

光催化材料的熔盐法制备研究进展

李玉玲, 蒋志强, 余浩生, 张红英, 王潇伊, 李覃*

(中南民族大学 a. 催化转化与能源材料化学教育部重点实验室; b. 湖北省催化材料科学重点实验室, 武汉 430074)

摘要 在当前全球能源危机与环境污染问题日益加剧的背景下, 光催化技术因其绿色、可再生的特点, 有望成为解决能源与环境问题的重要手段。目前, 制备光催化材料的常用方法包括传统固相法和湿化学方法, 但这些方法往往难以同时兼顾高质量与高产量, 这限制了其在光催化技术的广泛应用。相比之下, 熔盐法因其操作简单、经济效益高和易于大规模生产等优点, 正受到研究者的广泛关注。为此, 首先分析了传统合成方法的局限性; 接着, 基于熔盐的分类与特性, 探讨了单盐与混合盐的类型选择依据, 以及它们的熔点、潮解性、安全性等特性; 然后, 从形貌调控、结晶度提升和元素掺杂三个维度, 系统阐述了熔盐法优化光催化材料性能的内在机制, 并进一步综述了该方法在金属氧化物、金属硫化物、碳氮化合物和钙钛矿等多种光催化材料合成中的实际应用; 最后, 针对当前熔盐法在成本和环境友好方面面临的挑战, 提出未来应致力于开发更具环保性和经济性的熔盐体系, 以推动该方法在光催化材料合成领域的可持续发展。

关键词 熔盐法; 光催化材料; 二氧化钛; 硫化镉; 钙钛矿

中图分类号 O625.67; O643.3 文献标志码 A 文章编号 1672-4321(2026)03-0289-17

doi: 10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20250842

Progress of the synthesis of photocatalytic materials by molten salt methods

LI Yuling, JIANG Zhiqiang, YU Haosheng, ZHANG Hongying, WANG Xiaoyi, LI Qin*

(South-Central Minzu University, a. Key Laboratory of Catalysis and Energy Materials Chemistry of Ministry of Education; b. Hubei Key Laboratory of Catalysis and Materials Science, Wuhan 430074, China)

Abstract Against the backdrop of escalating global energy crisis and environmental pollution, photocatalytic technology, owing to its green and renewable characteristics, holds promise as a crucial means to address energy and environmental challenges. Currently, common methods for preparing photocatalytic materials include traditional solid-state methods and wet chemical approaches; however, these methods often struggle to simultaneously achieve both high quality and high yield, thereby limiting the widespread application of photocatalytic technology. In contrast, molten salt method has garnered significant research interest due to its distinct advantages, including simple operation, high economic efficiency, and ease of large-scale production. The inherent limitations of traditional synthesis methods were first analyzed. Subsequently, based on the classification and characteristics of molten salts, the selection criteria for single salts and mixed salts, as well as their melting points, deliquescence, and safety, were discussed. Then, the intrinsic mechanisms through which molten salt methods optimize the performance of photocatalytic materials were systematically elaborated from three dimensions: morphology regulation, crystallinity enhancement, and elemental doping. Furthermore, the practical applications of molten salt method in preparing diverse photocatalytic materials, including metal oxides, metal sulfides, carbon nitrides, and perovskites, were reviewed. Finally, addressing the current challenges molten salt methods face regarding cost and environmental friendliness, it was proposed that future efforts should be focused on developing more environmentally benign and economical molten salt systems to promote the sustainable development of this method in the field of photocatalytic material synthesis.

Keywords molten salt method; photocatalyst materials; TiO_2 ; CdS; perovskite

收稿日期 2025-07-01

* 通信作者 李覃(1987-), 女, 副教授, 博士, 研究方向: 纳米材料光催化, E-mail: liqin0518@mail.scuec.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(21972171); 中南民族大学大学生创新创业训练计划项目(S202510524045)

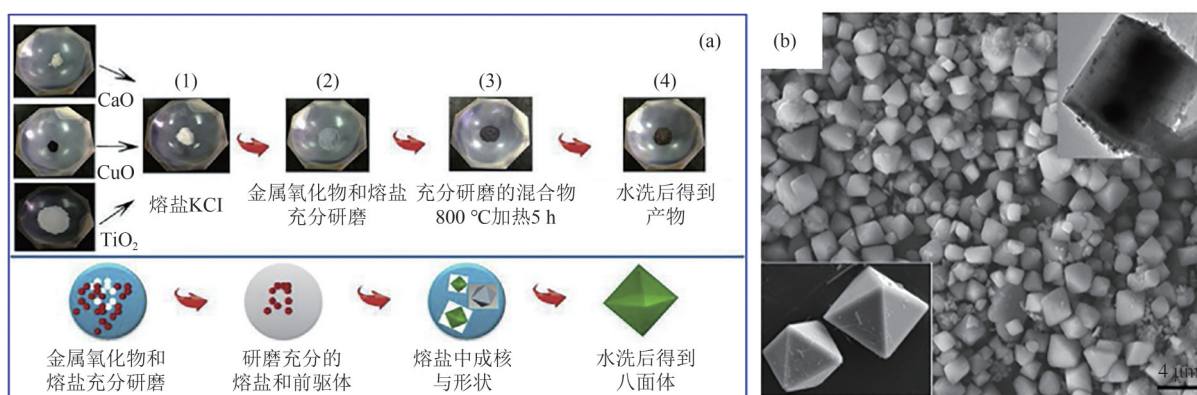
光催化是一种清洁且可再生的技术,为解决全球能源危机和环境污染问题提供了新的思路.自1972年FUJISHIMA和HONDA^[1]首次发现TiO₂电极可以光解水制氢(H₂)以来,光催化技术便受到了研究者的广泛关注.光催化反应利用可再生无污染太阳能作为能源,以半导体纳米材料为催化剂,通过简单操作即可实现太阳能向化学能的转化.这一过程主要包括三个步骤:(1)催化剂吸收光,产生光生电子-空穴对;(2)光生电子-空穴对发生分离和迁移;(3)催化剂表面发生氧化还原反应.

在光催化技术中,光催化材料的制备方法对其最终的光催化性能起着至关重要的作用.这是因为,在制备过程中,通过精确调控温度、前驱体、气氛等合成条件,可以直接决定材料的形貌、结晶度、比表面积、缺陷浓度等关键性质.而这些性质又会进一步影响光催化材料的光生载流子分离效率、电荷迁移能力及光催化活性.不同制备方法的合成条件各异,导致所得材料在形貌、结晶度等性质上存在显著差异.传统的制备方法主要包括固相法^[2-3]和湿化学方法^[4-5].固相法所制备出来的光催化材料具有结晶度高、纯度高、产量大等优点,但通常存在尺寸较大、比表面积有限、活性位点不足等问题,从而导致其催化活性不高.相比之下,化学沉淀法^[6]、溶胶-凝胶法^[7]、水热法^[8]等湿化学方法提供的液态环境更有利于反应物间的相互作用.其中,溶胶-凝胶法和化学沉淀法操作简单,且适用于大规模生产,但前者结晶度较差,后者产物纯度较低;水热法通常能够合成出性能较高的光催化剂,但存在合成产率低、反应需要在高压条件下进行等缺点.迄今为止,很少有方法能够同

时兼顾光催化剂的高结晶度、高催化活性和高产率,因此,开发一种新的合成方法十分必要.

