菌与 大肠杆菌)	氙灯-可见光 λ ≥ 400 nm	0.083 1 min ⁻¹ 与 0.016 5 min ⁻¹	2022 ^[33]
Bi ₂ MoO ₆ -AgBr	异质结	微生物(大肠杆菌)	氙灯-可见光	100%	2018 ^[34]

Bi₂MoO₆表面形成络合物,加速了Fe²⁺/Fe³⁺的循环过程,从而显著提升了材料的循环稳定性和氧化性能,实现了对多个有机污染物(如阿特拉津、双酚A、卡马西平、2,4-二氯苯酚)的高效降解(图2c)。Chen等人合成了一种Bi₂MoO₆/CuWO₄光催化材料(图2d)^[40],不仅利用CuWO₄构建了II型异质结,同时提供了Cu²⁺/Cu⁺氧化还原对以活化过硫酸盐,并且拥有广泛的pH(2.0-10.0)适用范围,实现了四环素0.121 min⁻¹的高效降解。

在机械辅助效应方面,超声波和振动等机械能与光催化协同作用可以显著提升催化性能。

压电材料在受到机械干扰时产生内建电场,该电场可以有效提升了Bi₂MoO₆光催化材料的载流子分离效率,从而增强光催化性能。Li等人^[44]通过合成了Bi₂O₂(OH)NO₃-Bi₂MoO₆压电-光催化复合材料(图3a),在超声的作用下实现了对四环素0.021 min⁻¹的压电光催化降解速率,是可见光下光催化降解效率的1.3倍(0.016 min⁻¹)。同样,Liu等人使用PVDF膜负载的Bi₂MoO₆/BiOBr异质结催化剂构建了压电-光催化体系^[45]。如图3b所示,PVDF膜的负载带来的压电特性与异质结共同构筑的内建电场提供了电子传输通道,

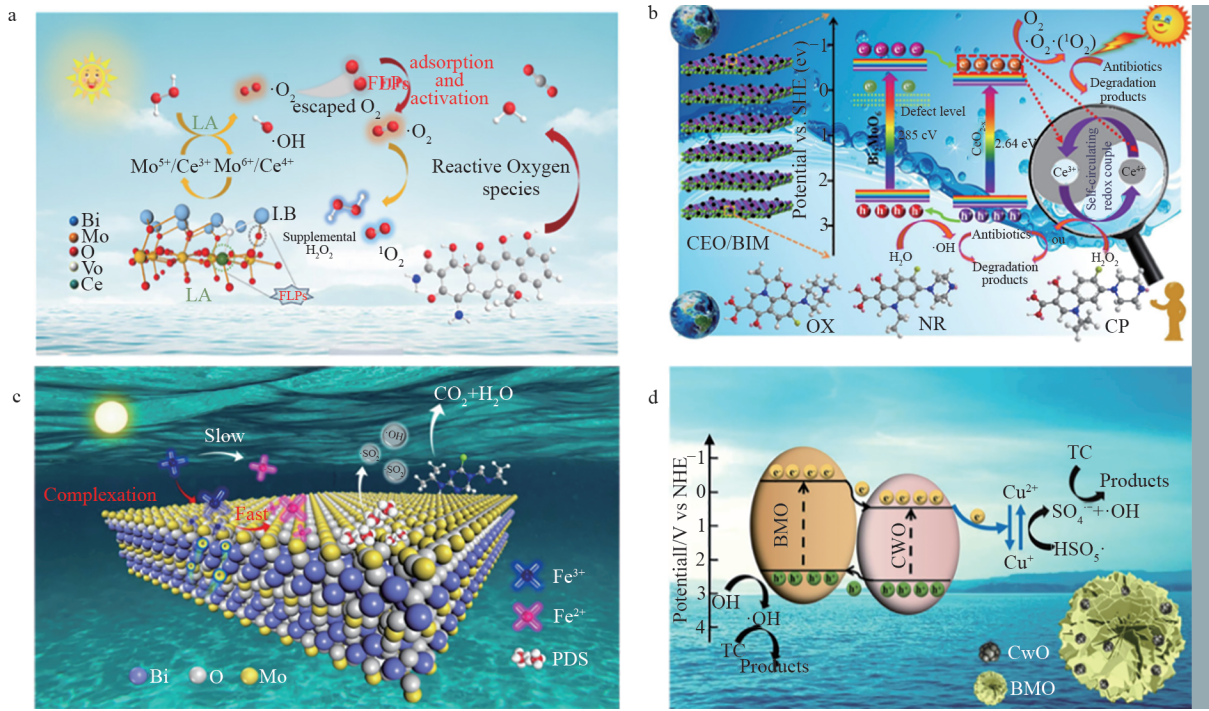


图 2 $\text{Mo}^{5+}/\text{Ce}^{3+}$ 与 $\text{Mo}^{6+}/\text{Ce}^{4+}$ 活化^[37](a) 以及 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 活化^[38](b) 的光催化-Fenton 系统; 表面离子络合^[39](c) 以及异质结构筑^[40](d) 介导的光催化-PS 系统

Fig. 2 Bi_2MoO_6 -based Photo-Fenton systems via $\text{Mo}^{5+}/\text{Ce}^{3+}$ and $\text{Mo}^{6+}/\text{Ce}^{4+}$ activation^[37] (a) and $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ activation^[38] (b); Surface ion complexation^[39] (c) and heterogeneous structure^[40] mediated Photo-PS systems

增强生成的 $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{O}_2$ 快速降解了甲基橙染料。这种以异质结为主体的复合膜材料,通过压电-光催化耦合体系实现了污染物去除性能的显著

