

微波法高效光催化材料合成研究进展

肖舒宁, 霍梦佳, 程学健, 宋雪玲

(上海理工大学材料与化学学院, 上海 200093)

摘要: 光催化技术是解决能源、环境等问题有力的手段之一。光催化反应过程中, 催化剂的结构、表界面、缺陷等是影响光催化效率的关键因素, 可通过优化合成方法精确调控, 并实现特定性能的提升。不同于传统热传递式的加热模式, 微波场辅助合成法是基于偶极极化、离子导体、传导损耗、磁滞损耗等加热机制的新型微纳材料合成手段。该方法在光催化材料的热合成中, 具有加热速度快、热效应均匀、重现性好等优势, 也可通过特定的热效应实现定点加热和定向组装, 因此逐渐受到学界和产业界的广泛关注。本综述主要总结近年来微波合成光催化剂研究进展, 重点论述了催化材料合成过程中微波场对凝聚态物质的超热作用, 及其导致光催化剂在结构、表界面、缺陷方面的调控优化, 最终实现光催化性能的提升。

关键词: 光催化; 微波合成; 纳米材料; 结构调控; 表界面

中图分类号: TQ172.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0082-12

网络出版时间: 2022-12-05



Development on Photocatalytic Materials Synthesized by Microwave Method

XIAO Shuning, HUO Mengjia, CHENG Xuejian, SONG Xueling

(University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Photocatalysis is one of the effective approaches to solve the energy and environmental problems. In the process of photocatalytic reaction, the catalysts structures, surfaces, and interfaces as well as the defects are the key factors affecting their catalytic efficiency, which can be precisely adjusted by optimizing the synthesis method and enhancing the specific performance. Different from the conventional heat transfer type heating modes, microwave-assisted synthesis is an improved strategy for synthesizing micro- and nano-materials based on the heating mechanisms such as dipole polarization, ionic conduction, conduction loss, and hysteresis loss. This method has some advantages like fast heating, uniform thermal effect and good reproducibility in the thermal synthesis of photocatalytic materials. The pointed heating and directional assembly can be induced by the specific thermal effect under microwave irradiation. Microwave-assisted synthesis has attracted wide attention. This review mainly summarized recent research progress on the microwave photocatalysts synthesis, focusing on the superhot interaction between microwave and condensed matter in the synthesis process. It is indicated that the photocatalytic performance can be enhanced through the optimization of structures, surfaces, and interfaces as well as defects of photocatalysts synthesized in microwave-assisted synthesis method.

Keywords: photocatalysis; microwave synthesis; nanomaterials; structure adjustment; surfaces and interfaces

世界工业化的不断推进导致化石燃料快速消耗, 与此同时, 大量排放的有毒有害气体及工业废水, 引发了严重的环境污染, 威胁到人类健康及社会的可持续发展。据此, 各领域的研究学者致力于寻求

绿色、高效的解决途径, 其中光催化技术因成本低廉、绿色经济等优势而具有潜在的应用前景。光催化性能的发挥依赖于光催化剂的结构、表界面以及缺陷^[1-3]。例如多孔框架结构, 其明显增大的反应

收稿日期: 2022-04-28。 修订日期: 2022-05-21。

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(222106105); 上海高校特聘教授(东方学者)岗位计划(TP2019067); 上海市科技支撑碳达峰碳中和专项(21DZ1206300); 上海市扬帆计划(20YF1432200)。

第一作者: 肖舒宁(1989—), 男, 博士, 特聘教授。

Received date: 2022-04-28. Revised date: 2022-05-21.

First author: XIAO Shuning (1989—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xiaosn@usst.edu.cn

活性面积增强了反应物吸附能力^[4-5]。异质结^[6-12]复合光催化剂,其不同组分之间紧密连接的界面,可作为电子运输通道,抑制光生载流子的复合^[13]。在晶体材料中引入缺陷,可改善光催化剂的能带结构及电子结构,实现更宽的光响应及更高的载流子迁移率^[14]。

为了调控催化剂的结构,基于热传递形式的热合成法广泛使用,传统的包括水热、溶剂热法、油浴加热、高温煅烧等。这种方法能有效实现催化剂的部分功能,但依然存在界面结合弱、结晶性低、分散性差、副反应较多等问题,且加热速度慢、效率低,限制了其在催化剂精确调控中的应用。因此,发展新型、高效的制备及改性方法,用于优化光催化剂的结构、表界面及缺陷是进一步大幅提高光催化性能的关键。

微波辅助合成是近 10 年来逐渐发展起来的一种新型合成法,因具有快捷、能量损耗低、产物均一性好、重现性高等优点而备受关注。微波加热的本质是电磁场与凝聚态物质的相互作用,即介电材料吸收微波能量并将其高效转化为内能,从而提升反应体系温度,实现材料合成和改性。作为一种新型的材料合成方法,微波加热已有一定的研究基础,如 Gaikwad 等^[15]在制备 MOF 材料 UTSA-16 时,使用微波加热的样品具有最大比表面积和最优的 CO₂ 捕获性能;Qin 等^[16]利用微波对石墨烯(GO)原位生长金、银双晶体并实现了界面增强耦合效应。而相对于光催化材料的微波合成,根据加热原料不同的吸波特性,合成方法可大致分为 3 类:液相微波、固液相超热点合成、固相微波合成。合成过程中大多利用吸波能力较强的物质作为微波吸收体加强反应体系微波-热的转换能力从而实现整体的有效加热。在光催化材料的设计上,微波辐射场对材料结构、表界面、缺陷等的优化起到关键作用,因此催化剂可以实现光催化反应中性能提升的效果。

本文基于微波合成领域近 10 年的研究工作,从微波加热机制、光催化剂的微波合成、性能优化等角度,总结光催化材料的微波合成进展,论述微波场在优化光催化剂的结构和催化性能中的重要作用。

1 微波加热机制

微波是一种频率范围在 300 MHz~300 GHz 的电磁波。通常用于加热的微波,频率为 2.45 GHz,其能量约为 1.0×10^5 eV,即约 1 J/mol。当微波与凝

聚态物质相互作用,会发生反射、吸收以及穿透 3 种现象。当物质进行微波吸收时,微波辐射的能量才会被转化为热量。微波化学基于这种能量转换,通过材料本身的吸波性质吸收高能电磁波产生化学反应。发生微波吸收的材料与微波场相互作用产生热量的机制较为复杂。从介电材料出发,微波场下的物质分子偶极矩发生旋转,分子内摩擦加剧,因此热量从物质内部产生。这种能力可以用式(1)表示:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1)$$

其中: ε'' 为介电损耗表明损耗效率; ε' 为极化程度的介电因子; $\tan \delta$ 为损耗角正切值,用以描述介电材料将微波能量转化成热的能力。即材料的损耗角正切值越大,吸波能力越强,将微波能量转化成热的效率越高。

本综述将 4 种主要的微波加热机制划分为 2 部分进行介绍:一是在液相中的偶极极化加热和离子导体加热;二是在固相中的传导损耗加热和磁滞损耗加热。

1.1 液相微波加热机制

当反应体系为液相时,极性物质的偶极子在振荡的微波场中发生排列,同时分子偶极子试图沿着电磁场中交变电场重新排列,在该过程中,偶极子振动弛豫带动分子摩擦产生热量。水分子在不同的加热周期内运动方向发生改变,分子之间的碰撞概率增加,分子动能不断增大,热量不断产生。这一机制在微波辅助水热/溶剂热法中应用,利用具有一定吸波能力的溶剂在微波场中吸收微波并加热前驱体使其迅速成核结晶形成目标产物。