近年来,有研究者开发了熔盐法(Molten Salt Methods,简称MSM)这一新技术用于合成光催化材料.该方法结合了传统固相法和湿化学方法的优点,能够同时实现对光催化材料结晶度、催化活性和产率的调控.熔盐法最初并非为光催化材料设计,而是用于陶瓷及功能材料的高温合成,其主要目的在于降低能耗并提升结晶度.2008年,XIE等^[9]首次公开报道了利用LiNO₃合成Bi₂MoO₆纳米片,并将其应用于光催化降解罗丹明B.进入2010年以后,熔盐法的应用逐渐拓展至更多种类的材料体系,不再局限于氧化物^[10-12],还广泛应用于合成钙钛矿^[13-14]、金属硫化物^[15-16]及碳氮化物^[17-18]等光催化半导体材料.光催化熔盐体系的发展也经历了从早期单一熔盐向二元混合盐、三元混合盐的演进,涵盖了超过15种具体熔盐组合.

具体来说,MSM是一种以一种或多种低熔点盐类作为反应介质的合成方法.将盐与反应物按照一定比例均匀混合,加热使盐熔融并与反应物发生作用,冷却至室温后,用去离子水清洗以去除盐分.在实际应用中,熔盐法与助熔剂法(Flux Method)常易混淆,两者的核心区别在于:熔盐法使用熔融盐作为反应熔剂,而助熔剂法则仅将盐作为添加剂加入反应混合物中.因此,助熔剂法所需的盐用量比例远低于熔盐法^[19].以熔盐法制备CaCu₃Ti₄O₁₂为例,其制备过程如图1所示:采用KCl作为熔盐,CaO、CuO和TiO₂三种金属氧化物作为反应物,充分研磨混合均匀后,在800℃下加热5h,充分水洗除去盐分,最终获得八面体CaCu₃Ti₄O₁₂材料.



(a) 熔盐法合成八面体CaCu₃Ti₄O₁₂光催化材料工艺示意图;(b)八面体CaCu₃Ti₄O₁₂的SEM图^[14]

图1 熔盐法制备光催化材料

Fig. 1 Synthesis of photocatalytic materials by the molten salt method

事实上,MSM在光催化材料合成中展现出显著的工艺优势.通过精确控制反应条件,如温度、反应

时间、熔盐比例等,MSM能够有效调节晶体的生长速率和方向,从而对产物的形貌和尺寸实现高度可

控^[20-21]. 这种灵活性使得 MSM 在制备纳米级、片状或其他特定结构的光催化材料方面具有独特优势. 此外,熔融盐不仅可以作为反应介质,还能作为掺杂元素的来源;通过控制熔盐成分,可以实现对光催化材料的掺杂和成分调控. 熔盐环境下的高温液态介质能够有效稳定掺杂元素与基体材料的结合,促进掺杂均匀性,从而提升材料的光催化活性和稳定性^[22]. 熔盐法已成功应用于氧化物、硫化物、碳氮化合物和钙钛矿等多种光催化材料的制备,其产物通常展现出比传统方法合成的产物更高的光催化活性和稳定性. 本文采用检索系统 WOS(Web of Science),以“molten salt”(熔盐)和“photocataly*”(光催化*)为关键词,共检索了 2008—2025 年近 17 年间的文献(图 2). 结果表明,通过熔盐法制备光催化材料的研究呈现上升趋势,这说明该制备方法正在被研究者广泛应用于光催化领域.

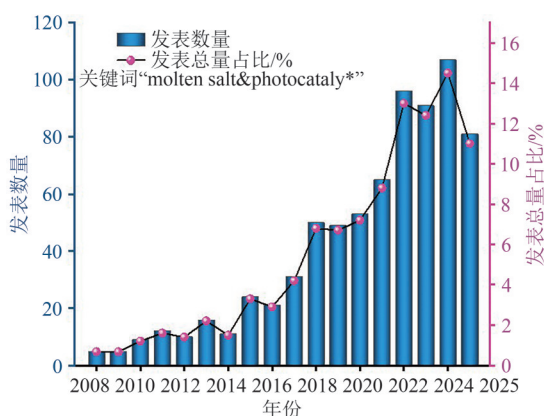


图2 2008—2025年熔盐法制备光催化材料论文发表趋势图

Fig. 2 Trends in the publication of papers on photocatalytic materials prepared by the molten salt method from 2008 to 2025

现有关于熔盐法和光催化的综述虽然探讨了熔盐特性与作用机制,但缺乏对不同熔盐体系如何影响光催化剂结构和性能的系统性研究. 因此,本文将从熔盐的分类和特性出发,探讨单盐和混合盐的类型及其在熔点、潮解性和安全性方面的特性. 在此基础上,将进一步深入分析熔盐法在氧化物、硫化物、碳氮化合物和钙钛矿等光催化材料合成中的应用,展示该方法在形貌调控、结晶度提高、元素掺杂方面的广阔潜力. 未来的研究应侧重于开发新型熔盐体系,并深入理解其应用原理,以推动光催化材料的创新和光催化技术的进一步发展. 图3为熔盐法在光催化材料合成中的应用概述图.

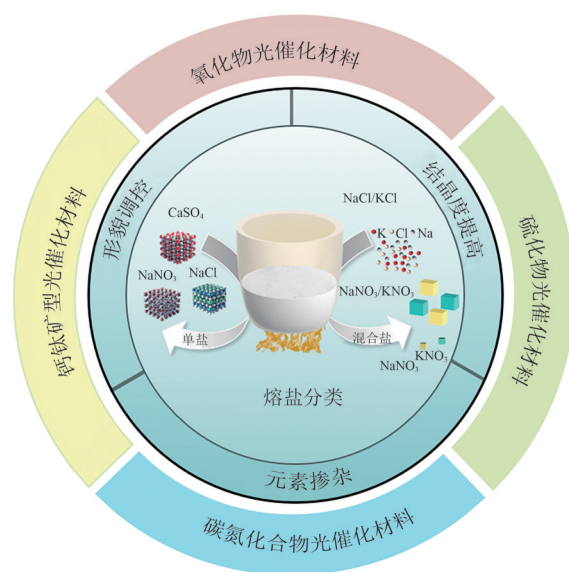


图3 熔盐法在光催化材料合成中的应用概述图

Fig. 3 Schematic diagram of the application of molten salt methods in the synthesis of photocatalyst materials

1 熔盐的分类

熔盐是指在一定温度下熔化的盐类化合物. 它们通常具有良好的热稳定性,可以在较广的温度范围内保持液态^[21]. 熔盐具有优良的导热性、导电性和化学稳定性. 按照组分,熔盐可以分为单盐(其种类包括碱金属氯化物、碳酸盐、硝酸盐和硫酸盐等)和混合盐(包括二元盐及三元盐).