增强,并具有优异的循环使用回收特性,为 Bi_2MoO_6 基协同催化体系的构筑提供了新的见解。

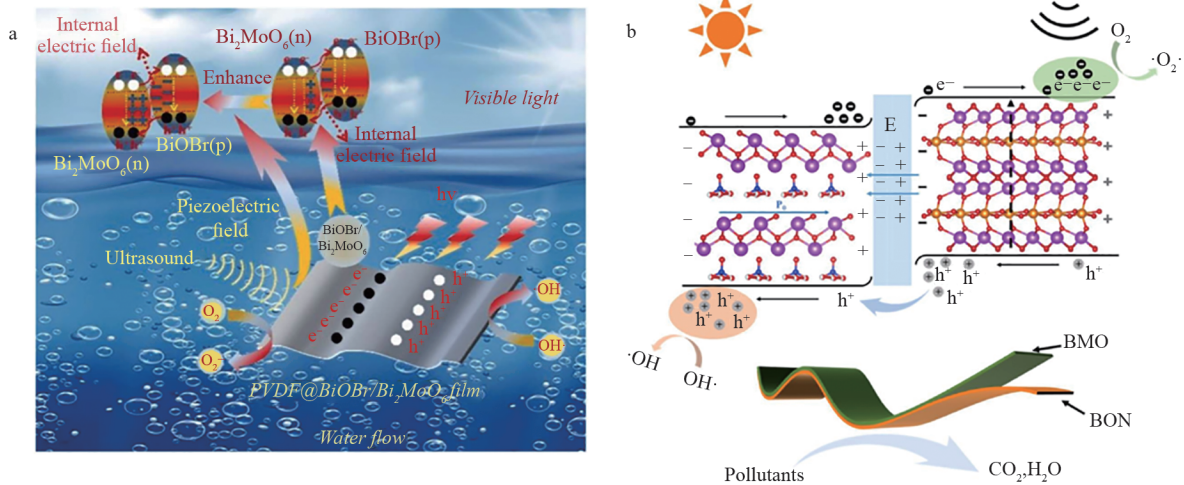


图 3 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{NO}_3\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ ^[44](a) 与 $\text{PVDF@Bi}_2\text{MoO}_6/\text{BiOBr}$ ^[45] 介导的压电-光催化体系(b)

Fig. 3 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{NO}_3\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ ^[44] (a) and $\text{PVDF@Bi}_2\text{MoO}_6/\text{BiOBr}$ piezoelectric-photocatalytic system^[45] (b)

2 钼酸铋光催化降解农业残留污染物

农业残留污染物主要包括农药、化肥、兽药、饲料添加剂等化学物质,以及农业废弃物和农田

排放所导致的污染物。这些污染物广泛存在于土壤、水体、大气和农产品等环境介质中,对生态系统和人类健康构成潜在威胁。随着环境与食品安全标准的不断提高,开发高效、便捷且绿色

的农业残留污染物去除技术显得尤为迫切。以半导体材料为技术支持的光催化反应可以实现农业残留污染物的去除,已有研究报道了TiO₂、ZnO、CdS、CeO₂、MoS₂等无机半导体催化剂在污染物去除上的应用,结合Bi₂MoO₆半导体的优势,不同改性策略与催化体系的开发使Bi₂MoO₆成为光催化去除农业残留污染物研究中的热点。下面从性能和去除机制方面出发,综述了针对几种常见农业残留污染物去除的钼酸铋基光催化材料。

2.1 抗生素降解

抗生素在农业生产中被广泛用于预防和治行动物疾病,但其残留通过动物粪便和污水排放进入环境,导致土壤、水体和农产品中抗生素残留增加。这种污染不仅会引发生物耐药性,还会通过食物链富集影响人类健康。使用Bi₂MoO₆基材料可以利用光催化去除水环境中的抗生素,实现环境中农业残留污染物的净化。

在Ye等人的研究中^[46],通过将层状强氧化物(CoAl LDH)与Bi₂MoO₆纳米片的复合,构建了一种2D/2D的S型异质结光催化剂。如图4a所示,CoAl LDH与Bi₂MoO₆纳米片的紧密结合提供了丰富的接触面积与活性位点。在内建电场的诱导下,S型异质结显著提高了电子与空穴的分离效率,并增强了电子-空穴对的氧化还原能力。迁移至表面的电子与氧气结合生成的超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)与单线态氧($^1\text{O}_2$),与空穴协同实现了四环素的氧化矿化。该研究利用Bi₂MoO₆的能带优势与形貌可控性,成功构筑了S型异质结,实现了四环素的高效降解($0.036\ 37\ \text{min}^{-1}$),并表现出良好的环境适应性。此外,氧空位的引入也是提升Bi₂MoO₆光催化性能的有效手段。在Chang等人的研究中,通过In掺杂引入氧空位,进一步诱导了Bi₂MoO₆材料的晶格应变,暴露出更多活性位点,从而实现了对多种抗生素(如四环素、环丙沙星、土霉素、诺氟沙星)的高效降解^[19]。

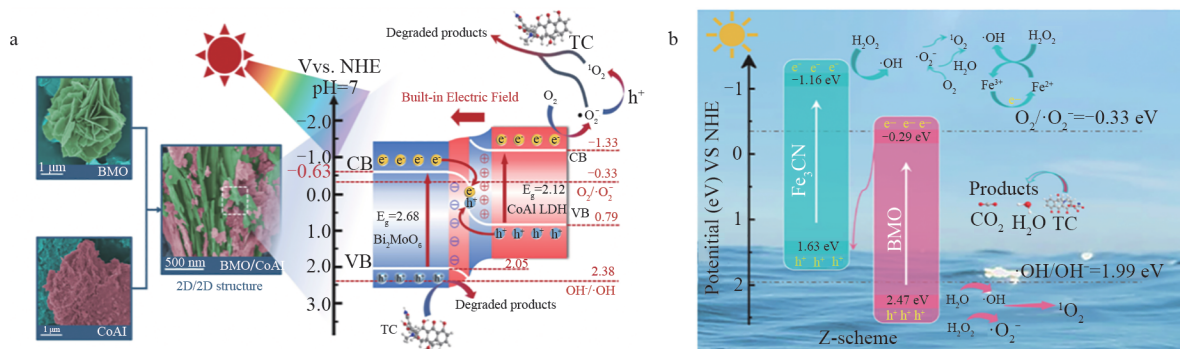


图4 LDH/Bi₂MoO₆异质结降解四环素^[46](a);Fe₃CN/Bi₂MoO₆光催化-Fenton协同体系降解四环素^[20](b)
Fig. 4 LDH/Bi₂MoO₆ heterojunction degradation of tetracycline^[46] (a); Degradation of tetracycline by the Fe₃CN/Bi₂MoO₆ photocatalytic-Fenton synergistic system^[20] (b)