吴等^[18]使用微波水热法在 TiCl₃ 和 HCl 的水溶液中生长锐钛矿相的 TiO₂ 纳米晶体。微波炉中以 24 °C/min 的升温速率,目标温度 200 °C,保温时间 1 min 内收集目标晶体。水作为微波吸收剂加热并促进 Ti³⁺水解进而成核结晶。吴等^[18]也利用微波水热/溶剂热法制备材料,其以 DMF 为溶剂加入含 Al 和 TCPP 的原料在 140 °C 处理 30 min 后收集目标产物。相比之下传统水热法在加入原料后加热条件需达到 180 °C,加热时间 16 h。因此,微波水热法可以快速高效地制备结晶度更高分散性更好的 Al-PMOF。同样地,溶剂 DMF 作为一种极性物质在微波场下通过偶极子的振荡加剧分子内摩擦产生热量,因此溶剂中的目标样品从溶剂处获得热量被加热。Di 等^[19]使用微波溶剂热法合成了一种分层结构的 CdS 超薄纳米片。通过离子交换原位形成了具有良好光催化

性能的 CdS–Ag₂S 纳米复合物。除了极性溶剂, 一些损耗正切值较高的吸波材料如碳纳米管(CNT)、GO, 金属纳米线等也经常应用在液相微波中。由于碳材料和金属纳米线具有较强的吸波能力, 其表面在微波辐射下迅速升温形成局部超热点, 促进溶剂中分散的反应物离子在表面聚集成核进而生长成良好的纳米复合物^[20]。如 Xiao 等^[21]利用微波加热包含 CNT 的 TiCl₃/二甲基亚砷反应体系制备了 CNT 串联 TiO₂ 微球复合材料。微波加热 CNT 形成的表面超热点在串联结构形成过程中起到了关键作用。

仅由阴阳离子组成的离子导体, 与微波场间存在着特殊的相互作用机制。与偶极极化不同, 振荡的微波场引起阴阳离子间摩擦加剧从而产生热量, 离子导体本身的介电损耗角正切值也随大幅度提升, 进一步加速的微波热效应。Xiao 等^[22]利用离子液体在微波中的加热特性和 CNT 在微波中的吸波特性产生的局部超热点, 合成了 CNT 串联 TiO₂ 纳米单晶, 加入的离子液体增加了锐钛矿 TiO₂ 高活性(001)面暴露率, 提升了微波反应速率, 进一步增强了该材料的光催化氧化 NO 性能。

利用上述作用机制, 液相微波合成材料不仅可以实现快速加热, 同时还能增加材料的结晶度、分散性, 减少副反应的发生和促进特定结构的生成。

1.2 固相微波加热机制

液相微波合成, 其反应温度受限于溶剂的沸点, 仅能在有限的温度范围内实现材料的湿化学合成。而无溶剂的微波加热模式, 即直接对固体物质进行加热, 则可以克服这种限制, 在瞬时达到超高的表面温度, 加速构建复合界面。在固相反应中, 物质与微波场作用的 2 种重要机制分别为传导损耗和磁滞损耗。传导损耗是指加热半导体或金属粉末时, 由于良好的导电性, 电子沿电场方向运动, 微波的交变特性导致物质吸收微波的强度变化, 则会产生与电子运动方向相反的感生磁场和电流, 使电子流向相反方向。不断振荡的微波场逐渐加剧电子在这个过程中的来回摆动, 产生相互碰撞摩擦的现象, 分子动能因此增加, 产生热量, 从而实现加热。磁滞损耗是指振荡的微波产生不断变化的电磁场使磁畴方向不断改变, 磁能转化成热能实现材料的微波加热。和微波场高度耦合的待加热物质可以作为微波吸收体, 通过热传导促进反应体系中其他材料的加热^[23]。基于上述固相微波机理, Xi 等^[24]在家用微波炉中, 利用碳化钨作为微波吸收体, 仅加热 9 s, 达到了 2 200 K 的超高温, 实现了金属氧化物纳

米颗粒的快速超热合成。此外, Xi 等^[24]同时使用微波热冲击法在氧化还原石墨烯(rGO)加入下合成了 NiO 和 Fe₃O₄ 纳米颗粒。由于 rGO 具有丰富的含氧官能团, 微波场中官能团上的偶极子产生摩擦热, 使反应体系温度在 100 ms 内迅速上升至 1 600 K。相较传统加热法, 微波法可以实现更加快速且有效的加热。在固相微波过程中如果反应体系存在弱吸波物质, 通过添加介电材料可以实现无机固体材料的选择性加热。另外不同介电性能的原始材料在微波场作用下存在一定的温度差异, 因此微观层面上会出现热量由高温物体向低温物体传导的现象。

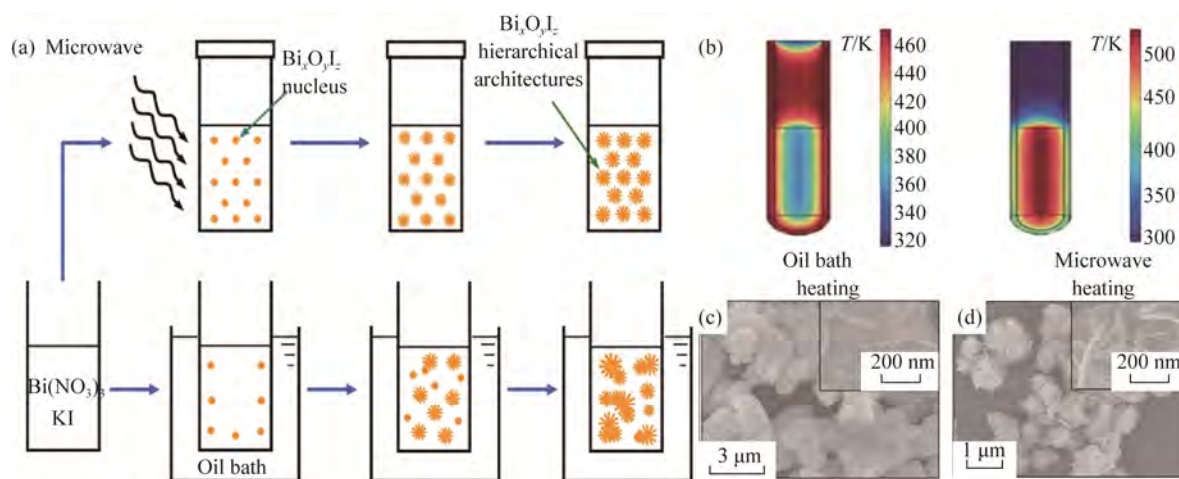
通过系统地研究微波和凝聚态物质之间的相互作用, 固相微波制备纳米复合材料可以克服传统加热方法具有的加热速度慢、加热不均匀和副反应较多等问题。且微波合成法在制备材料过程中可以实现复合材料界面和形貌精确控制、反应条件可控和低维材料结构及性能优化。

2 光催化剂的微波合成

微波加热法具有节能高效、精确调控形貌、表界面等优势, 目前已被广泛应用在光催化材料的合成和改性中。本节主要讨论光催化材料的微波合成法、微波场下光催化材料的生长和复合材料形成机制。

2.1 液相微波

当反应体系为液相时, 根据极性溶剂在微波辐射下加热特点, 溶剂内分散的前驱体离子短时间内被加热, 聚集成核结晶。相较于传统油浴法由外而内的加热, 液相微波的反应体系可以实现由内而外的均匀加热, 使目标产物生长更均匀。He 等^[25]在 120 °C 分别使用油浴法和微波法制备光催化剂 BiOI。结合 BiOI 的生长机理(图 1a), 微波油浴热传递对比(图 1b)以及样品形貌(图 1c 和图 1d), 可知合成的 BiOI 呈微球状, 由纳米片组装而成, 且微波辅助溶剂热法制备出的样品尺寸更加均一。这样的形貌差异归因于合成过程中不同的能量传输模式导致的纳米材料生成路径的差异。微波合成法中溶剂分子和微波场的相互作用促进反应物分子的直接加热, 为 BiOI 晶体的生长提供了更均匀的生长环境。相反, 油浴过程中, 烧瓶壁和烧瓶内部中心存在温度梯度, 导致了烧瓶壁处温度较高, 材料更早成核生长, 这样的非同时成核和生长最终导致不均匀颗粒的生成。



(a) BiOI growth mechanism diagram; (b) Comparison of microwave heating modes of oil bath heating; (c) SEM of BiOI samples prepared by oil bath method; (d) SEM images of BiOI samples prepared by microwave solvothermal method.