1.1 单盐

单盐是由一种酸根离子和金属离子组成的盐. 常见的单盐包括碱金属氯化物(如 NaCl、KCl、LiCl、ZnCl₂)、碳酸盐(Na₂CO₃、K₂CO₃)、硝酸盐(LiNO₃、NaNO₃)以及硫酸盐(Na₂SO₄、K₂SO₄)等. 单盐因其化学性质简单且稳定性高,在光催化材料的制备中得到了广泛应用. 通常来讲,熔盐可以起到两种作用:(1)形貌调控剂,(2)掺杂剂. 一方面,利用 KCl 作为熔盐介质,可以合成具有特定形貌的纳米颗粒、纳米板等. 例如,清华大学王亚军团队用 KCl 熔盐一步合成了超薄(1 nm)聚庚噻吩酰亚胺(PHI)纳米片光催化剂^[23],东北师范大学刘宪春、邢艳和长春理工大学王聪团队^[24]通过 KCl 熔盐合成了层状的 CaBi₂Ta₂O₉ 纳米板. 这是因为 KCl 能够影响晶体的成核速率,诱导纳米板形貌的形成. 另一方面,在高温反应过程中,单盐还可以参与化学反应,为光催化剂引入特定的掺杂元素. 例如,江南大学董玉明和清华大学朱永法团队通过 NaCl 辅助煅烧三氨基-s-庚噻吩(Melem)制备了 Na⁺ 掺杂的高结晶氮化碳聚合物光催化

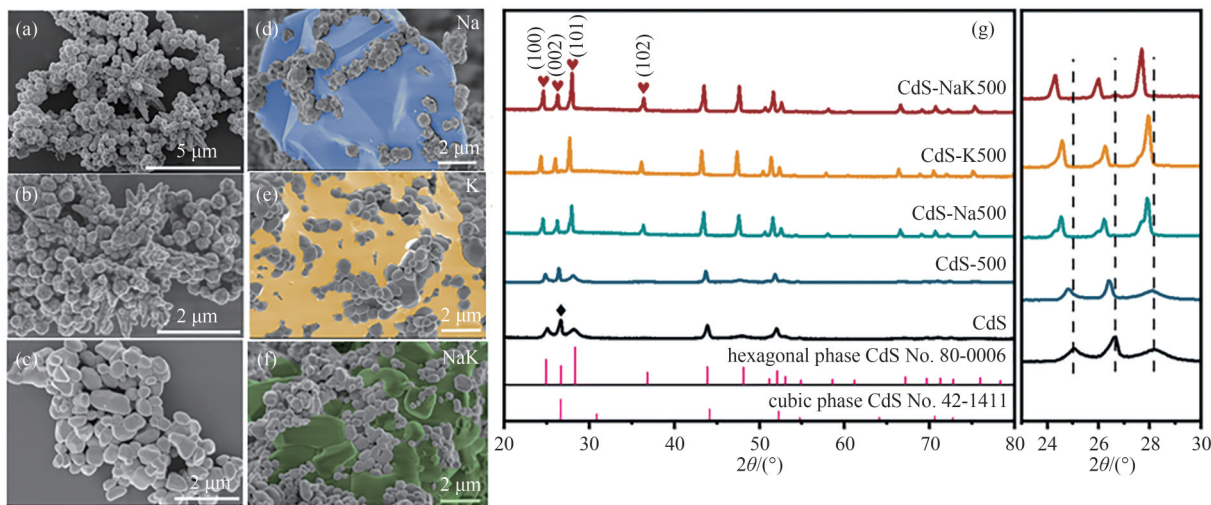
剂^[25]. 这是因为 Na^+ 凭借其较小的离子半径和熔盐环境提供的高动能, 能够嵌入氮化碳.

总的来说, 单盐体系具有操作简单的优势, 非常适用于对材料纯度要求较高或需要精确控制制备条件的场景.

1.2 混合盐类

混合盐是指由两种或多种单一盐类按一定比例混合而成的熔盐, 具有低熔点、高离子迁移率等特点. 在光催化领域常见的二元混合盐有 NaCl-KCl 、 LiCl-KCl 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 、 $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3$ 等; 三元混合盐则有 LiCl-KCl-NaCl 、 NaCl-KCl-KBr 等. 当两种或多种盐在特定比例和温度下, 其熔融液相恒温冷却时同步结晶出多种固相盐的过程为共晶反应. 共晶反应通过混合熵最大化、限制固相分离, 显著降低混合盐的熔点, 为光催化材料的低温合成提供了理想条件^[26]. 例如, NaCl-KCl 、 $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3$ 体系的熔点低于单盐, 可用于低温制备氧化物和钨酸盐等材料. 如扬州大学张永才团队^[27]采用 NaCl-KCl 熔盐与 SrCl_2 和 TiO_2 混合, 在 700°C 下煅烧, 成功制备出 SrTiO_3 纳米晶, 相比传统固相法(需超过 1200°C 的高温条件)显著降低了合成温度; 再者, 安徽工业大学冉松林团队^[28]以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体, 采用

$\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3$ (摩尔比为 27:33) 作为熔融盐, 在 $250\sim 350^\circ\text{C}$ 合成 Bi_2WO_6 粉末, 相比传统固相法所需的 550°C 反应温度, 该方法显著降低了温度要求. 此外, 混合盐中的不同离子能够分别参与反应, 协同优化材料的结构和性能. 例如, 在 LiCl-KCl 体系中, Li^+ 可实现掺杂功能, 而 K^+ 作为辅助介质, 可提高反应的均匀性^[29]. 当需要多种离子协同作用以调控晶体生长时, 混合盐更具优势, 例如本课题组通过 NaCl-KCl 熔盐调控 CdS 晶相由立方相向六方相转变. SEM 分析表明, 纯 CdS 与未加熔盐 500°C 煅烧制备的 CdS-500 均为立方相(球状)与六方相(棱柱状)的混相[图 4(a)、(b)], 而在加入 NaCl 、 KCl 、 NaCl-KCl 熔盐(质量比 1:1) 500°C 退火后, CdS 纳米颗粒熔融并重结晶为纯六方相[图 4(c)-(f)]. XRD 结果进一步证实, 无熔盐条件下, 500°C 煅烧不足以显著提高 CdS 的结晶度或引起其从立方相到六方相的相变. 相比之下, 加入熔盐后 500°C 煅烧则显著改变了这一状况: CdS-Na500 、 CdS-K500 和 CdS-NaK500 样品均完全转化为六方相, 且结晶度显著提升(CdS-NaK500 效果最佳). 特别是, 仅归属于六方相的 (102) 峰开始明显出现, 如图 4(g) 所示^[30]. 总之, 混合盐体系具有较高的灵活性, 适用于更复杂的反应环境或多组分材料的制备.



(a) CdS 、(b) CdS-500 和 (c) CdS-NaK500 的 FESEM 图; 在 (d) NaCl 、(e) KCl 和 (f) NaCl-KCl 混合盐中退火的 CdS 的 FESEM 图, 其中彩色标记部分为未清洗的熔融盐; (g) 制备样品的 XRD 图谱及 $23.1^\circ\sim 30.1^\circ$ 范围内的局部放大图

图 4 NaCl-KCl 熔盐调控合成六方相与立方相 CdS 晶体^[30]

Fig. 4 Regulation of hexagonal and cubic phases of CdS crystals by NaCl-KCl molten salts^[30]

在选择单盐或混合盐用于光催化材料制备时, 可以从以下方面进行考虑: 第一是简单性与可控性; 如果目标是研究某一单一因素的作用, 或需要高纯度的产物, 单盐是更优的选择; 而对于需要多种离子协同作用或材料性能优化的情况, 混合盐则

更为合适. 第二是温度需求: 单盐适用于高温合成或热处理条件, 因其具有稳定的物理化学性质; 而对于低温反应或热敏性材料的制备, 混合盐可以通过共晶反应有效降低反应温度, 因此更适用于此类条件.