除了对Bi₂MoO₆材料本身的改性,催化体系的耦合也是提升催化性能的重要途径。如Ren等人将光催化与Fenton氧化技术结合^[20],开发了一种Z型异质结复合材料(Fe₃CN/BMO)。如图4b所示,通过H₂O₂的加入和材料中的Fe(II)构建了Fenton氧化体系,实现了羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的高效生成。同时,Z型异质结提供的光生电子载流子进一步增强了活性氧物种(ROS)的生成,并加速了Fe(II)/Fe(III)的循环。这种耦合体系为抗生素降解提供了新的思路,显著提高了Bi₂MoO₆基材料的降解效率。

2.2 农药降解

农药在农业生产中被广泛用于提高作物生产力,但其残留已成为主要的农业污染源之一。难降解的农药分子通过水体迁移和生物富集作用,严重威胁生态系统稳定性和人类健康。传统处理方法(如生物降解、过滤、沉降和吸附)普遍存在成本高昂、二次污染风险等问题,而以太阳能驱动的光催化技术展现出显著优势。钼酸铋(Bi₂MoO₆)基半导体材料因兼具低成本制备与高效催化特性,在环境修复领域展现出重要应用前景。

有机氯农药因其环境持久性和高毒性特征,被列为水土环境中的高风险污染物。Chen等

人^[27]针对典型三嗪类除草剂阿特拉津(ATZ)的去除问题(图 5a),成功构建了 $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ /硅藻土复合光催化剂,其降解速率常数达 $0.011\ 24\ \text{min}^{-1}$ 。当耦合过硫酸盐(PS)高级氧化体系时,1 小时内降解效率提升至 98.6%。机理

研究表明: Ag_3VO_4 异质结的形成显著促进载流子分离,而硅藻土载体通过增大比表面积和增强化学稳定性,有效提升催化剂的循环使用性能。自由基捕获实验证实,光催化-PS 协同体系主要通过产生 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 实现 ATZ 的高效矿化。

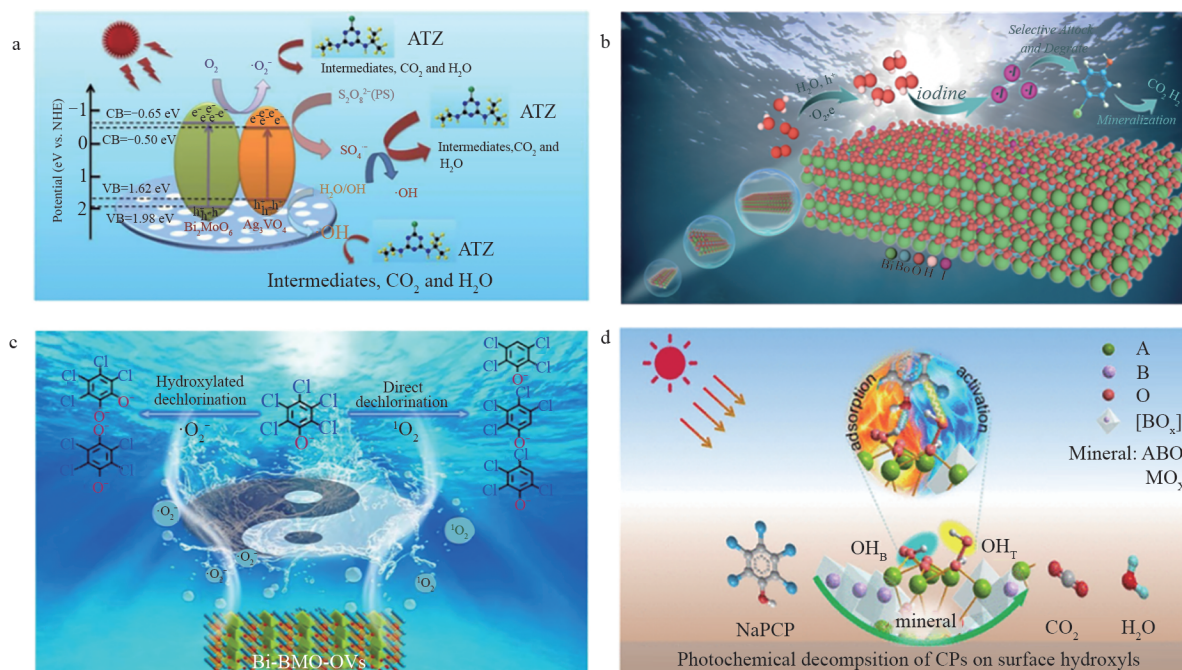


图 5 $\text{AgVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 异质结降解阿特拉津^[27](a); 碘掺杂 Bi_2MoO_6 选择性降解酚类污染物^[47](b); Bi_2MoO_6 表面五氯酚钠的降解机制: ROS 的作用^[48](c) 与表面羟基的作用^[18](d)
 Fig. 5 $\text{AgVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ heterojunction degradation of atrazine^[27] (a); Selective degradation of phenolic pollutants by iodine-doped Bi_2MoO_6 ^[47] (b); Degradation mechanism of NaPCP on the surface of Bi_2MoO_6 : role of ROS^[48] (c) and role of surface hydroxyl groups^[18] (d)

