

水热反应条件对纳米钼酸银形貌的影响

卢军¹, 薛佳丽^{1*}, 丰晓春², 何乃如¹

(1. 陕西科技大学机电工程学院, 陕西 西安 710021;

2. 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要:以钼酸铵和硝酸银为原料,采用一步水热法制备了不同形貌的纳米钼酸银($\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$),探究了反应温度、反应时间、 AgNO_3 浓度和表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)对产物结构及形貌的影响。利用X-射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对纳米钼酸银的物相和形貌进行了表征。结果表明,通过改变水热反应条件可以得到纳米线、纳米棒、纳米片等不同形貌的钼酸银,其中反应温度和表面活性剂PVP对纳米钼酸银的形貌影响显著。

关键词: $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$; 水热法; 形貌; 纳米结构

中图分类号: O614.122

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)11-0111-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.11.024

Effect of hydrothermal synthesis reaction conditions on morphologies of nanostructured silver molybdate

LU Jun¹, XUE Jia-li^{1*}, FENG Xiao-chun², HE Nai-ru¹

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Ammonium heptamolybdate and silver nitrate are used as raw materials to prepare nanocrystalline silver molybdate ($\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$) with different morphologies through one-step hydrothermal method. The effects of reaction temperature, reaction time, concentration of AgNO_3 and surfactant polyvinylpyrrolidone (PVP) on the structure and morphology of $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ are investigated. The phase and morphology of $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ are characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Results show that silver molybdate with different morphologies such as nanowires, nanorods and nanosheets can be obtained by changing the reaction conditions. Of which, reaction temperature and PVP play the significant roles on the morphology of nano silver molybdate.

Key words: $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$; hydrothermal method; morphology; nanostructure

近年来,过渡金属钼酸盐纳米材料引起了人们广泛关注。在所有钼酸盐中,由于钼酸银在杀菌、光催化和高温润滑等方面的重要应用而备受关注。钼酸银中的银可有效杀菌、抑菌,是一种良好的无机抗菌剂^[1];钼酸银还具有很高的化学活性,可用作光催化材料^[2-3]。另外,由于钼酸银的晶体结构类似于石墨等层片状固体润滑剂,在摩擦过程中弱 Ag—O 键易断裂,可显著降低剪切力,因而成为近年来广受关注的新型高温固体润滑剂^[4-5]。

纳米结构钼酸盐的合成方法主要有水热法^[6-9]、沉淀法^[10]、固相法^[11-12]和微波辅助法^[13-14]等。Chen 等^[15]采用传统的固相法合成了粒度在 0.1~10 μm 的 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 粉末。Fabbro 等^[16]在不使用表面活性剂的情况下,以乙醇为溶剂,采用共沉淀法合成了 $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ 微晶。Li 等^[17]通过微波辅

助法合成了尺寸在 1.5~3 μm 左右的立方块状的 Ag- Ag_2MoO_4 复合材料。但上述方法都普遍存在产物微粒粒径分布较宽、形貌不均匀且难以控制等缺点。

在钼酸银的众多合成方法中,水热法制备钼酸盐具有形貌可控、产物结构均匀、成本低等优点^[18]。因此,笔者以钼酸铵和硝酸银为原料,采用水热法合成了粒径小、尺寸均一的纳米结构钼酸银($\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$),详细研究了反应温度、反应时间、 AgNO_3 浓度和表面活性剂 PVP 等水热条件对钼酸银形貌的影响。并利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)分析钼酸银的物相和形貌结构。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂:钼酸铵[(NH_4)₆Mo₇O₂₄·4H₂O](AR),

收稿日期:2018-07-03;修回日期:2018-09-04

基金项目:陕西省科技计划项目(2018JQ5097);陕西科技大学博士启动基金(2016GBJ-13)

作者简介:卢军(1961-),男,博士,教授,硕士生导师,主要从事功能复合材料方面的研究, lhcp_sust@qq.com;薛佳丽(1993-),女,硕士研究生,主要从事功能复合材料方面的研究,通讯联系人, 1163720211@qq.com。

纯度 $\geq 99\%$; 硝酸银 (AgNO_3) (AR), 纯度 $\geq 99.8\%$; 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) (AR), 纯度 $\geq 99\%$; 无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) (AR), 纯度 $\geq 99.7\%$; 去离子水。