2 熔盐的常见特性

2.1 熔点

熔盐的熔点是一个多变的物理性质,它受到盐种、纯度等多种因素的影响,因此,在实际应用中需要根据具体需求选择合适的熔盐种类(表1和表2则分别汇总了常见单盐与混合盐的熔点数据)。一般来说,熔盐的熔点范围广泛,例如,氯化铝(AlCl_3)的熔点仅为 $194\text{ }^\circ\text{C}$,而氟化钙(CaF_2)的熔点则高达 $1424\text{ }^\circ\text{C}$ 。目前,大多数常见的熔盐在 $300\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 之间就会融化。碱金属氯化物熔盐种类繁多,可以按要求制成不同熔点的混合盐,使用温度范围较广,可覆盖 $90\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度需求。碳酸盐相对其他熔盐的熔点较高,但多数碳酸盐在高温环境中使用时容易分解。单一组分的硝酸盐熔点在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,使用温度范围较小,在温度达 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时,硝酸盐极易分解为其他物质。硫酸盐的熔点可达 $800\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$,这是因为它们的分子式中含有较多的正、负离子或共价键,这些离子或共价键之间的电荷相差也较大,使得它们之间的电荷相互作用力较大,从而使其熔点升高。为了获得熔点低的共晶盐,研究者通常调整其类型和比例,例如, LiCl-KCl (摩尔比59:41)熔点为 $353\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ (摩尔比为25:27:48)的熔点为 $487\text{ }^\circ\text{C}$, NaCl-KCl-LiCl (摩尔比为2:11:87)熔点为 $356.9\text{ }^\circ\text{C}$,以上二元和三元盐的熔点都低于其相应单一组分盐的熔点。在筛选具有合适熔点及摩尔比的共晶盐混合物时,热力学数据库(如蒙特利尔理工学院开发的FactSage FT盐数据库及其软件)提供了重要依据。FU等^[31]的研究详细阐述了 NaCl-KCl 、 NaOH-KOH 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 共晶体系的热力学相图(图5)。

表1 常见单盐熔点^[32-33]

盐种	化学式	熔点/ $^\circ\text{C}$	盐种	化学式	熔点/ $^\circ\text{C}$
氟化盐	LiF	842	碳酸盐	Li_2CO_3	723
	NaF	995		Na_2CO_3	851
	KF	846		K_2CO_3	891
氯化盐	LiCl	605	CaCO_3	1339	
	NaCl	801	硝酸盐	LiNO_3	264
	KCl	790		NaNO_3	307
	AlCl_3	194		KNO_3	334
	CaCl_2	772	硫酸盐	Li_2SO_4	845
	ZnCl_2	283		Na_2SO_4	884
	MgCl_2	714		K_2SO_4	1067

表2 常见混合盐熔点^[32-33]

Tab. 2 Melting points of commonly used multi-component salts^[32-33]

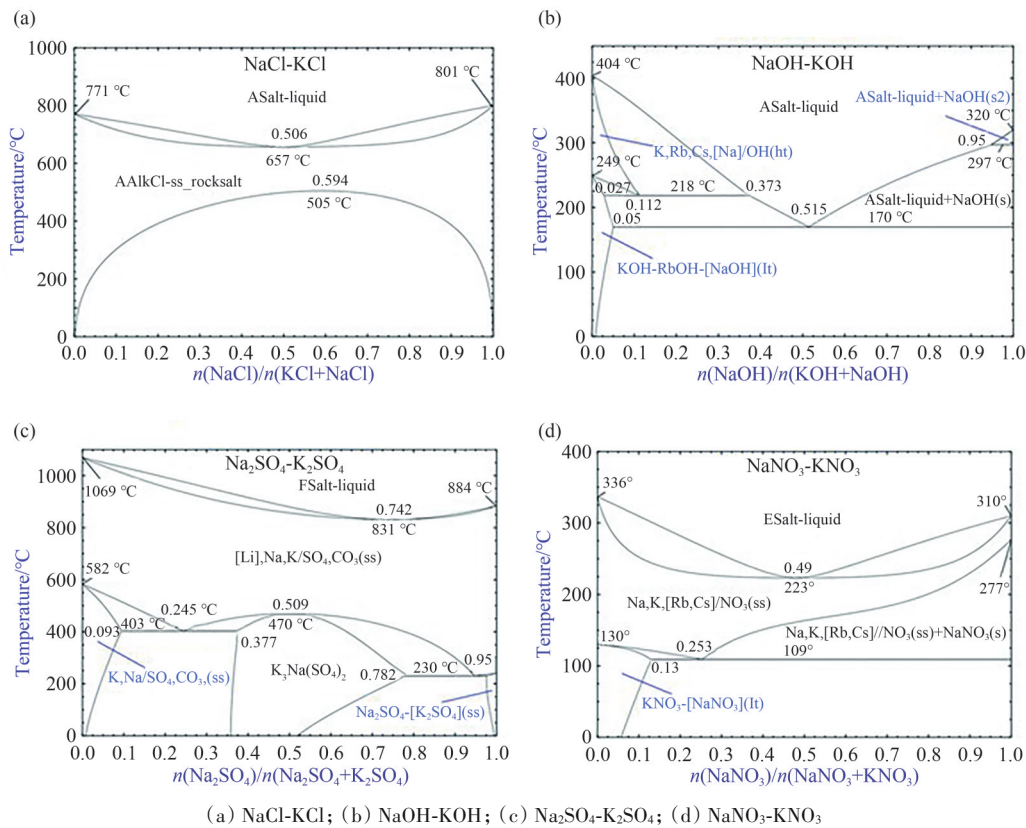
混合盐	化学式	组成(摩尔比)	熔点/ $^\circ\text{C}$
氯化盐	LiCl-KCl	59:41	353
	NaCl-KCl	50:50	650
	$\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$	50:50	154
	KCl-ZnCl_2	48:52	228
	NaCl-ZnCl_2	32:68	260
	LiCl-ZnCl_2	22:78	275
	$\text{MgCl}_2\text{-KCl}$	30:70	423
	$\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$	52:48	504
	LiCl-KCl-AlCl_3	16:20:64	90
	$\text{NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2$	42:45:13	400
碳酸盐	NaCl-KCl-MgCl_2	30:20:50	420
	$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$	49:51	223
硝酸盐	$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$	44:31:25	399
	$\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$	42.4:57.6	125
	$\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$	72:28	535
硫酸盐	$\text{CsNO}_3\text{-NaNO}_3$	47.9:52.1	180
	$\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$	63.5:36.5	594
	$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$	74:26	831

2.2 潮解性

熔盐的潮解性是第二个需要关注的重要特性。潮解性指的是熔盐能够缓慢吸收空气中的水分或吸附水蒸气,直至晶体溶解为饱和溶液的现象。常见易潮解的熔盐包括 LiCl 、 ZnCl_2 、 MgCl_2 、 AlCl_3 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 等,因此在选择熔盐时,需要充分考虑其潮解特性,以确保材料的稳定性和可操作性。为防止熔盐潮解,通常可采取以下措施:(1)密封保存:将熔盐存放在密封容器中,以防止空气中的水分进入。(2)控制环境湿度:通过调节环境湿度或者使用干燥剂,降低潮解风险。(3)选择合适的环境温度:不同熔盐的熔点和稳定性随温度变化,因此需要选择适宜的温度范围进行存储。(4)特别处理:对于一些极易潮解的熔盐,如 LiCl 、 AlCl_3 以及 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 等,可采用低温储存、真空封装等特殊方式,以增强其稳定性。此外,研磨易潮解的熔盐时,应在手套箱里进行。