此外,氯酚类污染物因其普遍存在性和健康危害性(包括干扰内分泌、致癌风险等^[49])备受关注。Liu 等人^[47]过碘掺杂改性 Bi_2MoO_6 (图 5b),不仅实现 4-氯苯酚的高效降解,更通过碘自由基与原生成 H_2O_2 的协同作用,发展出对位取代酚类污染物的选择性降解策略。在关于五氯酚钠的降解机制与路径研究中,Xu 等人^[48]针对五氯酚钠的降解机理开展系统研究(图 5c),发现铋负载与氧空位工程可调控活性氧物种生成路径—显著增强 $\cdot\text{O}_2^-$ 与 $^1\text{O}_2$ 生成而抑制 $\cdot\text{OH}$ 产生。结合 DFT 计算与 GC-MS 分析,阐明 $^1\text{O}_2$ 主导脱氯反应, $\cdot\text{O}_2^-$ 则促进羟基化进程,最终通过醌类中间体实现污染物矿化。后续研究^[18]进一步揭示表面羟基的作用机制(图 5d):桥接羟基($-\text{OH}_\text{B}$)通过增强污染物吸附促进界面反应,而端接羟基($-\text{OH}_\text{T}$)经光活化生成 $\cdot\text{OH}$,协同完成脱氯与开环

过程。上述机理研究为 Bi_2MoO_6 基催化材料的理性设计提供了重要理论依据,有力推动其在农业污染治理中的实际应用。

2.3 重金属去除

农业生产活动导致的重金属污染(如镉、铬、铅、汞等)主要来源于化肥施用、农药残留及污水灌溉,对土壤-水体系统造成严重威胁。其中, Cr(VI) 不仅抑制作物生长,更因其致癌性对人类健康构成重大风险^[50]。相较于传统物理去除方法(吸附、化学沉降、膜过滤等),基于光催化还原将高毒性 Cr(VI) 转化为低毒 Cr(III) 的策略更具环境友好性和经济可行性。钼酸铋(Bi_2MoO_6)基催化剂凭借其优异的光生电子供给能力,在 Cr(VI) 还原领域展现出显著优势。

Xing 等人^[51]通过构建 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ S 型异质结(图 6a)实现了 $0.446\ \text{min}^{-1}$ 的 Cr(VI) 光催化

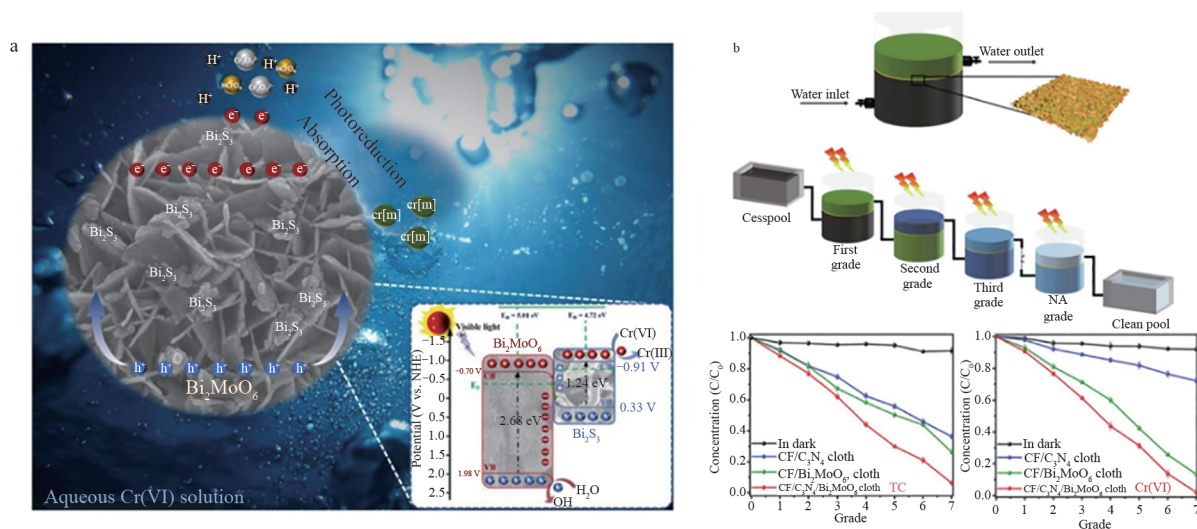


图6 Bi₂S₃/Bi₂MoO₆异质结还原Cr(VI)^[51](a);碳纤维膜布Bi₂MoO₆复合材料在流式多级废水处理装置中降解四环素并还原Cr(VI)^[52](b)

Fig. 6 Reduction of Cr(VI) by Bi₂S₃/Bi₂MoO₆ heterojunction^[51] (a); Carbon fiber membrane Bi₂MoO₆ composites degrade tetracycline and reduce Cr(VI) in a flow-through multistage wastewater treatment device^[52] (b)

还原速率。机理研究表明:S型异质结有效促进了光生载流子的分离与迁移,表面羟基与质子化效应协同增强了Cr(VI)吸附,而快速迁移的电子则主导了Cr(VI)向Cr(III)的转化过程。DFT计算进一步阐明了异质结的电荷传输路径,为Bi₂MoO₆基异质结催化剂的设计提供了理论指导。为提升催化剂的实用性能,Shen等人^[52]开发了碳纤维布负载的C₃N₄/Bi₂MoO₆复合光催化体系(图6b)。该体系在七级连续流反应器中表现出优异的污染物去除性能(四环素去除率94%,Cr(VI)去除率100%),其中碳纤维布基底的引入不仅增强了传质效率,还显著改善了催化剂的分离回收性能。这种创新性的催化剂反应体系与装置设计,显著地体现了Bi₂MoO₆基光催化材料在废水处理技术上的研究价值,为催化反应装置的创新提供了新的见解。

针对工农业废水中的Ni(II)污染问题,Xu等人^[53]设计了三元等离子体Z-方案Cu₂O/Bi/Bi₂MoO₆异质结体系。该体系通过局部电场调控实现了载流子的高效分离与迁移,同步完成磺胺嘧啶氧化降解(0.024 1 min⁻¹)和Ni(II)还原(0.036 9 min⁻¹)。此外,Zhang等人^[54]针对燃煤烟气中的Hg⁰污染,开发了(200)晶面暴露的Bi₂MoO₆/g-C₃N₄S型异质结光催化剂。得益于内建电场与活性氧物种(ROS)的协同作用,该体系在连续流动条件下实现了95.1%的Hg⁰去除率,