图 1 微波加热和油浴加热的区别^[25]

Fig. 1 Difference of microwave heating and oil bath heating^[25]

液相微波在制备光催化材料过程中提供晶体均匀的生长环境,相较于传统加热模式,微波水热/溶剂热法可以在节能高效的基础上为光催化材料的生成提供新思路。

2.2 固液微波超热点合成

不同于纯液相微波,固液微波超热点合成除了从溶剂处获得热量实现对前驱体离子的加热,还可以随着优异吸波能力的介电材料的加入,使表面迅速升温形成局部超热点,促进溶剂中产物离子的吸附进而成核结晶,形成特定形貌和性能的纳米复合物。Xiao 等^[21]选择碳纳米管(CNT)作为微波吸收体,利用程序升温加热模式,合成了 CNT-TiO₂ 微球串联复合材料。在程序升温过程中(图 2a),选取特定节点采集样品并观察形貌,得到了串联结构的形成机制。从图 2b~图 2e 的 SEM 照片可见,低于 80 °C 时, CNT 表面无任何 TiO₂ 纳米颗粒生成。而当微波辐射时间延长至 10 min 时,温度升高后, CNT 表面出现细小的纳米颗粒。随后微波加热温度升至 180 °C, TiO₂ 逐渐生长成为微球,如图 2f~图 2h 表现出随保温时间延伸, TiO₂ 颗粒尺寸不断变大,最终形成串联结构。Xiao 等^[26]利用不同材料吸波性能差异产生的选择性加热,使 Ce³⁺ 吸附并在 CNT 局部超热点附近成核结晶,构筑具有特殊界面的 CeO₂/CNT 复合材料。如图 2i 所示,在微波场作用下, CNT 的表面超热点诱导 CeO₂ 在 CNT 表面成核结晶,形成了双锥

形介孔单晶串联结构(图 2j~图 2k)。除了 CNT, rGO 也是良好的介电材料,在微波中既能吸附金属离子,又能实现表面超热效应,诱导光催化剂的成核结晶。Xiao 等^[27]利用 rGO 良好的微波热效应,合成了 MOF 双金属 ZnCo-ZIF/rGO 复合材料; Li 等^[28-29]在 GO 表面原位生长 MIL-125 和 UiO-66。微波对类石墨烯材料的超热作用,增强了 MOF 与导电基体之间的键合作用,并提高了 MOF 的分散性。

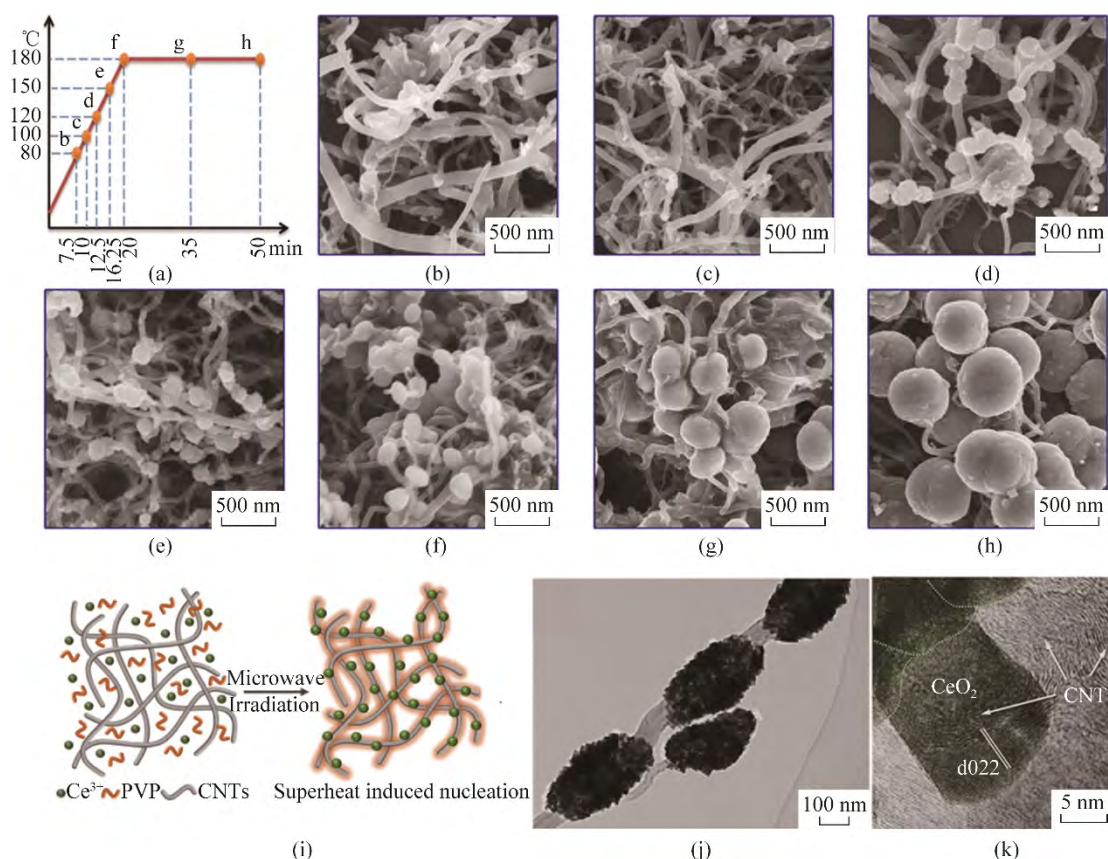
除碳材料,纳米级金属材料可在微波辐射下产生趋肤效应形成超热表面,促进溶剂中离子吸附成核与结晶。Xiao 等^[30]利用微波在铜纳米线(CuNWs)表面原位生长了 TiO₂ 纳米棒。块体金属中趋肤深度和金属本身尺度相比较小,难以在微波辐射下产生局部超热点,而对于纳米级的金属铜纳米线,可通过圆柱体模型计算屈服深度,如式(2)所示(其中: δ 、 μ_0 、 μ_r 、 ρ 分别为趋肤深度真空磁导率、相对磁导率、电导率)。计算得到 CuNWs 的趋肤深度为 1.32 μm , 远大于 CuNWs 的直径(60~100 nm)。因此,在微波中, CuNWs 内部产生均匀分布的电流使其产生超热表面。

$$\delta = \sqrt{\frac{2\rho}{(2\pi f)(\mu_0\mu_r)}} \approx 503 \sqrt{\frac{\rho}{\mu_r f}} \quad (2)$$

为了验证 CuNWs 在微波中的 Joule 热, Xiao 等^[30]进行了 2 组对比实验,发现加入 CuNWs 的

水溶液加热速率明显高于未加 CuNWs 的样品。因此可以确定微波场下产生的 Joule 热来源于加入的 CuNWs。利用 CuNWs 的趋肤效应^[31], 超热表面吸附 Zn^{2+} 和 S^{2-} , Xiao 等^[30] 合成了 CuNWs–ZnS 复合光催化材料。随着微波辐射的增强, CuNWs 和 ZnS 形成的固–固界面对电磁波的吸收增强, 使金属纳米线界面具有足够的能量使 Cu 向 ZnS 壳

层的扩散并形成 Cu^+ 掺杂。此外, Tian 等利用 CuNWs 的微波超热效应, 在其表面原位生长了 MoS_2 、UIO-66 和 ZIF 等材料, 形成了类似的核–壳复合结构^[32–34]。除了铜纳米线, Zhu 等^[35] 利用纳米级金属在微波场中形成的超热表面进一步合成了 Ag 纳米颗粒和 MIL-125 的复合物应用于光催化 NO 氧化。



(a) Microwave heating program. (b)–(h) SEM images of different CNT-TiO₂ samples synthesized by microwave heating at the temperature of (b) 80 °C, (c) 100 °C, (d) 120 °C, (e) 150 °C, (f) 180 °C, and keeping at 180 °C for (g) 15 min and (h) 30 min.^[21]; (i) Microwave-assisted hydrothermal preparation of CNT-CeO₂; (j)–(k) CNT-CeO₂ TEM and HRTEM images

图2 微波超热点对含碳纳米线样品形貌的影响^[26]