2.3 安全性

某些熔盐可能存在一些安全问题,其安全性是第三个需要关注的重要特性。例如,金属氟化物可能会引起皮肤、眼睛的刺激,并对人体组织造成损害。因此,在使用氟化物基熔融盐时,必须在高效、负压设计的通风橱或手套箱内进行,并且穿戴好防护服、防护眼镜。酸式盐和碱式盐本身具有一定的腐蚀性,如 NaHCO_3 ,它们可能与水或环境中的其他物质发生反应,产生腐蚀效果。硝酸盐和硫酸盐高



(a) NaCl-KCl; (b) NaOH-KOH; (c) Na₂SO₄-K₂SO₄; (d) NaNO₃-KNO₃

图 5 常用熔盐体系的热力学相图(数据来源于 FTsalt-FACT 盐数据库)^[31]

Fig. 5 Thermodynamic phase diagram of commonly used molten salt systems (data from FTsalt-FACT salt databases)^[31]

温下分解可能会产生 NO_x 和 SO_x 的有毒烟雾, 如果被吸入, 会损害人体健康. 因此, 相关实验最好在通风良好的通风柜中进行, 进行实验的人员还应佩戴口罩、手套、护目镜等防护装备^[34].

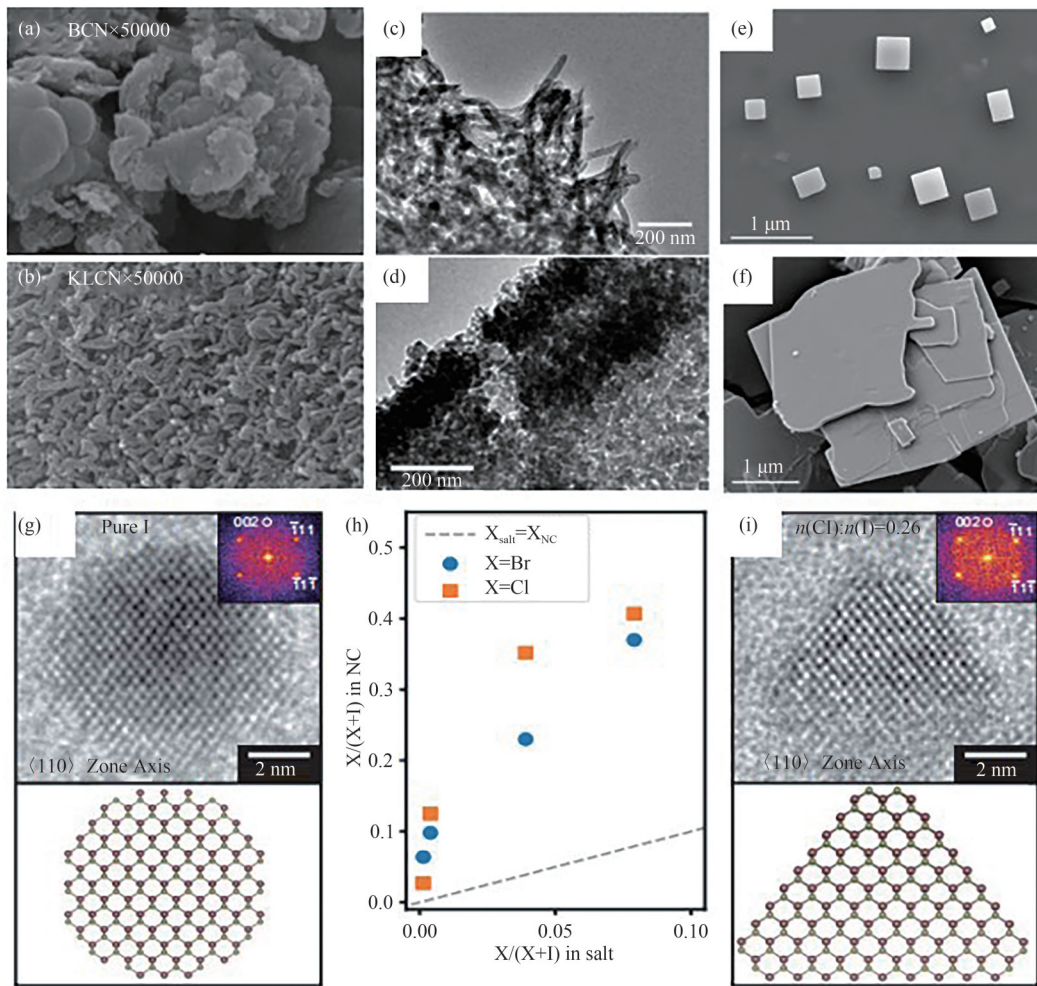
3 熔盐的作用机制

3.1 形貌调控

MSM 通过精确控制反应条件和熔盐配比, 能够有效调控光催化剂的晶体形貌. 随着反应温度升高到至熔点, 一些特定熔盐会逐渐电离成阳离子和阴离子, 并吸附在光催化剂表面. 这些离子直接影响光催化剂晶体的生长速率、生长方向和降低比表面积, 从而制备出具有特定形状的光催化剂, 如纳米棒、纳米板等. 例如, XU 等^[29]采用 KCl-LiCl(质量比 11:9) 在 550 °C 煅烧 4 h 条件下, 合成了短棒状的石墨相氮化碳 KLCN(其中 K 表示 KCl, L 表示 LiCl). KLCN 和未熔盐处理的石墨相氮化碳 BCN 的微观形态有明显差异, 如图 6(a)、(b) 所示, BCN 是一种由许多块状材料相互堆叠组成的层状结构, 而 KLCN 则展示出大小非常均匀的棒状结构. 研究结果表明, KCl-LiCl 熔盐的处理显著改变了 BCN 的微观形

貌, 从而提高了其光生载流子的分离效率和光生电子还原能力. 同样, CAO 等^[35]用三聚氰胺和三硫氰尿酸分别通过热缩法制备得到 BCN 和 DCN 氮化碳(其中 B 表示 Bulk, 体相; D 表示前驱体是三硫氰尿酸, 与体相氮化碳 BCN 以示区别), 随后 BCN 和 DCN 分别在熔盐(LiCl-KCl) 的辅助煅烧下得到了交联的纳米棒结构 BCN-m 和纳米颗粒 DCN-m[图 6(c)、(d)]. 相比于二维结构的 BCN 和 DCN, 二维交联网格结构的 BCN-m 和 DCN-m 更有利于自由电荷的生成与传输, 从而显著提升其光催化产氢性能.