为气相重金属污染治理提供了新思路。

2.4 硝酸盐去除

农业生产工作中,含氮有机物(如氮肥、农药)的降解过程易产生硝酸盐,其高水溶性和迁移性导致水体富集,引发水质恶化和富营养化问题^[54, 55]。利用光催化技术将硝酸盐还原生成N₂和NH₄,为农业废弃污染物中的氮循环提供了可持续解决方案。

以典型含氮有机物孔雀石绿为例,这种兼具染料和杀菌剂功能的化合物因具有致畸、致癌风险而被多国禁用。Piao等人^[56]设计了一种Z型双异质结的Bi₂MoO₆基光催化材料(Bi₂MoO₆/Bi₂WO₆\AgI\Ag)(图7a)。研究表明:双Z型载流子传输通道促进了电子-空穴对的有效分离,其中电子富集于Bi₂MoO₆和AgI导带活化分子氧生成•O₂⁻;而空穴则是留在Bi₂WO₆的价带氧化水分子形成•OH。值得注意的是,孔雀石绿矿化产生的CO₂/HCO₃⁻原位参与了NO₃⁻/NO₂⁻的还原过程,在实现90.48%孔雀石绿降解的同时,获得了69.35%的NH₄⁺生成率。该工作创新性地利用污染物矿化产物参与氮循环,为Bi₂MoO₆基催化剂的设计提供了新思路。Kang等人^[31]通过等离子体(Plasma)蚀技术制备了具有可控氧空位的Bi₂MoO₆材料,实现了45.38%的硝酸盐转化率和80.0%的N₂选择性。机理研究表明,氧空位与Mo位点的协同作用不仅增强了NO₃⁻吸附,还促

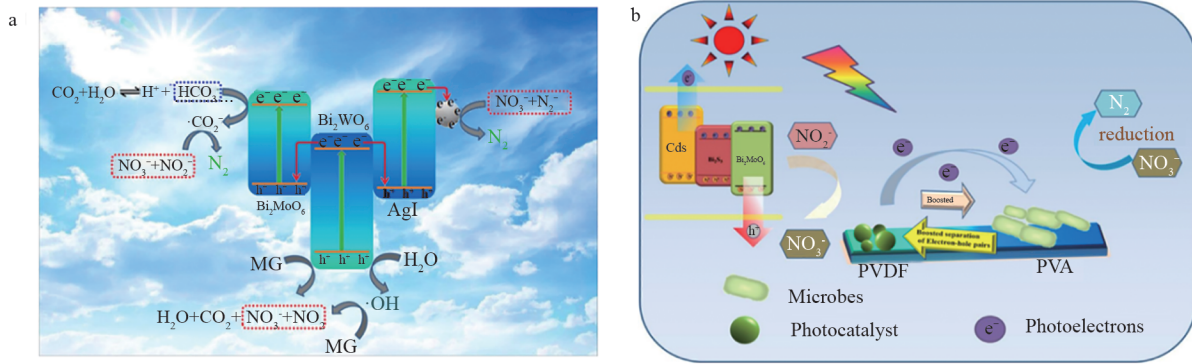


图 7 Z型双异质结的 Bi_2MoO_6 基材料降解孔雀石绿并实现氮循环^[56](a); 微生物膜负载的 Bi_2MoO_6 基材料还原 NO_3^- 至 N_2 ^[31](b)

Fig. 7 Bi_2MoO_6 -based material with Z-type double heterojunction degrades malachite green and realizes nitrogen cycling^[56] (a); Bi_2MoO_6 -based material loaded with microbial membrane reduces NO_3^- to N_2 ^[31] (b)

进了N-O键断裂,从而提升了硝酸盐还原性能。

针对生物法处理硝酸盐的选择性优势与稳定性不足的矛盾, Xiang 等人^[32]开发了一种新型光催化-生物耦合系统(图 7b)。该体系将 $\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 异质结光催化剂与聚二氟乙烯(PVDF)膜结合,并复合亚硝酸盐降解细菌(*Bacillus cereus* BC 16)生物膜,实现了100%的亚硝酸盐还原且无有毒副产物生成。该复合膜材料在五次循环使用后仍保持稳定的催化性能,为光催化-生物氧化协同技术的发展提供了重要参考。

2.5 杀菌

致病菌会在畜牧业生产中,通过动物的粪便进入土壤和水环境。根据世卫组织的报告,全球至少有20亿人使用受粪体微生物(细菌)污染的饮用水资源,造成人体腹泻、霍乱、疟疾等严重疾病^[57]。农业残留废水中可能含有更高浓度水平的粪体微生物,以大肠杆菌为例,有研究表明,检

测到的新西兰牧场排水中大肠杆菌浓度随着自然环境的迁徙大幅度提升,这种生物污染为食品安全和环境生态健康带来极大的威胁。如何高效、经济地去除农业残留污染物中的致病细菌成为研究热点。

使用金属负载可以拓展 Bi_2MoO_6 材料的光吸收范围并提升载流子的分离效率,如图 8a 所示, Li 等人则使用原位光还原合成的 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}-\text{AgCl}$ 材料进行了大肠杆菌的光催化降解研究。这种金属负载的 Bi_2MoO_6 基材料实现了30 min内100%的大肠杆菌降解效率,并且拥有优秀的pH适应能力与循环稳定性。这种优异的降解性能可归因于Ag和AgCl的协同作用,加速迁移的光生载流子促进了 $\cdot\text{OH}$ 的生成,实现大肠杆菌的光催化失活^[58]。在Ag离子负载的基础上, Lv 等人进一步结合Z型异质结研究了 Bi_2MoO_6 基材料在光催化灭菌上的应用潜力^[59]。如图 8b 所示, Cu_2O 构筑的Z型异质结的构筑提