主要仪器: CL-2 型恒温加热磁力搅拌器; DZF-6051 真空干燥箱; KQ500 超声波清洗器; GL-21M 智能高速冷冻离心机。

利用 PANalytical X-射线衍射仪分析产物的物相组成。利用 Tescan Mira 3 扫描电子显微镜 (SEM) 观察产物的形貌, 测定尺寸。

1.2 样品的制备

制备方法: 首先, 将 1 mmol 的钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 mL 去离子水中, 置于磁力搅拌器上搅拌至固体原料完全溶解得溶液 A; 然后, 将一定浓度的 AgNO_3 和 1 g PVP 溶于 20 mL 去离子水中 (按照实验方案, 添加或者不加 PVP) 得溶液 B; 将溶液 B 逐滴加入溶液 A 中, 并在室温下持续搅拌 30 min, 使整个体系混合均匀; 最后, 将混合溶液移至 50 mL 带有聚四氟乙烯内衬的反应釜, 密封后放入烘箱中在一定温度下反应一定时间。反应完成, 冷却到室温后, 高速离心, 用去离子水和无水乙醇反复洗涤多次后置于 50℃ 烘箱中干燥, 即获得所需样品, 最后进行测试表征。

为了探究不同水热反应条件对钼酸银的纯度及形貌的影响, 分别改变合成过程中水热反应温度 (140、170、200℃)、水热反应时间 (8、12、24 h)、 AgNO_3 浓度 (0.025、0.05、0.1 mol/L), 并研究了 PVP 对钼酸银形貌的影响。

2 结果与讨论

2.1 水热反应温度对样品的影响

为了探究水热反应温度对产物物相的影响, 在固定水热反应时间为 8 h, AgNO_3 浓度为 0.05 mol/L 的条件下, 采用不同水热反应温度 (140、170、200℃) 制备粉体。各反应温度下所得样品的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可以看出, 当反应温度为 140℃ 时, 所得产物的 XRD 图谱中出现 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ 、Ag 和 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 的衍射峰, 为混合物; 当反应温度为 170℃ 时, 产物中 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 相的质量分数明显增加, 但仍有 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ 及 Ag 的衍射峰出现; 当温度为 200℃ 时, 产物中只有纯的三斜相 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (JCPDS 75-1505)。说明反应温度升高能有效促进 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 纯相的合成。由此可知, 在低温下水热反应没有彻底进行, 随着反应温度的升高, 溶剂对溶质的溶解度增大, 使得反应速度加快, 从而

使水热反应充分进行。反应方程式为:

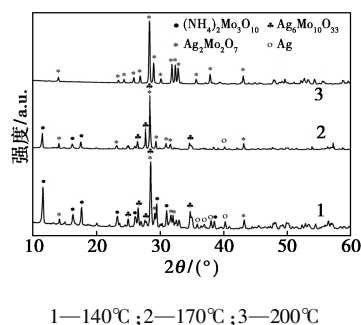
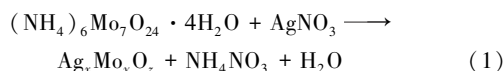


图 1 不同水热反应温度下样品的 XRD 图

反应温度不但影响产物物相的纯度, 而且对样品形貌也有显著影响。在上述实验条件下所得样品的 SEM 图如图 2 所示。由图 2 可以看出, 当温度为 140℃ 时, 得到直径为 200 nm, 长度为几十微米的纳米线; 在 170℃ 时, 产物变为直径为 200 nm, 长度为 2~4 μm 且形貌规则的纳米棒; 在 200℃ 的情况下, 得到大量粗且短的棒状结构, 其直径为 300 nm~1 μm 左右, 长度在 600 nm~3 μm 左右。由此可知, 随着反应温度的升高, 所得样品的晶粒直径越来越大。这个现象可以通过奥斯特瓦尔德熟化理论 (Ostwald) 进行解释^[19]。在水热体系中, Ag^+ 和 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 反应, 在不同反应温度下, 当反应溶液达到饱和时, 晶核生成。低温下所得产物的比表面积大, 表面能高, 为了降低表面能, 各个显露的晶面由于 Ostwald 熟化机理, 小尺寸的纳米线被兼并和溶解, 而大尺寸的晶核进一步成长为棒状, 如图 2(c) 所示。