Fig. 2 Effect of microwave super-hot spot on the morphology of samples contained CNT^[26]

这种选择性加热的方式可以实现不同层次结构的定向组装, 同时存在超热点的生长环境和传统油溶和水热/溶剂热方法提供的生长环境相比更有利于晶体的吸附与成核结晶。

2.3 固相微波

相较于液相微波, 固相微波对材料的选择上不限于溶剂的沸点, 合成过程中避免了有毒气体或反应物的产生。如图 3a 所示, Zhang 等^[33]对 GO–WO₃

复合材料进行固相微波辐照, WO₃ 纳米线和 rGO 界面处产生大量的热促进 W^{6+} 还原为 W^{4+} , 最终形成 rGO–WO_{3-x} 复合材料。如图 3b 所示, Guo 等^[36]通过微波热分解技术加热三聚氰胺–三聚氰酸(MCA)制备了高结晶度, 低缺陷的 g-C₃N₄。和传统电炉加热方法相比, 微波场中富 N 分子之间的旋转、摩擦、碰撞产生热量使三聚氰胺几分钟内就可以获得高度结晶性的 g-C₃N₄。

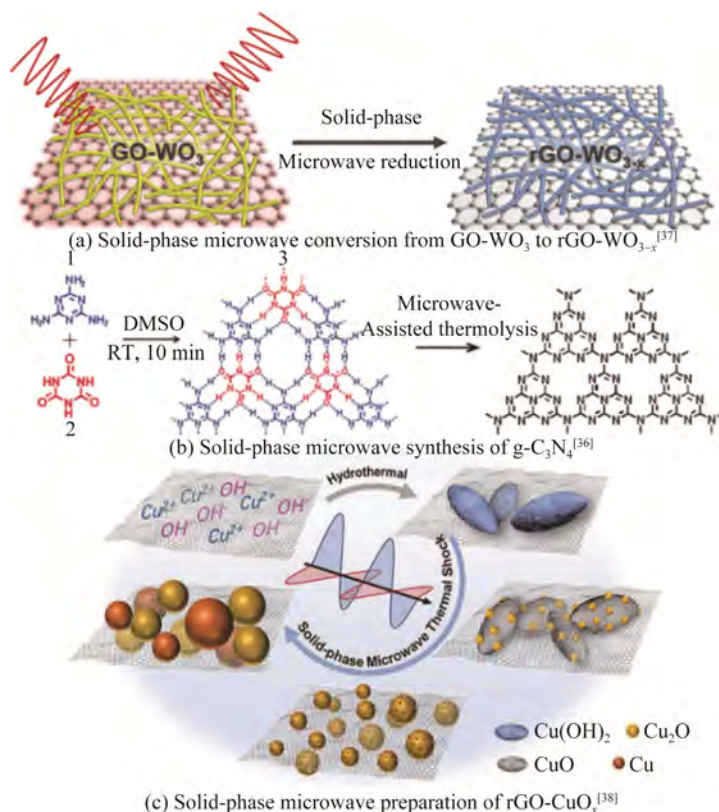


图 3 固相微波合成示意图

Fig. 3 Synthesis scheme of solid-phase microwave

相比于单纯固相加热, 固相微波热冲击在更短的时间内, 实现了复合材料的脱水、还原甚至深度还原。如图 3c 所示, Xiao 等^[38]合成了 rGO-Cu(OH)_2 晶体复合材料, 并在真空中对材料进行微波辐射。反应过程中, GO 表面的 Cu(OH)_2 首先脱水形成 CuO 。连续的微波能量输出, 促使 rGO-CuO 产生过热电弧放电, 导致 CuO 晶体迅速分散并还原成更小的 Cu_2O 纳米颗粒, 并在后续的几个 10 s 周期内形成金属 Cu 纳米簇。上述方法在光催化剂制备过程中, 固相微波实现了极短时间内有效缺陷的生成及还原, 促进了催化性能的提升, 将在未来光催化剂的设计中展示出有巨大的应用潜力。

2.4 混合微波

混合微波是将微波加热和传统加热相结合的新型加热模式, 可用于制备高效的光催化材料。类似于固液相微波合成方法, 混合微波法克服了传统高温退火由外而内的加热模式。对弱吸波能力的待热处理材料来说, 混合微波退火(HMA)法结合了传统高温退火和微波加热特点。具体来说 HMA 将该物质与微波直接作用产生的热量和加热材料中添加强吸波能力的微波吸收体产生的热量结合, 实现合成材料过程中体系内外温度的均匀分布如图 4a 所示。在进行光阳极材料合成时, 如

图 4b~图 4g 所示, HMA 法可以形成高纯度相、高结晶度, 实现更小、分散度更高的纳米晶体^[39]。利用混合法得到的 ZnFeO_4 纳米棒(图 4b)和传统高温退火(图 4c)相比, 实现了更小的样品尺寸, 更光滑的表面和拓扑结构, 以及更均一的纳米棒形貌^[37-38]。其次, 除了石墨烯, 也可以使用硅作为基底和加热原材料制备光阴极。如图 4d 所示, HMA 合成 CuO 过程中快速且均匀的加热使 Cu 原子和 O 原子快速扩散并结合形成 CuO , 这种迅速的氧化反应在表面产生了极大的压力, 导致树枝状的分层纳米结构的形成。而传统高温退火制备出的 CuO 则是不规则的聚集的纳米颗粒(图 4e)。HMA 反应中, 混合 MoCl_5 、 GO 、硫脲及乙醇, 充入氩气时, 石墨烯基底吸收微波转化成 Joule 热, 可在 45 s 内形成高度结晶的 MoS_2 纳米颗粒(图 4f)。与纯 MoS_2 纳米片(图 4g)的形貌对比, 加入石墨烯后, 进行 HMA 加热, 由于混合作用的均一性, 提升了 MoS_2 材料的结晶性, 并且避免了严重的聚集。此外, Zhang 等^[40]利用 HMA 制备的 Fe_2TiO_5 、 FeTaO_5 纳米管阵列光阳极时, 发现在加热 4 min 时得到结晶性最佳的纳米管, 过长的 HMA 时间反而会对结构造成一定的破坏, 这与固相微波中长时间加热团聚和烧结现象相一致^[41]。

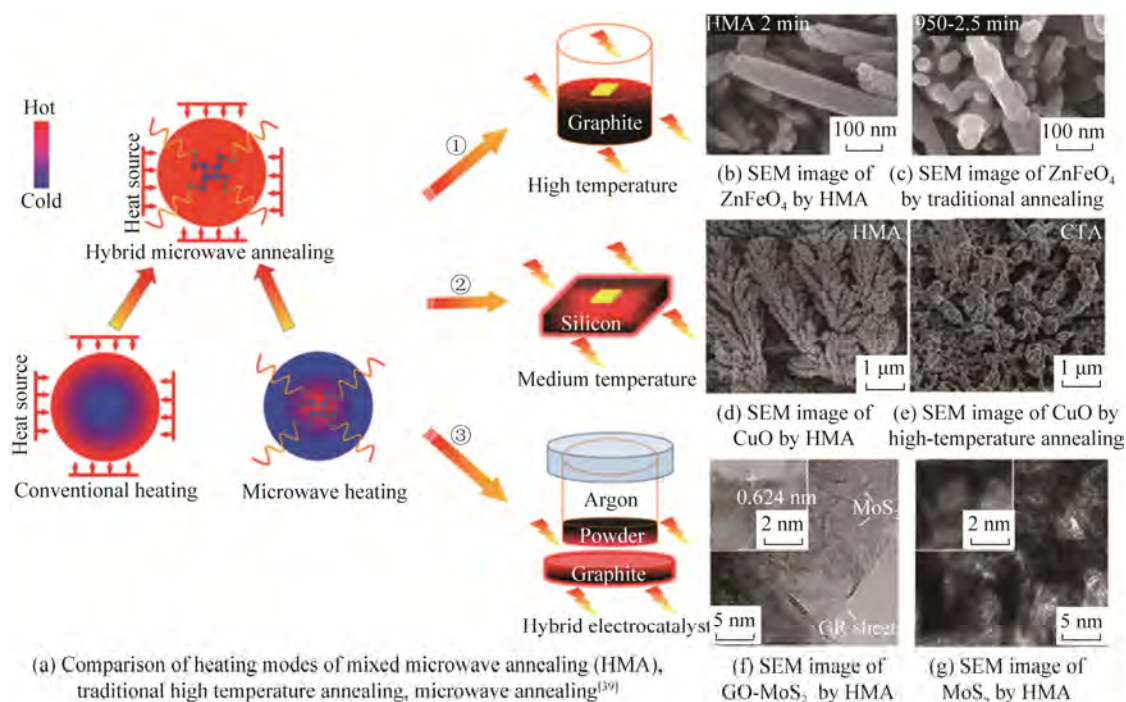


图 4 混合微波加热特点
Fig. 4 Characteristics of mixed microwave annealing

综上所述,混合微波结合了由微波和物质作用的直接加热以及加入微波吸收体形成的间接加热特征避免材料内部和外部的不均匀加热,并在材料不断生长过程中实现材料的高纯度和高结晶性。