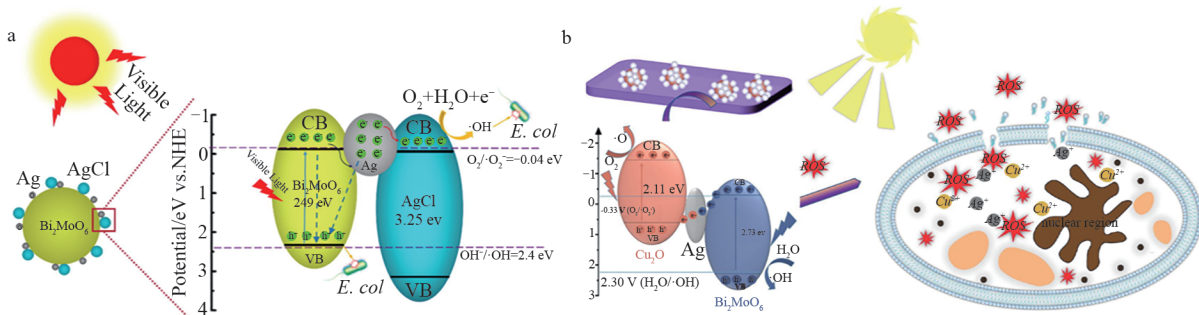


图 8 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}-\text{AgCl}$ 灭活大肠杆菌^[58](a); $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 异质结灭活金黄色葡萄球菌与绿脓杆菌^[59](b)
Fig. 8 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}-\text{AgCl}$ material inactivates *E. coli*^[58] (a); $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ constructed Type Z heterojunction inactivates *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa*^[59] (b)

供增强了载流子的分离效率,提升了ROS(\cdot OH)的生成能力,对金黄色葡萄球菌和绿脓杆菌的光催化去除率达到99.6%和99.2%,并拥有长效、稳定的抗菌性能。作者使用DFT理论计算证明了该异质结复合材料具有较小的功函,进一步阐述了其优异的光催化活性来自于光生电子的加速传输。这些工作使用金属负载与异质结的构筑,实现了Bi₂MoO₆基材料光催化灭菌高效稳定的性能,展示了Bi₂MoO₆基材料作为杀菌剂与抗菌剂的研究价值。

3 结论与展望

Bi₂MoO₆基光催化剂的研究已取得显著进展,通过异质结构筑、贵金属负载、缺陷工程及元素掺杂等改性策略,在农业污染物去除方面展现出优异性能。随着研究的深入,当前研究重点已从宏观改性转向原子结构调控和电子轨道机制探索,深入揭示了材料结构与催化性能的构效关系。同时,与热催化、压电催化及生物催化等体系的协同耦合,进一步拓展了其应用领域。这些研究从材料改性、结构表征到机理探究等多个维度,充分证实了Bi₂MoO₆基材料在环境修复中的巨大应用潜力。

然而,现有研究多局限于实验室条件,缺乏实际应用可行性和经济效益评估,制约了光催化技术的规模化应用。基于当前研究现状,未来Bi₂MoO₆基材料在农业污染物去除领域的研究应着重关注以下方向:(1)开发经济高效的改性方法和可规模化制备的合成工艺;(2)探索多催化体系协同机制,设计适用于实际环境的反应装置;(3)解决催化剂循环利用和二次污染问题;(4)构建污染物特异性识别系统,实现靶向降解。这些研究方向将推动Bi₂MoO₆基光催化材料从实验室研究向实际应用转化。

参考文献

- [1] Silva V, Mol HGJ, Zomer P, et al. Pesticide residues in European agricultural soils-A hidden reality unfolded [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 653: 1532-1545.
- [2] Babu S, Singh Rathore S, Singh R, et al. Exploring agricultural waste biomass for energy, food and feed production and pollution mitigation: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 360: 127566-127578.
- [3] Lehmann L, Bloem E. Antibiotic residues in substrates and output materials from biogas plants - Implications for agriculture [J]. *Chemosphere*, 2021, 278: 130425-130435.
- [4] Shen Y, Nie C, Wei Y, et al. FRET-based innovative assays for precise detection of the residual heavy metals in food and agriculture-related matrices [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 469: 214676-214687.
- [5] Carvalho FP. Pesticides, environment, and food safety [J]. *Food and Energy Security*, 2017, 6(2): 48-60.
- [6] Fortes C, Mastroeni S, Segatto MM, et al. Occupational exposure to pesticides with occupational sun exposure increases the risk for cutaneous melanoma [J]. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 2016, 58(4): 370-375.
- [7] Lin Z, Xu J, Gu H, et al. A review on research progress in photocatalytic degradation of organic pollutants by Bi₂MoO₆ [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110911-110930.
- [8] Yang X, Li X, Zhang B, et al. Facet-dependent Bi₂MoO₆ for highly efficient photocatalytic selective oxidation of sp³ C - H bonds using O₂ as an oxidant [J]. *Catalysis Science and Technology*, 2023, 13(7): 1996-2000.
- [9] Rodríguez-Girón JS, Hernández-Uresti DB, Obregón S, et al. One-step microwave-assisted hydrothermal synthesis of α -Bi₂Mo₃O₁₂ without surfactants at low temperature for their application in tetracycline photodegradation [J]. *Materials Today Communications*, 2022, 33: 104505-104695.
- [10] Shanmugam P, Dheivasigamani T, Moorthy Babu S, et al. A facile sol-gel synthesis and characterization of europium (Eu) doped β -Bi₂Mo₂O₉ nanoparticles with remarkably enhanced photocatalytic activity for waste-water treatments [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, 146: 110163-110173.
- [11] Yang X, Xu X, Wang J, et al. Insights into the surface/interface modifications of Bi₂MoO₆: Feasible strategies and photocatalytic applications [J]. *Solar RRL*, 2021, 5(2): 2000442-2000464.
- [12] Shimodaira Y, Kato H, Kobayashi H, et al. Photophysical properties and photocatalytic activities of bismuth molybdates under visible light irradiation [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*,