此外, LIAO 等^[36]采用含有 Na⁺/K⁺ 的卤素盐合成了一系列不同形态的 SrBi₂Ta₂O₉(SBTO₃) 催化剂, 揭示了 Na⁺ 盐和 K⁺ 盐对 SBTO₃ 晶体形态的影响. 在不添加熔盐的情况下, SBTO₃-1 粒子可以通过平面到平面的连接聚集在一起, 降低表面能, 导致生成不规则的 SBTO₃ 相. 当添加的是 K 基熔盐, 如 KCl 和 KBr, 可以获得纳米立方体状的 SBTO₃; 而当添加 Na 基熔盐, 如 NaCl、NaBr、0.5 NaCl-0.5 KCl 和 0.5 NaBr-0.5 KBr, 其形貌会明显由纳米立方体转变为纳米板[图 6(e)、(f)], 这是因为 Na⁺ 的扩散速率比 K⁺ 离子的扩散速率快, 因此 Na⁺ 离子盐合成的样品尺寸更大. 类似地, TALAPIN 团队^[37]通过调节熔盐的成分, 可



(a)、(b) BCN 和 KLCN 的 SEM 图^[29]; (c)、(d) BCN-m 和 DCN-m 的 TEM 图^[35]; (e)、(f) SBTO-3 和 SBTO-5 的 SEM 图^[36]; (g)、(i) 熔盐调控合成球形和三角形 GaAs^[37]

图 6 熔盐法调控形貌

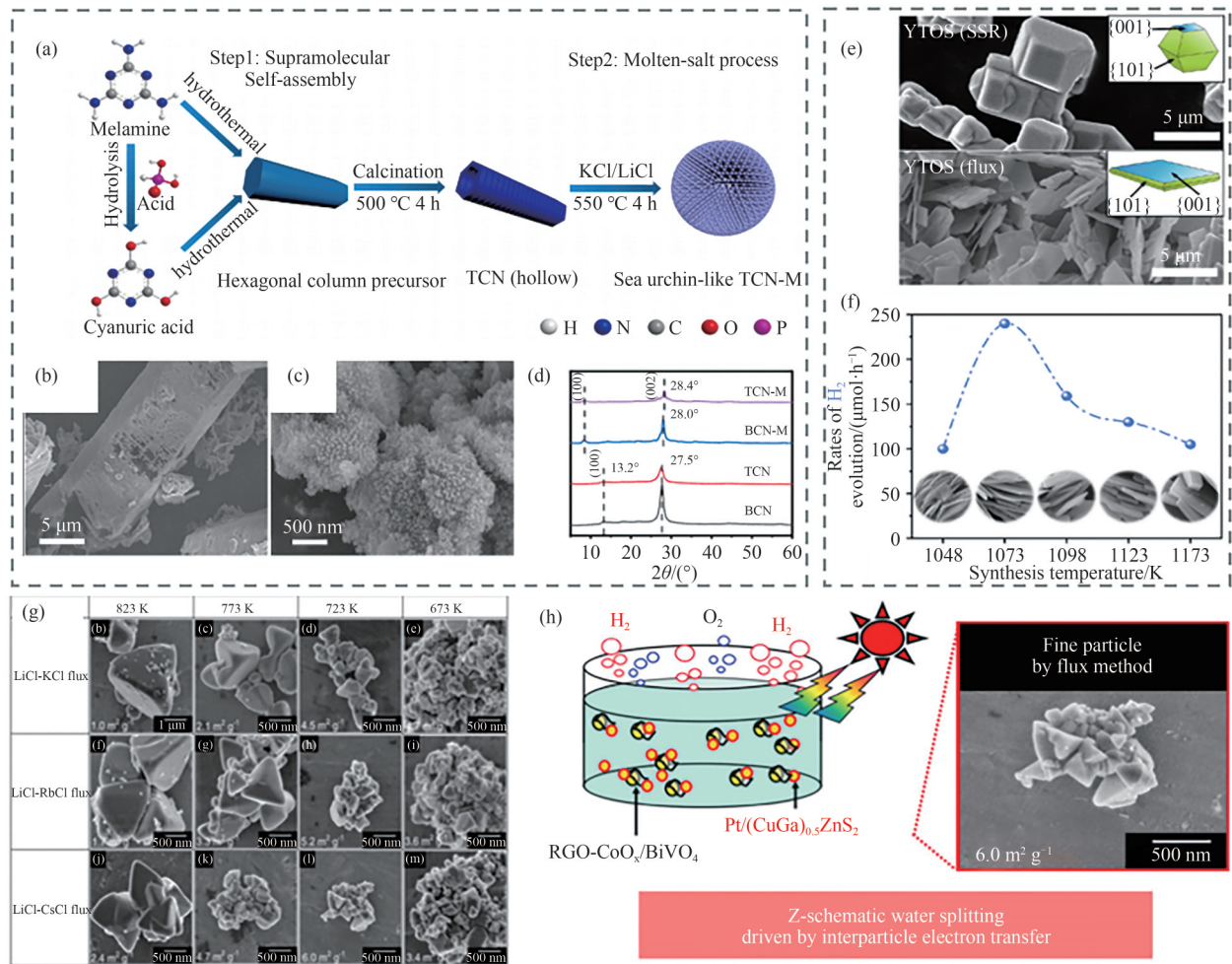
Fig. 6 Morphology regulation by molten salt methods

以有效控制 GaAs 纳米晶体的形态. 使用 CsI/NaI/KI 熔盐时,合成的 GaAs 纳米晶体通常呈近似球形;然而,加入 Cl 或 Br 离子后,纳米晶体逐渐呈现出三角形结构[图 6(g)-(i)]. 这一现象表明,Cl 和 Br 离子能够改变在熔融碱金属卤化物盐中 GaAs 的界面能,使其更容易与纳米晶体表面结合,从而影响其形貌.

3.2 结晶度提高

MSM 可通过提供液态反应环境,提高离子扩散速率,优化晶体生长条件,从而提升光催化材料的结晶度.较高的结晶度有助于提高电子空穴对的分离效率,从而提升光催化活性.比如,SONG 等^[38]分别利用管状氮化碳(TCN)和体相氮化碳(BCN)作为原料,与熔盐 LiCl-KCl 煅烧,制备出 TCN-M 和 BCN-M 样品[图 7(a)]. 与 BCN-M 样品相比,TCN-M 不仅保留了高结晶的优势,还表现出较小的海胆样结构[图 7(b)、(c)]. 此外,XRD 结果表明,TCN-M 的

(002)衍射峰相较于 BCN-M 发生了更明显的高角度偏移[图 7(d)],说明 TCN-M 具有更小的层间距,有利于层间的电荷载流子运输.因此,TCN-M 的高结晶度和较小的层间距协同作用,有利于增强其光催化产氢活性.ZHANG 等^[39]通过 MgCl₂熔盐辅助固相法(Solid State Route,简称 SSR)合成了高结晶的 Y₂Ti₂O₅S₂(YTOS)纳米片,扫描电镜 SEM 图像显示[图 7(e)],YTOS 为十面体结构,YTOS-flux 则呈现出规则的板状晶体形貌.随着煅烧温度从 1048 K 升到 1173 K, YTOS 的光催化产氢速率图呈现倒 U 型[图 7(f)],说明温度的升高提高了 YTOS 产物的结晶度,对其活性产生了积极的影响;而颗粒尺寸的进一步增加则对其产生了不利的影响,导致产氢速率下降.类似地,YOSHIN 等^[40]通过改变 LiCl-CsCl 的合成温度来控制 (CuGa)_{0.5}ZnS₂ 金属硫化物的粒径.(CuGa)_{0.5}ZnS₂ 催化剂的粒径大小和结晶度取决于熔



(a) 小型海胆胆结构 TCN-M 的合成示意图^[38]; (b)、(c) TCN 和 TCN-M 的 SEM 图^[38]; (d) BCN; TCN; BCN-M 和 TCN-M 的 XRD 图^[38]; (e) 分别使用 SSR 法和熔盐法在 1173 K 下煅烧 10 h 所制备得到的 YTOs 的 SEM 图^[39]; (f) 熔盐法合成的 YTOs 的 H₂ 生产速率与煅烧温度关系图^[39]; (g) 熔盐 LiCl-KCl/ LiCl-RbCl/ LiCl-CsCl 在 673~823 K 温度下分别合成 (CuGa)_{0.5}ZnS₂ 的 SEM 图^[40]; (h) Pt/(CuGa)_{0.5}ZnS₂@RGO-(CoOx/BiVO₄) Z 型异质结光催化产氢示意图^[40]