3 光催化性能优化

微波场辅助实现光催化剂的合成具有快速便捷节能等优势,而微波场对光催化剂结构的调控最终导致了光催化性能上大幅度提升。一般来说,光催化剂的结构、表面和缺陷可以影响光吸收、载流子的运输、分离与捕获等方面的光催化性能。考虑到传统光催化剂制备方法在光催化性能提升方面的局限,微波辐射可以在催化剂的制备过程中通过结构、表面和缺陷 3 种优化进一步增大性能提升的空间。本节将从这 3 个方面总结近年来出现微波合成光催化剂的相关研究,突出微波场对光催化剂结构上的优化调整,以及这种优化对不同光催化反应中催化性能的影响。

3.1 结构优化

光催化剂的结构优化是修饰光催化剂以及提高反应效率的重要手段之一。构建不同结构的光催化剂可以增大活性比表面积、活性位点以及增强接触界面联系和对反应物的吸附以及增加光吸收等^[5]。微波合成光催化剂可以从结构本身出发,结合该方法具有的优势可以进一步塑造和传统方法不同的结

构以及突破传统方法带来催化性能上的局限性。Xiao 等^[30]利用微波辅助水热法制备了 CuNWs 和 TiO₂ 核壳结构复合物。由 CuNWs 在微波辐射下产生的趋肤效应和超热表面促进了溶剂中 Ti³⁺在铜纳米线表面的吸附与成核。最终在微波作用下形成 1D–1D 纳米线和纳米棒的复合结构,并显示出 5 104 μmol/(g·h) 的光催化产氢速率和 17.2% 的表观量子效率。在这一类微波合成的核壳结构中,外层 TiO₂ 纳米棒的排列可以通过光的散射增加可见光的吸收产生更多的光生载流子,内部的 CuNWs 的存在有利于光生载流子的分离。而 Cu 的功函数高于 TiO₂, Cu 与 TiO₂ 接触时能级发生弯曲产生 Schottky 势垒促进光生电子由 TiO₂ 单向流向 CuNWs 参与 H⁺ 的还原,从而有效提高了产氢速率。除了对 TiO₂ 纳米棒外,不同形貌的 TiO₂ 也可以展现不同的性能。Di 等^[42]利用微波溶剂热法加入离子液体 ([bmin][BF₄])、溶剂和 Ti 源,微波加热下形成孔状 TiO₂ 纳米片,在高温煅烧移除残留的有机物后形成孔状纳米颗粒。这种分层纳米颗粒的结构具有较大的比表面积和较多的活性位点实现了 CO₂ 的吸附与光催化转化。

除了应用 CuNWs 作为微波吸收体形成纳米线和纳米棒组装的复合结构以外, TiO₂ 在固液相微波合成过程中,还可以和 CNT 结合形成非连续串联 TiO₂ 的复合结构。如 Xiao 等^[21]利用微波合成了类

叶绿体结构的 CNT-TiO₂ 复合物光催化剂。和 CuNWs 复合 TiO₂ 不同的是,这里的 TiO₂ 并没有呈现连续紧密的排列,而是分散在 CNT 表面形成非连续分布。这一类微波条件下形成的非连续串联结构(CT, 图 5a),相较于连续串联结构(f-CT, 图 5b)以及物理接触结构(CT-mx, 图 5c)在光催化反应中,具有特殊的双电子传输作用。具体的,在气固流动相 NO 光催化氧化反应中(图 5d),CT 样品的 NO 去除效率最高,为 86%且稳定性最好。一系列电化学阻抗、瞬间光电流和时间分辨荧光光谱被用来证明样品的光生载流子分离和传输性能,由图 5e~图 5g

可见。通过分析,图 5h 总结了该提升的原因在于类叶绿素结构的双电子传输机制:在 CT、f-CT 以及 CT-mx 样品中,NO 的氧化过程都在 TiO₂ 微球上发生,由 TiO₂ 产生的光生空穴参与 NO 氧化,光生电子传递到导电性较好的碳纳米管。在非连续串联结构的样品中 CNT 和 TiO₂ 微球之间的共价耦合界面形成 Schottky 结使得电子由 TiO₂ 向 CNT 单向传输如图 5h,而 CNT 之间的网络结构表面存在电势差形成电势驱动下的电子转移,有利于实现电子空穴的有效分离进而促进光催化氧化 NO 过程中氧化还原反应的分离。