- 2006, 110(36): 17790-17797.
- [13] Hao Y, Dong X, Zhai S, et al. Hydrogenated bismuth molybdate nanoframe for efficient sunlight-driven nitrogen fixation from air [J]. *Chemistry - A European Journal*, 2016, 22(52): 18722-18728.
- [14] Nagella SR, Vijitha R, Ramesh Naidu B, et al. Benchmarking recent advances in hydrogen production using g-C₃N₄-based photocatalysts [J]. *Nano Energy*, 2023, 111: 108402-108432.
- [15] Wu Q, Zhang Q, Li W, et al. Tailoring of visible light driven photocatalytic activities of Bi₂MoO₆ flower-like microspheres via synergistic effect of doping and surface Plasmon resonance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 475: 146192-146205.
- [16] Hu Y, Zhang S, Zhang Z, et al. Enhancing photocatalytic-transfer semi-hydrogenation of alkynes over Pd/C₃N₄ through dual regulation of nitrogen defects and the mott - schottky effect [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(41): 2304130-2304141.
- [17] Luo Y, Li C, Liu Z, et al. Photocatalytic activation of peroxymonosulfate (PMS) by CNN@NH₂-MIL-101 (Fe) Z-scheme heterojunction for phthalates degradation under visible light irradiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148683-148696.
- [18] Xu X, Cui Y, Chen T, et al. Dual-site synergetic photochemical activation of chlorinated phenols triggered by surface hydroxyls of photocatalysts under visible light [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(7): 4700-4710.
- [19] Chang X, Liu J, Guo Z, et al. Enhanced photocatalytic performance of Bi₂MoO₆ via strain engineering through collaborative optimization of indium doping and oxygen vacancies [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 349: 123858-123871.
- [20] Ren G, Zhang J, Li S, et al. Z-scheme heterojunction composed of Fe-doped g-C₃N₄ and Bi₂MoO₆ for photo-fenton degradation of antibiotics over a wide pH range: Activity and toxicity assessment [J]. *Environmental Research*, 2024, 252: 118886-118900.
- [21] Xue J, Liu Y, Xiao W, et al. Synthesis of near-infrared-activated YF₃: Yb³⁺, Tm³⁺/Bi₂MoO₆ upconversion photocatalytic materials for the photocatalytic degradation of antibiotics based on fluorescence resonance energy transfer [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(3): 112799-112810.
- [22] Zou X, Sun B, Wang L, et al. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline by SnS₂/Bi₂MoO_{6-x} heterojunction: Multi-electric field modulation through oxygen vacancies and Z-scheme charge transfer [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 482: 148818-148833.
- [23] Yang J, Xie T, Mei Y, et al. High-efficiency V-Mediated Bi₂MoO₆ photocatalyst for PMS activation: Modulation of energy band structure and enhancement of surface reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 339: 123149-123164.
- [24] Hao L, Luan J. The fabrication and property characterization of a Ho₂YSbO₇/Bi₂MoO₆ heterojunction photocatalyst and the application of the photodegradation of diuron under visible light irradiation [J]. *Int. International Journal of Molecular Sciences*. 2024, 25(8): 4418-4445.
- [25] Sun H, Zou C, Liao Y, et al. Modulating charge transport behavior across the interface via g-C₃N₄ surface discrete modified BiOI and Bi₂MoO₆ for efficient photodegradation of glyphosate [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 935: 168208-168222.
- [26] Nasiripur P, Zangiabadi M, Baghersad MH. Visible light photocatalytic degradation of methyl parathion as chemical warfare agents simulat via GO-Fe₃O₄/Bi₂MoO₆ nanocomposite [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1243: 130875-130887.
- [27] Chen J, Zhu H, Ren Q, et al. Efficient degradation of atrazine residues in wastewater by persulfate assisted Ag₃VO₄/Bi₂MoO₆/diatomite under visible light [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107938-107954.
- [28] Zhang Y, Zhang S, Guo X, et al. Efficient Hg⁰ catalytic removal by direct S-scheme heterostructure of two-dimensional Bi₂MoO₆ (2 0 0)/g-C₃N₄ nanosheets under visible light [J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 347: 119125-119138.
- [29] Wang S, Mao Z, Yu R, et al. Synthesis and characterization of Ppy/Bi₂MoO₆ heterojunction with enhanced photodegradation efficiency of Cr(VI) [J]. *Optical Materials*, 2023, 144: 114357-114367.
- [30] Tuerhong M, Chen P, Ma Y, et al. Bi₂MoO₆/red