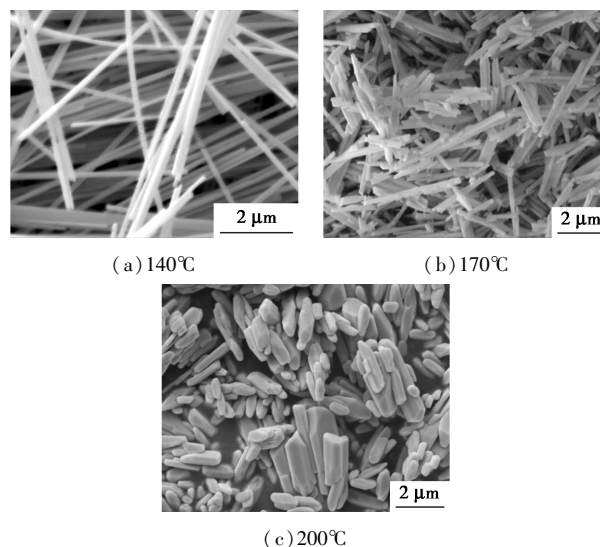


图 2 不同水热反应温度下产物的 SEM 图

2.2 水热反应时间对样品的影响

固定水热反应温度为 200℃, AgNO_3 浓度为

0.05 mol/L,不同水热反应时间(8、12、24 h)制备得到样品的 XRD 图谱如图 3 所示。由图 3 中可以看出,在该反应温度下,所有样品的衍射峰与 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 的标准卡片 JCPDS No. 75-1505 上的衍射峰的位置吻合,主要衍射峰分别位于 28.410° 、 29.027° 、 31.890° 、 32.456° 和 32.893° ,分别对应了 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 的(020)、(-1-12)、(-112)、(-201)和(200)晶面,表明在该温度下成功合成了 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 。当反应时间为 8 h 时,随着反应时间的延长衍射峰的峰强度有所增加。根据 Scherrer 公式计算不同反应时间下 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 的晶粒大小。8、12 h 和 24 h 制备的 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 晶粒尺寸分别约为 52、56 nm 和 64 nm。由此可知,随着反应时间的延长,晶粒的粒径尺寸逐渐增大。

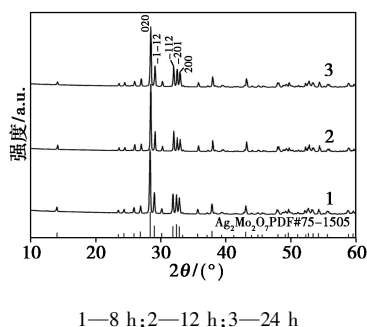


图 3 不同水热反应时间下样品的 XRD 图

在上述实验条件下所得样品的 SEM 图如图 4 [8 h 的 SEM 图如图 2(c) 所示] 所示。由图 2(c) 可以看出,水热反应 8 h 后,样品为大小不一且分散的微米棒;由图 4(a) 和图 4(b) 可以看出,当水热反应时间增大到 12 h 和 24 h 时,样品形貌更加均一,但无明显变化。由此可知,在一定时间范围内,反应时间的长短对样品的形貌影响不大。

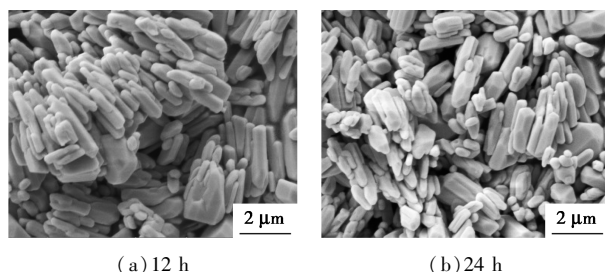
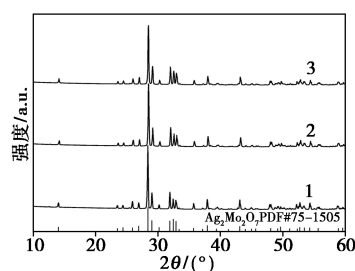


图 4 不同水热反应时间下样品的 SEM 图

2.3 AgNO_3 浓度对样品的影响

固定水热反应温度为 200°C ,水热反应时间为 12 h,改变 AgNO_3 的浓度(0.025、0.05、0.1 mol/L)制备得到样品的 XRD 图谱如图 5 所示。从图 5 中可以看出,三者的衍射峰均与 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 的特征衍

射峰出现的位置一致,且没有出现其他物相的衍射峰,但其衍射峰的强度有所不同。根据 Scherrer 公式计算 AgNO_3 浓度分别为 0.025、0.05 mol/L 和 0.1 mol/L 下制备的 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 晶粒尺寸分别约为 58、56 nm 和 54 nm。由此可知, $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 晶粒的粒径尺寸随 AgNO_3 浓度的增加而减小。