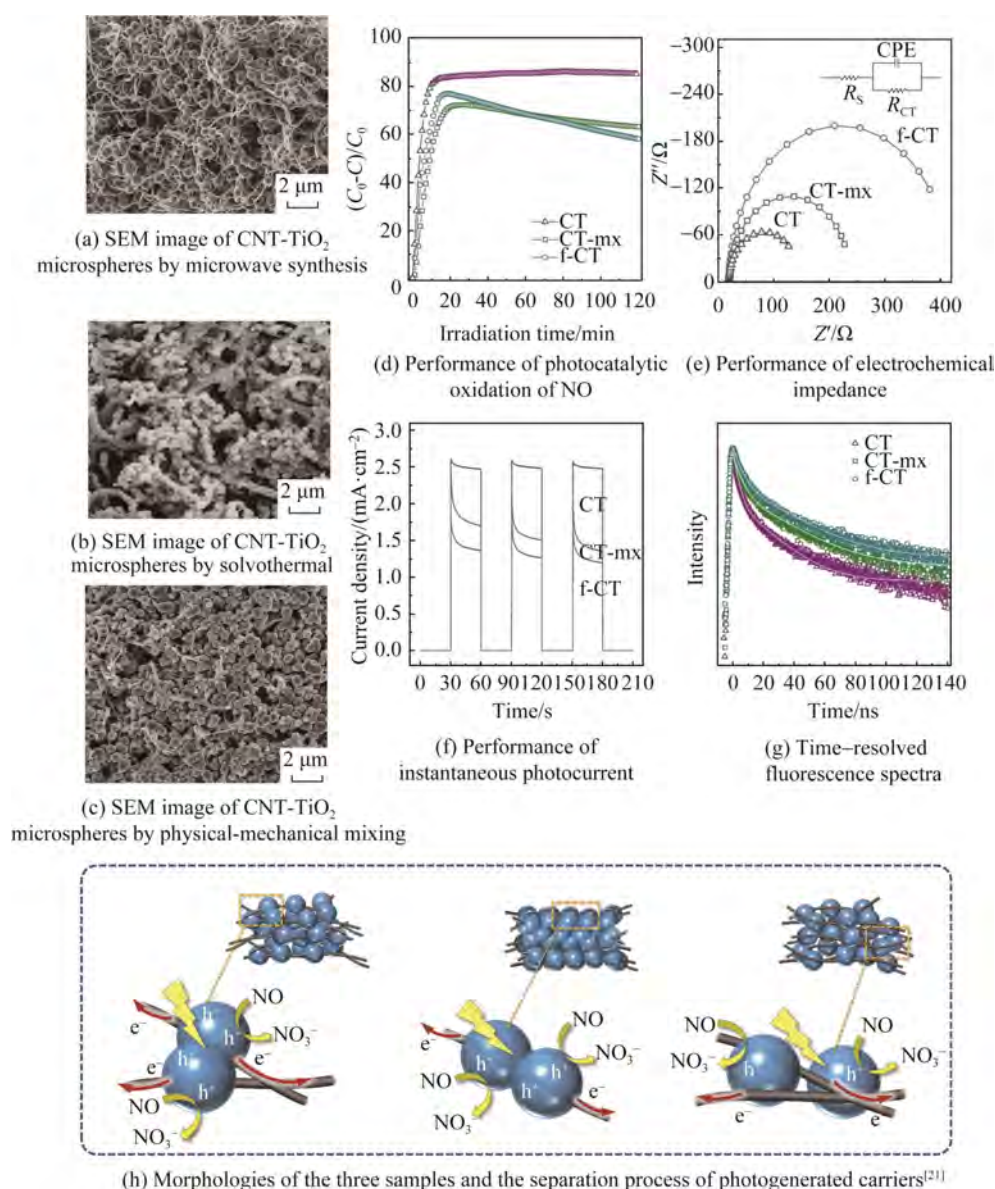


图 5 微波加热对 CNT-TiO₂ 结构以及电荷传输性能的影响
Fig. 5 Effect of microwave heating on CNT-TiO₂ structure and charge transfer performance

利用不同材料和微波场相互作用进行不同程度的微波-热转换可以构建全新结构的光催化剂。并且

这种结构的优化调整可以从载流子动力学、可见光吸收、活性位点构筑等 3 个方面协同促进光催化性

能的提升。

3.2 缺陷工程

对于晶体材料来说, 缺陷破坏了整个晶体的周期性结构。最近的研究表明表面缺陷可以有效改变催化剂的表界面状态^[43–47]。对于光催化剂来说, 缺陷有利于捕获光生电子或空穴实现光生载流子的分离, 同时缺陷的出现还可以改变光催化剂的电子结构, 以及增加吸附活性位点等^[48]。因此缺陷工程是提升光催化活性的手段之一。利用微波对光催化剂进行缺陷调控将对光催化过程产生影响。

掺杂是实现缺陷调控提升催化性能的策略之一。传统的掺杂方法包括高温扩散和离子注入^[49–50]。这些方法中微波处理具有快速合成、实现样品均一分

布以及掺杂物的能量守恒等优势。Xiao 等^[31]报道了 CuNWs 微波超热效应制备的复合材料, 实现了 Cu^+ 在 ZnS 内部的掺杂缺陷。这一类带有晶格缺陷的光催化材料, 在产氢实验中, 具有提升的性能。其中, 微波合成的 CuNWs@ZnS 和其他样品相比展现了最高的催化活性其产氢速率高达 $10\,722\ \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。复合样品 CZ 展现出最高的产氢速率, 说明 CuNWs 在光催化反应中光生载流子的转移具有重要的作用, 掺杂提供了缺陷能级, 使得复合材料具有可见光响应。通过对载流子浓度测试和计算, 发现复合样品 CZ 的载流子浓度较纯 ZnS 高出 1 个数量级, 这是由于 Cu^+ 在 ZnS 中的掺杂, 降低了 Schottky 势垒, 促进了电子自发转移到 CuNWs 上, 实现光催化反应中的载流子高效分离。

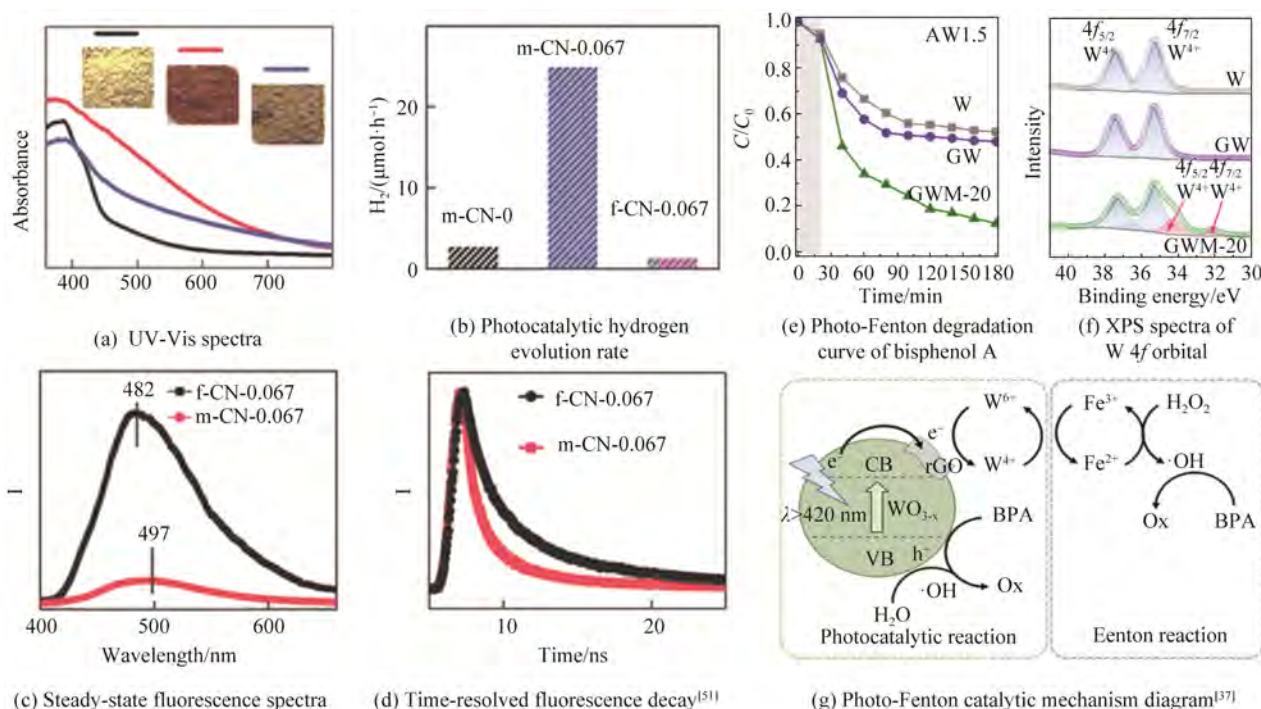


图 6 缺陷工程和表界面优化对催化性能的影响

Fig. 6 Defect effect and surface, interface effect to photocatalysis

同样构筑缺陷的还有 Li 等^[51], 通过引入 C 原子进入 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 从而提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性。图 6a 显示, C 掺杂提高了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的可见光吸收。在光催化产氢实验中(图 6b), 对比微波制备的 C 掺杂样品(m-CN-0.067)、高温煅烧 C 掺杂样品(f-CN-0.067)、微波制备无 C 样品(m-CN-0)3 个样品, m-CN-0.067 展现了更高的产氢速率, 约为 $2\,500\ \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。稳态荧光光谱(图 6c)、时间分辨瞬态荧光寿命谱(图 6d)表明 m-CN-0.067 样品的电子-空穴复合率大幅度降低, 具有更快的电荷转移, 这是这一类缺陷提升光

催化性能的主要原因。另外, DFT 计算也说明由于 C 对 N1 桥联位点的取代, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 带隙减小, 光吸收增加, 模拟的电子-空穴分布进一步说明 C 的添加促进了电荷分离。微波法引入 C 掺杂后, H_2 吸附能也有明显下降, 从原始的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 $0.31\ \text{eV}$ 降为 $0.14\ \text{eV}$ 。综合来看, 微波场下原位固相合成, 引入的 C 掺杂缺陷是实现光催化产氢效率的提升有效方法。因此, 利用微波可以实现光催化剂上缺陷的构建, 通过这种结构上的调控进一步实现光催化的性能的提升。

3.3 表界面优化

光催化剂的表界面可以从表面活性位点、表界面处电子转移、构建能带工程 3 个方面影响光催化效率。微波场的利用除了在光催化剂的合成上具有显著的优势之外,对光催化剂的表界面结构也具有优化作用,并显示出对催化效率的提升。