- phosphorus heterojunction for reducing Cr(VI) and mitigating Escherichia coli infection [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, 315: 123468-123479.
- [31] Kang Y, Zhao Z, Wu X, et al. Plasma engraved Bi₂MoO₆ for enhanced photocatalytic nitrate reduction reaction [J]. *Catalysis Letters*, 2023, 153 (2): 432-440.
- [32] Xiang X, Wang J, Liu QY, et al. Fabrication of PVDF/CdS/Bi₂S₃/Bi₂MoO₆ and Bacillus/PVA hybrid membrane for efficient removal of nitrite [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 275: 119195-119205.
- [33] Qu Y, Li X, Zhang H, et al. Controllable synthesis of a sponge-like Z-scheme N, S-CQDs/Bi₂MoO₆@TiO₂ film with enhanced photocatalytic and antimicrobial activity under visible/NIR light irradiation [J]. *Journal of Hazardous materials*, 2022, 429: 128310-128325.
- [34] Liang J, Deng J, Liu F, et al. Enhanced bacterial disinfection by Bi₂MoO₆-AgBr under visible light irradiation [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018, 161: 528-536.
- [35] Yu Q, Yan Y, Huang J, et al. A multifunctional chitosan-based hydrogel with self-healing, antibacterial, and immunomodulatory effects as wound dressing [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 231: 123149-123163.
- [36] Zhang Z, Zhou C, Sun Y, et al. Exceptionally accelerated Fe(III)/Fe(II) redox couple by niobium carbide MXene: A green and long-lasting enhanced Fenton oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 342: 123385-123397.
- [37] Peng G, Xie Y, Chen H, et al. Frustrated Lewis pairs created by Ce-doped Bi₂MoO₆: A universal strategy to promote efficient utilization of H₂O₂ for Fenton-like photodegradation [J]. *Chemosphere*, 2024, 356: 141952-141963.
- [38] Yang G, Liang Y, Zheng H, et al. A self-circulating cerium-rich CeO_{2-x}/Bi₂MoO₆ heterojunction catalyst for boosting photo-Fenton degradation of fluoroquinolone antibiotics [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 309: 123084-123098.
- [39] Bai C, Zhang Y, Liu Q, et al. Interfacial complexation between Fe³⁺ and Bi₂MoO₆ promote efficient persulfate activation via Fe³⁺/Fe²⁺ cycle for organic contaminates degradation upon visible light irradiation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 664: 238-250.
- [40] Chen R, Dou X, Xia J, et al. Boosting peroxymonosulfate activation over Bi₂MoO₆/CuWO₄ to rapidly degrade tetracycline: Intermediates and mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 296: 121345-121360.
- [41] He S, Chen Y, Li X, et al. Heterogeneous photocatalytic activation of persulfate for the removal of organic contaminants in water: A critical review [J]. *ACS ES and T Engineering*, 2022, 2(4): 527-546.
- [42] Tang H, Dai Z, Xie X, et al. Promotion of peroxydisulfate activation over Cu_{0.84}Bi_{2.08}O₄ for visible light induced photodegradation of ciprofloxacin in water matrix [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 472-482.
- [43] Hu P, Long M. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 103-117.
- [44] Li T, Hu C, Li H, et al. Piezoelectric polarization and interfacial electric field synergistically promote piezo-photocatalysis of in-situ transformed heterojunction [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 630: 157478-157489.
- [45] Liu M, Liu A, Zhang H, et al. Dramatically improved piezo-photocatalytic activity in PVDF@Bi₂MoO₆/BiOBr composite films via constructing built-in polarization field in heterojunctions [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 968: 172154-172167.
- [46] Ye H, Luo Y, Yu S, et al. 2D/2D Bi₂MoO₆/CoAl LDH S-scheme heterojunction for enhanced removal of tetracycline: Performance, toxicity, and mechanism [J]. *Chemosphere*, 2024, 349: 140932-140946.
- [47] Liu H, Wang C, Yang Y, et al. Selective photocatalytic remediation of para-substituted phenol pollutants over iodine-doped Bi₂MoO₆ via in-situ generated H₂O₂ and iodine radicals activation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 340: 126711-126719.
- [48] Xu X, Wang J, Chen T, et al. Deep insight into ROS mediated direct and hydroxylated dichlorination process for efficient photocatalytic sodium pentachlorophenate mineralization [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 296: 120352-120361.
- [49] Schmied-Tobies MIH, Murawski A, Schmidt L, et al.

- Pentachlorophenol and nine other chlorophenols in urine of children and adolescents in Germany - Human biomonitoring results of the German Environmental Survey 2014 - 2017 (GerES V) [J]. *Environmental Research*, 2021, 196: 110958-110967.
- [50] Clementino M, Xie J, Yang P, et al. A positive feedback loop between c-Myc upregulation, glycolytic shift, and histone acetylation enhances cancer stem cell-like property and tumorigenicity of Cr(VI)-transformed cells [J]. *Toxicological Sciences*, 2020, 177(1): 71-83.
- [51] Xing X, Zhang L, Ren Y, et al. Double bismuth-based Bi₂S₃/Bi₂MoO₆ S-scheme heterojunction for ultrafast photocatalytic removal of Cr(VI) [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2): 112122-112137.
- [52] Shen X, Song B, Shen X, et al. Rationally designed S-scheme heterojunction of C₃N₄/Bi₂MoO₆/carbon fiber cloth as a recyclable, macroscopic and efficient photocatalyst for wastewater treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 445: 136703-136717.
- [53] Xu X, Meng L, Dai Y, et al. Bi spheres SPR-coupled Cu₂O/Bi₂MoO₆ with hollow spheres forming Z-scheme Cu₂O/Bi/Bi₂MoO₆ heterostructure for simultaneous photocatalytic decontamination of sulfadiazine and Ni(II) [J]. *Journal of Hazardous materials*, 2020, 381: 120953-120966.
- [54] Tugaoen HON, Herckes P, Hristovski K, et al. Influence of ultraviolet wavelengths on kinetics and selectivity for N-gases during TiO₂ photocatalytic reduction of nitrate [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 597-606.
- [55] Blarasin M, Cabrera A, Matiatos I, et al. Comparative evaluation of urban versus agricultural nitrate sources and sinks in an unconfined aquifer by isotopic and multivariate analyses [J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 741: 140374-140389.
- [56] Piao C, Chen L, Liu Z, et al. Construction of solar light-driven dual Z-scheme Bi₂MoO₆/Bi₂WO₆/Ag/Ag photocatalyst for enhanced simultaneous degradation and conversion of nitrogenous organic pollutants [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 274: 119140-119154.
- [57] Bayode AA, Anthony ET, Ore OT, et al. A review on the versatility of Carica papaya seed: an agro-genic waste for the removal of organic, inorganic and microbial contaminants in water [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2023, 98(9): 2095-2109.
- [58] Li M, Li D, Zhou Z, et al. Plasmonic Ag as electron-transfer mediators in Bi₂MoO₆/Ag-AgCl for efficient photocatalytic inactivation of bacteria [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122762-122772.
- [59] Lv G, Sun L, Gao H, et al. Silver nanoparticle coupled Cu₂O/Ag/Bi₂MoO₆ Z-scheme heterojunction with enhanced visible light photocatalytic activity for bacteriostasis [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 622: 156966-156980.