1—0.025 mol/L;2—0.05 mol/L;3—0.1 mol/L

图 5 不同 AgNO_3 浓度所制样品的 XRD 图

在上述实验条件下所得样品的 SEM 图如图 6 所示。由图 6(a) 可以看出, AgNO_3 浓度为 0.025 mol/L 时,所得产物呈长径比不均一的微米棒型,直径在 $1\sim 3\ \mu\text{m}$,长度在 $10\ \mu\text{m}$ 以上;将 AgNO_3 浓度升高至 0.05 mol/L 时,所得产物形貌明显不同,如图 4(a) 所示,其直径约为 200 nm,长度在 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 左右;当 AgNO_3 浓度继续增大至 0.1 mol/L [如图 6(b) 所示] 时,短棒的直径和长度有所减小。这是因为晶核形成速率和晶体生长速率不同导致产物形貌和尺寸的变化。当 AgNO_3 浓度较低时,反应体系的过饱和度也低,从而晶体生长速率高于晶体成核速率,得到尺寸较大的 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$;当 AgNO_3 浓度升高至 0.05 mol/L 时,晶体成核速率加快,晶体成核速率高于晶体生长速率,使得 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 尺寸明显减小。

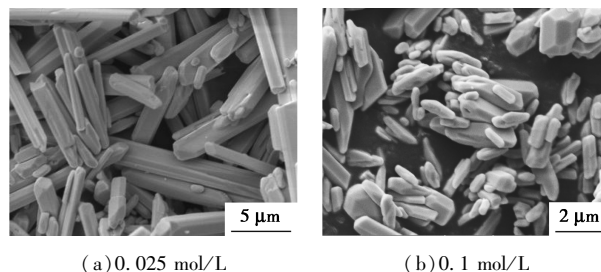
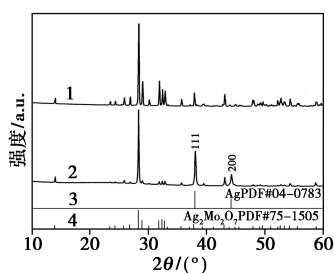


图 6 不同 AgNO_3 浓度样品的 SEM 图

2.4 PVP 的加入对样品的影响

为了研究表面活性剂 PVP 对 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 的物相和形貌的影响,进行了添加 PVP 和不加 PVP 的比较,结果如图 7 所示。图 7 中谱线 2 是添加 1 g PVP、 AgNO_3 浓度为 0.05 mol/L、 200°C 水热反应

12 h 制备得到样品的 XRD 图谱。加入 PVP 后, $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 对应的(020)晶面衍射峰强度增强,其余衍射峰均变弱,有的衍射峰甚至有消失的迹象。此外,PVP 的加入,使得所制备的样品除了有 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 的特征峰之外,在衍射角 38.12° 和 44.28° 处还出现 2 个衍射峰,这 2 个衍射峰对应于金属银的(111)和(200)晶面衍射。这是因为在制备样品过程中,PVP 起到还原剂的作用, Ag^+ 和 PVP 当中的 N 原子进行配位形成配合物,使 Ag^+ 更易于被还原为单质银,促进了银纳米晶核的形成^[20]。



1—未加 PVP;2—加入 1 g PVP;3—Ag 的 PDF 卡片;
4— $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 的 PDF 卡片

图 7 添加 PVP 与不加 PVP 样品的 XRD 图

添加 PVP 的 SEM 图[不加 PVP 的见图 4(a)]如图 8 所示。从图 8 中可以看出,PVP 的加入使得产物由微米棒变为分散均匀的纳米片和纳米颗粒。这是因为 PVP 分子内的酰胺基团是强亲水性的基团,会对无机盐前驱体产生良好的分散作用,适量的 PVP 会包裹在刚生成的纳米粒子表面,阻止粒子进一步长大,从而有利于获得尺寸相对较小且分散均匀的产物。另外,PVP 与银离子产生的络合作用会降低反应离子在反应溶液中的扩散速率,也会降低反应离子达到反应最低活化能的几率,使产物均匀^[21];络合产生的空间位阻效应也会阻碍晶粒的长大^[22],从而得到尺寸较一致的颗粒状以及片状产物。

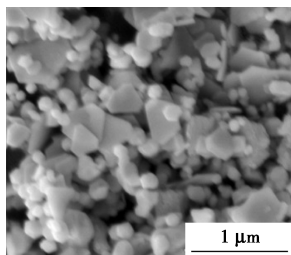


图 8 添加 1 g PVP 样品的 SEM 图

3 结论

(1)以 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 AgNO_3 为原料,

采用一步水热法成功制备了不同形貌的纳米钼酸银。制备过程中通过改变反应温度、反应时间和 AgNO_3 浓度可以对 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 形貌和晶粒尺寸进行有效控制。