Zhang 等^[52]利用混合微波退火制备了具有紧密界面键合的复合物 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{FeNbO}_4$, 2 种晶体材料表面相互扩散,形成紧密的界面结构。从该复合物的能带结构来看,二者构建了 II 型异质结,促进了电荷分离。光电流测试可知具有紧密结合界面的 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{FeNbO}_4$ 光电流密度大于单纯的 Fe_2O_3 样品,证明该复合物光催化活性的提升,可见微波场辐射可以提升界面之间的耦合作用。与之相似的, Xiao 等^[37]制备了具有混合价态的 $\text{WO}_{3-x}/\text{rGO}$ 复合物并显示出增强的光催化协同 Fenton 净水作用,双酚 A 降解率大幅度提升(图 6e)。图 6f 显示出微波辐射的样品中产生了低价态的 W^{4+} ,该价态变化位于 WO_3 和 rGO 接触的界面处,由于 rGO 和微波相互作用是其表面温度迅速上升,产生的热量由界面转移至 WO_3 促进 W 离子的还原。这种还原作用,强化了协同光 Fenton 机制,如图 6g 所示, rGO 作为良好的导体促进光生电子的传递,使得 WO_{3-x} 产生的光生空穴得以高效地与 H_2O 结合,形成具有强氧化性的 $\text{OH}^\cdot$ 参与双酚 A 的光催化降解,而界面处混合价态 $\text{W}^{4+}/\text{W}^{6+}$ 参与了 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 循环,进一步促进了 Fenton 作用。

Xiao 等^[53]利用吸波能力较强的 SiC 与微波场相互作用在其表面形成局部超热点诱导溶剂中金属离子和有机配体的吸附,促进其成核结晶过程,形成 $\text{NH}_2\text{-UIO-66/SiC}$ 界面耦合复合物。这种复合物为外层 MOF 包裹内部 SiC 形成的核壳结构。对样品进行红外分析,微波处理的 SiC 和 UIO 复合物中, Zr-O 的横向振动伴随轻微的 Si-O 键的出现表明复合物界面处存在 Zr-O-Si 键。由于 SiC 对微波的吸收与转化以及液相中水的存在使其表面易氧化形成 Si-O 键,并提供活性位点,加强了 Zr 在表面的吸附以及和 UIO 的生长。改变加入的 SiC 含量,当加入 30 mg 时样品 SU7 展现最高的 CO_2 光催化还原活性,实现较高的 CO 产率 $7.3 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$,比原始的 UIO 活性高了 5 倍。通过计算 SiC 和 UIO-66 的平带电位和价带位置,得到该样品的能级结构。这里的 CO_2 光催化还原机理可以用 S-型机制解释。增强的界面耦合和适宜的能带结构创造了 S 型机制存在的条件,由于 SiC/UIO 两侧电子聚集层和电子

耗尽层的出现,具有较高 Fermi 能级的 SiC 与 UIO 结合时出现 SiC 能带向上弯曲而 UIO 向下弯曲,因此电子将自发地从 SiC 向 UIO 转移形成 SiC 到 UIO 的内建电场,促进电荷的运输最终实现光催化 CO_2 还原性能的提升。

4 总结与展望

综上所述,微波合成法基于 4 种基本作用机制具有快速、节能、高效的优势,并提供光催化剂可行的结构、表界面、缺陷 3 个方面修饰策略,促进光催化性能的提升。使用微波场辅助合成材料时,除了利用溶剂或者待处理材料本身的吸波能力以外,加入介电损耗角正切值较高的微波吸收体(如碳材料和纳米级的金属),将会产生更强的微波-热转换能力,催生表面局部超热点。该作用一定程度上有利于复合材料界面的紧密连接,为光生载流子跨界面传输提供了传输通道;有利于构建分层、孔状、定向生长的结构,从而强化光吸收性能及反应物吸附性能。当更深刻、更广泛地应用微波合成法制备光催化材料时,不难发现,仍有诸多问题难以解决,例如: 1) 微波辐射下材料表面微观超热点难以监测; 2) 微波与物质作用时存在多级散射导致其方向不可控; 3) 微波的穿透深度有限导致反应大规模放大存在一定困难。因此开发一项实时监测加热材料表面超热点的温度检测器、改善微波发射源和设计平铺型的反应器以增大吸波物质和微波场的均匀接触等相关手段或许可以解决上述问题。尽管微波合成存在一定的局限性,但是作为全新的材料合成方法,可快速而高效地实现催化剂结构、表界面、缺陷的优化,进一步促进光催化性能的提升,因此,将具有潜在而广泛的研究前景和应用价值。

参考文献:

- [1] GENG Yanling, GUO Weibo, KUANG Shaoping. Preparation and Photocatalytic Properties of $\text{N-TiO}_2/\text{RGO}$ Composites[J]. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(10): 1478-1482.
- [2] DAI G P, LIU J Q, LIU S Q, et al. Fabrication of Rodlike $\text{BiVO}_4/\text{Graphene Oxide}$ Photocatalyst with Highly Visible-light Photocatalytic Activity[J]. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(10): 1456-1460.
- [3] YU C L, YANG K, WU Q, et al. Effect of Zr-Al Co-Doping on Structure and Photocatalytic Performance of ZnO Photocatalyst[J]. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(3): 396-401.
- [4] HUANG C W, NGUYEN V H, ZHOU S R, et al. Metal-organic frameworks: preparation and applications in highly efficient heterogeneous photocatalysis[J]. Sustain Energ Fuels, 2020, 4(2): 504-521.