图 7 熔盐法提高结晶度

Fig. 7 Crystallinity improvement by molten salt methods

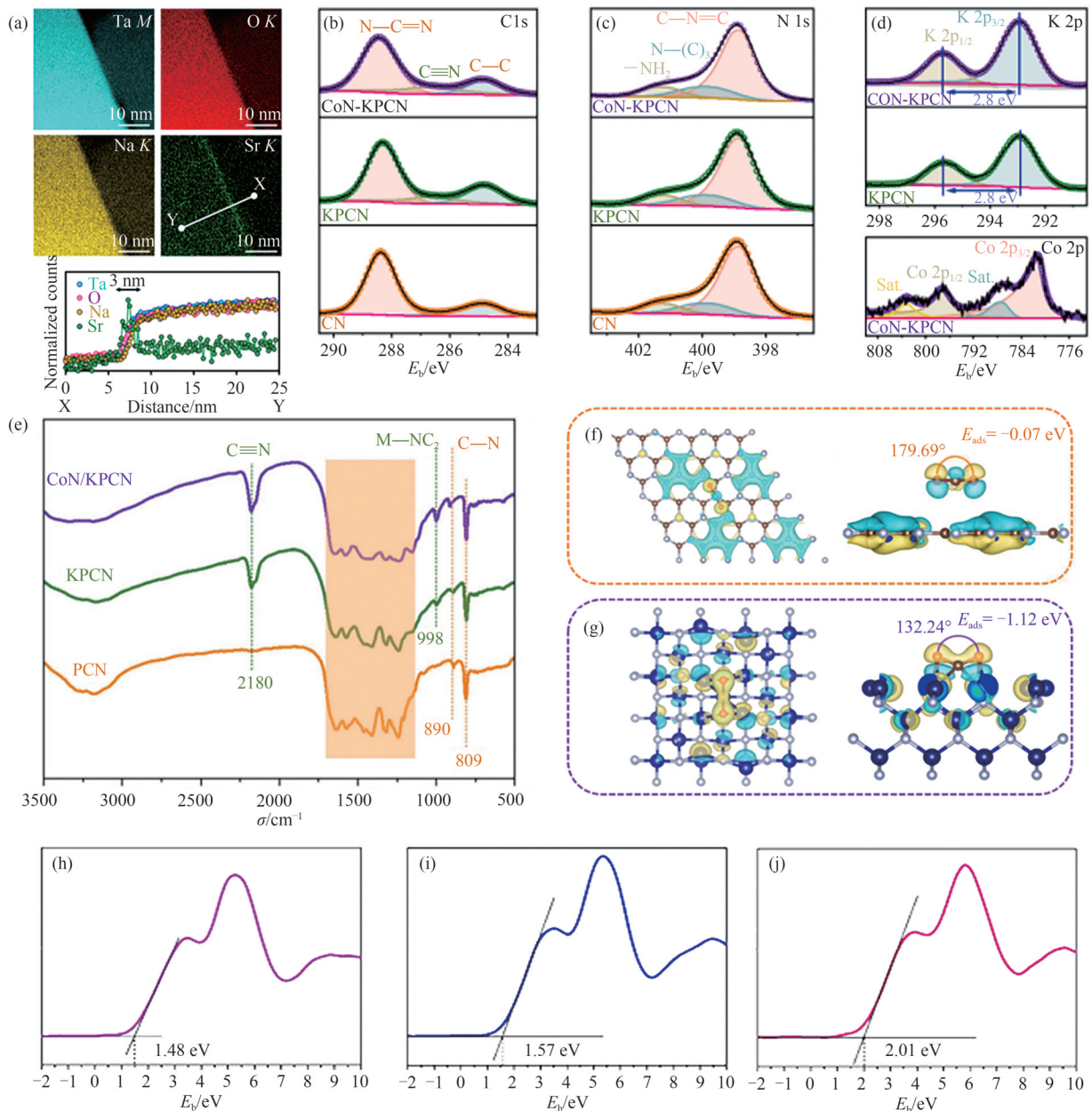
盐法中的制备温度. 由扫描电镜图[图 7(g)]可以看出, 在低温(673 K)下制备得到粒径小的颗粒, 随着制备温度的升高, (CuGa)_{0.5}ZnS₂ 样品粒径增大. 后续该团队用小粒径的 (CuGa)_{0.5}ZnS₂ 载 Pt 并与 RGO-(CoO_x/BiVO₄) 构建了 Z 型异质结用于光催化全解水. 由于小粒径的 Pt/(CuGa)_{0.5}ZnS₂ 与 RGO-(CoO_x/BiVO₄) 颗粒间的碰撞频率增加, 加速了粒子间的电子转移, 从而增强了 Z 型异质结水分解反应活性[图 7(h)].

3.3 元素掺杂

MSM 也是一种有效的掺杂手段, 通过向熔盐体系中引入不同的掺杂剂, 可以实现对催化剂的掺杂调控. 与其他传统方法相比, MSM 能够在更高的温度下进行, 这有助于促进掺杂元素与基体材料之间的化学反应, 从而增强它们之间的结合力. 此外, 高温环境还可以加速反应速率, 缩短处理时间. 并且,

熔融盐提供的液体环境还能 为掺杂元素提供更好的分散性和流动性, 有助于实现元素在基体中的均匀分布. 例如, AN 等^[41]在 NaCl 熔盐中制备了 Sr 掺杂的 NaTaO₃, NaCl 主要提供了一个液体环境, 使 Sr 在基体中均匀分布. 其元素分布图[图 8(a)]表明, NaTaO₃ 在熔盐中浸泡 1 h 产生了 3 nm 厚的 Sr 积累层.

此外, MSM 中的熔盐离子原位掺杂可以改变光催化剂的能带结构和表面性质等, 从而影响其光吸收能力和光催化性能. 例如, QIU 等^[42]通过一步微波熔盐 (KBr) 加热方法快速合成了高效的 CoN/KPCN 复合光催化剂, 在制备过程中, 钾离子 (K⁺) 被定向掺杂到聚合物氮化碳 (PCN) 层间中, 得到 KPCN, 而 CoN 纳米颗粒选择性地沉积在 KPCN 上. CoN/KPCN 催化剂具有优异的光催化还原 CO₂ 性能, 在可见光照射下可产生 45.71 μmol·g⁻¹·h⁻¹ 的 CH₄, CH₄ 选择性



(a) Ta, O, Na 和 Sr 的元素分析图及沿 X-Y 线的 X 射线计数剖面图^[41]; 样品 CN, KPCN 和 CoN/KPCN 的 (b) C 1s, (c) N 1s, (d) K 2p XPS 光谱和 (e) FTIR 光谱^[42]; (f)、(g) 优化后的吸附模型及电荷密度差异对比: (f) PCN (001) 与 (g) CoN (111) 的俯视图(左)和侧视图(右), 黄色/蓝色电子云显示了电荷积累或耗尽情况^[42]; (h)-(j) 样品 g-CN、g-CN-A 和 g-CN-A-PN/PC-T350 的 UPS 图谱^[43]