(2)实验表明,反应温度的升高有助于纯 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 相的合成,同时 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 形貌由线状变为棒状;反应时间的延长, $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 晶粒的粒径尺寸逐渐增大,当水热反应时间增大到 12 h 和 24 h 时,样品形貌更加均一,但样品尺寸无明显变化;随着 AgNO_3 浓度的增加, $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 晶粒的粒径不断减小。

(3)PVP 作为表面活性剂和还原剂加入到水热体系中,在水热反应过程中有助于合成晶粒尺寸小且分散均匀的纳米片状和纳米颗粒状的 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 。

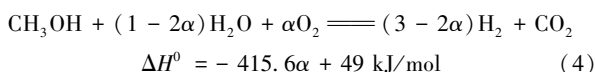
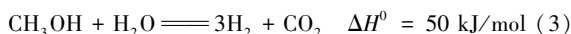
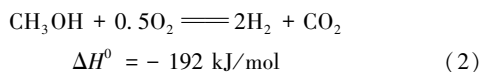
参考文献

- [1] 曲涛.纳米钼酸银的制备及其抗菌性能研究[D].秦皇岛:燕山大学,2007.
- [2] 王尹.钼酸银/钼酸铅的制备、改性及其光催化性能的研究[D].武汉:华中农业大学,2017.
- [3] Ren J, Wang W, Shang M, *et al.* Heterostructured bismuth molybdate composite: Preparation and improved photocatalytic activity under visible-light irradiation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(7): 2529–2533.
- [4] Gulbiński W, Suszko T. Thin films of MoO_3 - Ag_2O binary oxides—the high temperature lubricants[J]. *Wear*, 2006, 261(7): 867–873.
- [5] Aouadi S, Paudel Y, Simonson W, *et al.* Tribological investigation of adaptive $\text{Mo}_2\text{N}/\text{MoS}_2/\text{Ag}$ coatings with high sulfur content[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 203(10): 1304–1309.
- [6] Eda K, Kato Y, Yu O, *et al.* Synthesis, crystal structure, and structural conversion of Ni molybdate hydrate $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, 183(6): 1334–1339.
- [7] Sinaim H, Phuruangrat A, Thongtem S, *et al.* Synthesis and characterization of heterostructured Ag nanoparticles/ MoO_3 , nanobelts composites[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2012, 132(2–3): 358–363.
- [8] Nagaraju G, Chandrappa G T, Livage J. Synthesis and characterization of silver molybdate nanowires, nanorods and multipods[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2008, 31(3): 367–371.
- [9] Feng M, Zhang M, Song J M, *et al.* Ultralong silver trimolybdate nanowires: Synthesis, phase transformation, stability, and their photocatalytic, optical, and electrical properties[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(8): 6726–6735.
- [10] Liu M C, Kong L B, Lu C, *et al.* Facile fabrication of CoMoO_4 nanorods as electrode material for electrochemical capacitors[J]. *Materials Letters*, 2013, 94(3): 197–200.
- [11] Meng Y Y, Xiong Z X. Preparation of molybdates with antibacterial property[J]. *Key Engineering Materials*, 2008, 368–372: 1516–1518.
- [12] Ozkan U, Schrader G L. Synthesis, characterization and catalytic behavior of cobalt molybdates for 1-butene oxidation to maleic anhydride[J]. *Applied Catalysis*, 1986, 23(2): 327–338.

(下转第 116 页)

的总能量效率^[9-10]。因此,甲醇重整制氢在车载供氢方案选择上具备较好的应用潜力。

甲醇可以通过热裂解(TD)、部分氧化(POX)、蒸汽重整(SR)以及自热式重整(ATR)等反应过程产生氢气,其反应方程式如下:



综合考虑实际应用的场景,在发动机启动阶段采用 ATR 或 POX,而随着发动机尾气温度的提升,适当调节 α ,降低 O_2 供给并提高供水量,可实现尾气热量的最大化利用,并有助于提高反应的氢气选择性,将是比较可行的技术方案。