- [5] DU C, ZHANG Z, YU G, et al. A review of metal organic framework (MOFs)-based materials for antibiotics removal via adsorption and photocatalysis[J]. *Chemosphere*, 2021, 272: 129501.
- [6] ZENG X, WANG Z, WANG G, et al. Highly dispersed TiO₂ nanocrystals and WO₃ nanorods on reduced graphene oxide: Z-scheme photocatalysis system for accelerated photocatalytic water disinfection[J]. *Appl Catal B*, 2017, 218: 163–173.
- [7] XU F, TAN H, FAN J, et al. Electrospun TiO₂-based photocatalysts[J]. *Solar RRL*, 2021, 5(6): 2000571.
- [8] FU J, YU J, JIANG C, et al. g-C₃N₄-based heterostructured photocatalysts[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(3): 1701503.
- [9] ZHANG L, ZHANG J, YU H, et al. Emerging S-scheme photocatalyst[J]. *Adv Mater*, 2022, 34: 2107668.
- [10] LOW J, YU J, JARONIEC M, et al. Heterojunction photocatalysts[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(20): 1601694.
- [11] BAI L, HUANG H, YU S, et al. Role of transition metal oxides in g-C₃N₄-based heterojunctions for photocatalysis and supercapacitors[J]. *J Energy Chem*, 2022, 64: 214–235.
- [12] CHO Y, KIM S, PARK B, et al. Multiple heterojunction in single titanium dioxide nanoparticles for novel metal-free photocatalysis[J]. *Nano Lett*, 2018, 18(7): 4257–4262.
- [13] LIU J, WEI X, SUN W, et al. Fabrication of S-scheme CdS-g-C₃N₄-graphene aerogel heterojunction for enhanced visible light driven photocatalysis[J]. *Environ Res*, 2021, 197: 111136.
- [14] XIONG J, DI J, XIA J, et al. Surface defect engineering in 2D nanomaterials for photocatalysis[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(39): 1801983.
- [15] GAIKWAD S, HAN S. A microwave method for the rapid crystallization of UTSA-16 with improved performance for CO₂ capture[J]. *Chem Eng J*, 2019, 371: 813–820.
- [16] QIN Y, DAI X, ZHANG X, et al. Microwave-assisted synthesis of multiply-twinned Au–Ag nanocrystals on reduced graphene oxide for high catalytic performance towards hydrogen evolution reaction[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(10): 3865–3871.
- [17] BOAVENTURA R A R, GOMES A I. Degradation of the antibiotic trimethoprim by electrochemical advanced oxidation processes using a carbon-PTFE air-diffusion cathode and a boron-doped diamond or platinum anode[J]. *Appl Catal B*, 2014, 88: 283–291.
- [18] 吴浅耶, 张晨曦, 孙康, 等. 一种可溶性卟啉 MOF 的微波辅助合成及其光催化性能[J]. *化学学报*, 2020, 78(7): 688–694.
WU Qianye, ZHANG Chenxi, SUN Kang, et al. *Acta Chim Sin (in Chinese)*, 2020, 78(7): 688–694.
- [19] DI T, CHENG B, HO W, et al. Hierarchically CdS–Ag₂S nanocomposites for efficient photocatalytic H₂ production[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 470: 196–204.
- [20] XIAO S, HUO M, GUAN Y, et al. Microwave-positioning assembly: Structure and surface optimizations for catalysts[J]. *Small Struct*, 2022, 3(3): 2100169.
- [21] XIAO S, ZHANG D, PAN D, et al. A chloroplast structured photocatalyst enabled by microwave synthesis[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 1570.
- [22] XIAO S, ZHU W, LIU P, et al. CNTs threaded (001) exposed TiO₂ with high activity in photocatalytic NO oxidation[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(5): 2899–2907.
- [23] ACHARY L S K, KUMAR A, ROUT L, et al. Phosphate functionalized graphene oxide with enhanced catalytic activity for Biginelli type reaction under microwave condition[J]. *Chem Eng J*, 2018, 331: 300–310.
- [24] XI G, DU R, YI W, et al. Quasi-metal microwave route to MoN and Mo₂C ultrafine nanocrystalline hollow spheres as surface-enhanced raman scattering substrates[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(10): 13718–13726.
- [25] HE R, CAO S, YU J, et al. Microwave-assisted solvothermal synthesis of Bi₄O₅I₂ hierarchical architectures with high photocatalytic performance[J]. *Catal Today*, 2016, 264: 221–228.
- [26] XIAO S, ZHANG N, TAO Y, et al. Carbon nanotube-threaded mesocrystalline CeO₂ for enhanced photocatalytic NO removal[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2022, 5(3): 3581–3590.
- [27] XIAO S, PAN D, LIANG R, et al. Bimetal MOF derived mesocrystal ZnCo₂O₄ on rGO with high performance in visible-light photocatalytic NO oxidation[J]. *Appl Catal B*, 2018, 236: 304–313.
- [28] LI X, LE Z, CHEN X, et al. Graphene oxide enhanced amine-functionalized titanium metal organic framework for visible-light-driven photocatalytic oxidation of gaseous pollutants[J]. *Appl Catal B*, 2018, 236: 501–508.
- [29] WANG X, ZHAO X, ZHANG D, et al. Microwave irradiation induced UIO-66-NH₂ anchored on graphene with high activity for photocatalytic reduction of CO₂[J]. *Appl Catal B*, 2018, 228: 47–53.
- [30] XIAO S, LIU P, ZHU W, et al. Copper nanowires: A substitute for noble metals to enhance photocatalytic H₂ generation[J]. *Nano Lett*, 2015, 15(8): 4853–4858.
- [31] XIAO S, DAI W, LIU X, et al. Microwave-induced metal dissolution synthesis of core-shell copper nanowires/ZnS for visible light photocatalytic H₂ evolution[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(22): 1900775.
- [32] TIAN Y, LIU X, CAO X, et al. Microwave-assisted synthesis of 1T MoS₂/Cu nanowires with enhanced capacity and stability as anode for LIBs[J]. *Chem Eng J*, 2019, 374: 429–436.
- [33] ZHANG D, LIU P, XIAO S, et al. Microwave-antenna induced in situ synthesis of Cu nanowire threaded ZIF-8 with enhanced catalytic activity in H₂ production[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(14): 7749–7754.
- [34] CHEN X, CAI Y, LIANG R, et al. NH₂-UiO-66(Zr) with fast electron transfer routes for breaking down nitric oxide via photocatalysis[J]. *Appl Catal B*, 2020, 267: 118687.
- [35] ZHU W, LIU P, XIAO S, et al. Microwave-assisted synthesis of Ag-doped MOFs-like organotitanium polymer with high activity in visible-light driven photocatalytic NO oxidation[J]. *Appl Catal B*, 2015, 172–173: 46–51.
- [36] GUO Y, LI J, YUAN Y, et al. A rapid microwave-assisted thermolysis route to highly crystalline carbon nitrides for efficient hydrogen generation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(47): 14693–14697.
- [37] XIAO S, ZHOU C, YE X, et al. Solid-phase microwave reduction of WO₃ by GO for enhanced synergistic photo-fenton catalytic degradation of bisphenol A[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(29): 32604–32614.
- [38] XIAO S, ZHAO X, LIU S, et al. rGO–CuO_x composites reduced by solid-phase microwave thermal shock for high-efficient seawater desalination and purification[J]. *Adv Sust Syst*, 2022, 6(5): 2100500.
- [39] ZHANG H, LEE J S. Hybrid microwave annealing synthesizes highly crystalline nanostructures for (photo) electrocatalytic water splitting[J]. *Acc Chem Res*, 2019, 52(11): 3132–3142.
- [40] ZHANG H, KIM J H, KIM J H, et al. Engineering highly ordered iron titanate nanotube array photoanodes for enhanced solar water splitting activity[J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(35): 1702428.

- [41] ZHANG H, NOH W Y, LI F, et al. Three birds, one-stone strategy for hybrid microwave synthesis of Ta and Sn codoped Fe_2O_3 @ FeTaO_4 Nanorods for photo-electrochemical water oxidation[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(11): 1805737.
- [42] DI T, ZHANG J, CHENG B, et al. Hierarchically nanostructured porous $\text{TiO}_2(\text{B})$ with superior photocatalytic CO_2 reduction activity[J]. *Sci China Chem*, 2018, 61(3): 344–350.
- [43] BAI S, ZHANG N, GAO C, et al. Defect engineering in photocatalytic materials[J]. *Nano Energy*, 2018, 53: 296–336.
- [44] YANG R, PENG S, LAN B, et al. Oxygen defect engineering of $\beta\text{-MnO}_2$ catalysts via phase transformation for selective catalytic reduction of NO [J]. *Small*, 2021, 17(43): 2102408.
- [45] XIE C, YAN D, CHEN W, et al. Insight into the design of defect electrocatalysts: From electronic structure to adsorption energy[J]. *Mater Today*, 2019, 31: 47–68.
- [46] MENG F, ZHANG S, MA L, et al. Construction of hierarchically porous nanoparticles@metal-organic frameworks composites by inherent defects for the enhancement of catalytic efficiency[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(49): 1803263.
- [47] WANG C, ZHANG Z, YANG G, et al. Creation of controllable high-density defects in silver nanowires for enhanced catalytic property[J]. *Nano Lett*, 2016, 16(9): 5669–5674.
- [48] ZHOU W, FU H. Defect-mediated electron-hole separation in semiconductor photocatalysis[J]. *Inorg Chem Front*, 2018, 5(6): 1240–1254.
- [49] ZHU C, ZHAO S, FAN Z, et al. Confinement of CoP nanoparticles in nitrogen-doped yolk-shell porous carbon polyhedron for ultrafast catalytic oxidation[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(49): 2003947.
- [50] WANG W, ZHU Q, DAI Q, et al. Fe doped CeO_2 nanosheets for catalytic oxidation of 1,2-dichloroethane: Effect of preparation method[J]. *Chem Eng J*, 2017, 307: 1037–1046.
- [51] LI J, WU D, IOCOZZIA J, et al. Achieving efficient incorporation of π -electrons into graphitic carbon nitride for markedly improved hydrogen generation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 1985–1989.
- [52] ZHANG H, KIM Y K, JEONG H Y, et al. A few atomic FeNbO_4 overlayers on hematite nanorods: Microwave-induced high temperature phase for efficient photoelectrochemical water splitting[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(2): 1289–1297.
- [53] XIAO S, GUAN Y, SHANG H, et al. An S-scheme $\text{NH}_2\text{-UiO-66/SiC}$ photocatalyst via microwave synthesis with improved CO_2 reduction activity[J]. *J CO₂ Util*, 2022, 55: 101806.