工业上甲醇重整制氢常采用蒸汽重整的方式,以尽可能提高产氢量。经过多年研究与实践,CuZnAl 基催化剂由于成本低、活性高,在众多催化剂中脱颖而出,被认为是针对甲醇蒸汽重整(SR)反应过程的最有效的催化剂组合^[11-16]。CuZnAl 基催化剂也常被用于 ATR 过程并展示出良好的催化反应活性。Shen 等^[17]使用浸渍、共沉淀和水热合成等多种方法制备了 CuZnAl 基催化剂,结果发现共沉淀法制备的 CuZnAl 基催化剂显示出很高的甲醇转化率和氢气产率,但是对于 CuZnAl 基催化剂用于柴油机尾气供热下的在线自热重整制氢却较少有研究^[17-18]。柴油机尾气的温度范围较宽,随运行情况的不同,其尾气温度可在 200~600℃ 之间变化^[19-21],这对催化剂的活性和热稳定性都提出了新

的挑战。

因此,笔者采用共沉淀法合成了具有不同组成的 CuZnAl 基催化剂,分别在模拟柴油机尾气温度条件(200~600℃)下对其 ATR 反应活性和稳定性进行研究。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

三水硝酸铜、六水硝酸锌、九水硝酸铝等,均为分析纯,上海麦克林生化科技有限公司生产;氢氧化钠、无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;高纯氢气、氮气、氩气、氧气,纯度 99.999%,福建南安成功气体有限公司生产;商业甲醇重整制氢 CuZnAl 基催化剂(SCST-401),四川蜀泰化工科技有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

采用反向共沉淀法制备一系列 CuZnAl 基催化剂,金属盐为硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 、硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、硝酸铝 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$,沉淀剂为 NaOH 溶液,表面活性剂为聚乙二醇(Mn 500、Mn 2000),350℃ 焙烧 4 h(升温速率为 2℃/min)。CuZnAl 基催化剂及其金属元素摩尔组成见表 1。

表 1 CuZnAl 基催化剂及其金属元素摩尔组成

样品	Cu	Zn	Al
Cu ₄₀ Al	40.0	0.0	60.0
Cu ₃₀ Zn ₁₀ Al	30.0	10.0	60.0
Cu ₂₀ Zn ₂₀ Al	20.0	20.0	60.0
Cu ₁₀ Zn ₃₀ Al	10.0	30.0	60.0
Zn ₄₀ Al	0.0	40.0	60.0
SCST-401	N/A	N/A	N/A

(上接第 114 页)

- [13] Sen A, Pramanik P. A chemical synthetic route for the preparation of fine-grained metal molybdate powders [J]. *Materials Letters*, 2002, 52(1-2): 140-146.
- [14] Gouveia A F, Sczancoski J C, Ferrer M M, *et al.* Experimental and theoretical investigations of electronic structure and photoluminescence properties of β -Ag₂MoO₄ microcrystals. [J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(11): 5589-99.
- [15] Chen N, Gao Y, Zhang M, *et al.* Electrochemical properties and sodium-storage mechanism of Ag₂Mo₂O₇ as the anode material for sodium-ion batteries. [J]. *Chemistry*, 2016, 22(21): 7248-7254.
- [16] Fabbro M T, Saliby C, Rios L R, *et al.* Identifying and rationalizing the morphological, structural, and optical properties of β -Ag₂MoO₄ microcrystals, and the formation process of Ag nanoparticles on their surfaces: Combining experimental data and first-principles calculations. [J]. *Science & Technology of Advanced Materials*, 2015, 16(6): 065002.

- [17] Li Z Q, Chen X T, Xue Z L. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of cube-like Ag-Ag₂MoO₄ with visible-light photocatalytic activity [J]. *Science China Chemistry*, 2013, 56(4): 443-450.
- [18] 沈敏. 新型钼酸盐晶体的可控制备及其光催化性能研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2011.
- [19] Ryu J H, Yoon J W, Shim K B. Microwave-assisted synthesis of BaMoO₄ nanocrystallites by a citrate complex method and their anisotropic aggregation [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2006, 413(1): 144-149.
- [20] Wang X W, Wang N Z, Zhang O Z, *et al.* Tissue deposition of silver following topical use of silver sulphadiazine in extensive burns [J]. *Burns Including Thermal Injury*, 1985, 11(3): 197-201.
- [21] Jiang P, Li S Y, Xie S S, *et al.* Machinable long PVP-stabilized silver nanowires [J]. *Chemistry*, 2004, 10(19): 4817-4820.
- [22] Rahman M F, Wang J, Patterson T A, *et al.* Expression of genes related to oxidative stress in the mouse brain after exposure to silver-25 nanoparticles [J]. *Toxicology Letters*, 2009, 187(1): 15-21. ■