图 8 熔盐法在光催化材料中引入元素掺杂

Fig. 8 Elemental doping into photocatalyst materials by molten salt methods

为 98.18%。XPS 光谱[图 8(b)-(d)]证实了 K 成功掺杂到 PCN 中。红外光谱图[图 8(e)]和 DFT 计算结果[图 8(f)、(g)]表明, K⁺的引入可以使 CO₂ 光还原产物从 CO 向 CH₄ 转变, 该工作为碳氮催化剂光催化还原 CO₂ 提供了新的见解。类似地, CHEN 等^[43]制备了一种基于 KNO₃/KCl 的熔盐辅助热处理的 g-C₃N₄, 实验证明 K⁺ 被成功引入, 实现了 g-C₃N₄ 的能带调控[图 8(h)-(j)]。该工作采用的 KNO₃/KCl 共晶熔融盐能在温和的条件下液化, 加速反应速率, 为选择熔融盐

的类型提供了一种创新的思路。

综上所述, MSM 在形貌粒径调控和离子掺杂方面具有显著优势, 能够提供良好的液体环境, 提高催化剂的结晶度和掺杂效率, 有望在光催化领域得到更广泛的应用。

4 熔盐法合成的光催化材料

光催化材料作为一类重要的催化剂, 具有广泛

的应用前景. 本文主要分析了熔盐法在氧化物、硫化物、碳氮化合物和钙钛矿光催化材料合成中的应

用. 表 3 罗列了各类光催化材料熔盐用比、合成条件、光催化活性评价及应用.

表 3 各类光催化材料的合成条件及应用

Tab. 3 Synthesis conditions and applications of various photocatalytic materials

材料类型	光催化半导体材料	熔融盐成分	合成条件	光催化活性评价	光催化应用	参考文献
金属 氧化物	TiO ₂	NaCl-Na ₂ HPO ₄ (质量比 4:1)	825 °C/8 h	OER 过电位: Mn-TiO ₂ <Mo-TiO ₂ <Nb-TiO ₂ <TiO ₂	水氧化	[10]
	M-TiO ₂ -C ₃ N ₄	LiCl-NaCl-KCl(质量 比 49.2:15.4:35.4)	850 °C/ Ar/0.5 h	CO ₂ RR: CO 生成速率为 25.07 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ , 分别比 M-C ₃ N ₄ 、M-TiO ₂ 和 A-TiO ₂ -C ₃ N ₄ 高出 10.53 倍、9.25 倍和 4.84 倍	还原 CO ₂	[12]
	TiO ₂ -2	LiBr-CsBr-KBr(质量 比 39.08:42.75:18.17)	350 °C/Ar 手套箱/2 h	光催化降解 RhB 效率: 与原始 TiO ₂ 相比, 优化后的 TiO ₂ -2 的光催化 RhB 分解率和 H ₂ 生成量均增加 10 倍	产 H ₂ 和降解 RhB	[46]
	Ru1/TiO ₂ -Vo	LiCl-KCl (质量比 2.25:2.75)	500 °C/N ₂ /2 h	NRR: 18.9 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ , 比 TiO ₂ -Vo 高 3.2 倍	还原 N ₂	[58]
	Re _{0.92} Mo _{0.08} S ₂ /TiO ₂	KSCN(10 g)	600 °C/4 h	HER: 10.56 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ , 与比传统的 ReS ₂ / TiO ₂ 样品高 2.6 倍	产 H ₂	[59]
	PTI/TiO ₂ -7%(质量比)	LiCl-NaCl-KCl (质量比 32:34:34)	550 °C/4 h	光催化还原 Cr(VI) 速率常数 <i>k</i> : 0.02549 min ⁻¹ , 大约是 PTI 的 10 倍	还原 Cr(VI)	[60]
金属 硫化物	CdS	NaCl-CaCl ₂ (质量比 2.6:7.4)	600 °C/空气 气氛/0、2、10 h	HER: Pt/flux2-CdS 为 9.8 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ , 约为 Pt/hvac600-CdS 的两倍	产 H ₂	[15]
	CdS	LiNO ₃ -KNO ₃ (质量比 42.4:57.6, 总量 6 g)	200 °C/4 h	光催化降解甲基橙效率: 纳米 CdS 达 83.64%, 商业 CdS 粉末达 54.33%	降解甲基橙	[48]
碳氮 化合物	KLCN	LiCl-KCl (质量比 4.5:5.5)	550 °C/N ₂	光催化裂解木质素 C—C 键的百分比: KLCN 为 47.48%, BCN 为 12.72%	裂解 β-1 木质素 C—C 键	[29]
	HOCN	LiCl-KCl (质量比 2.7:3.3)	550 °C/N ₂ /2 h	HER: 18.5 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ , 比 CN 高 45 倍	产 H ₂	[52]
	CN-K	KI (0.4、2.4 和 3.6 g)	550 °C/4 h	ORR: 2e ⁻ -ORR: 7.8 mmol·L ⁻¹ ·h ⁻¹	产 H ₂ O ₂	[61]
	CN-KNa	NaCl-KCl (质量比 20:9)	550 °C/5 h	HER: 50.3 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ , 约为体相 g-C ₃ N ₄ 的 14 倍	产 H ₂	[62]
钙钛 矿型材料	2D-CaBi ₂ Ta ₂ O ₉ -Ov RhCr ₂ O _x (0.1% 摩尔比)/ Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ /CoOOH (0.021% 摩尔比)	KCl(一定量)	900 °C	HER: 3.11 μmol h ⁻¹ , 比 2D-CaBi ₂ Ta ₂ O ₉ 高 7.4 倍	产 H ₂	[24]
	CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	NaF/NaCl/NaBr/LiCl/ KCl(一定量)	900 °C/空气 气氛/5 h	HER: 102 μmol·h ⁻¹ , ORR: 50 μmol·h ⁻¹ 光催化降解四环素表观速率常数 <i>k</i> : 八面体 和纳米棒形状的 CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ 降解速率常数 分别为 1.14×10 ⁻¹ min ⁻¹ 和 8.40×10 ⁻² min ⁻¹ , 远 高于多面体和立方体形状, 它们的速率常 数分别为 5.10×10 ⁻² min ⁻¹ 和 2.80×10 ⁻² min ⁻¹ 光催化降解四环素表观速率常数 <i>k</i> : 缺陷(氧/金 属缺陷) CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ 的 <i>k</i> 值为 9.003×10 ⁻² min ⁻¹ , 大约比无缺陷的 CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ 快 69 倍	全解 H ₂ O	[57]
	CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	KCl(一定量)	680 °C/3 h	800 °C/5 h	降解四环素	[13]
	CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	KCl(一定量)	800 °C/5 h	分解抗生素	[14]	

4.1 氧化物光催化材料

传统的氧化物光催化材料包括 TiO₂、ZnO、Fe₂O₃、WO₃、SnO₂、CuO、Al₂O₃ 等. 在这些材料中, TiO₂ 因其具有良好的化学稳定性、无毒等优点, 被研究者广泛研究^[44]. 但 TiO₂ 光催化剂也存在不足, 如光生载流子复合率高, 光催化效率低等^[45]. 通过改进 TiO₂ 光催化剂的制备方法来提高其光催化性能是一个可行的方法. 有研究者发现, 熔盐法可以提高光催化剂的结晶度, 从而抑制光生电子-空穴对的复合. 基于此, 2013 年, LIU^[10] 等

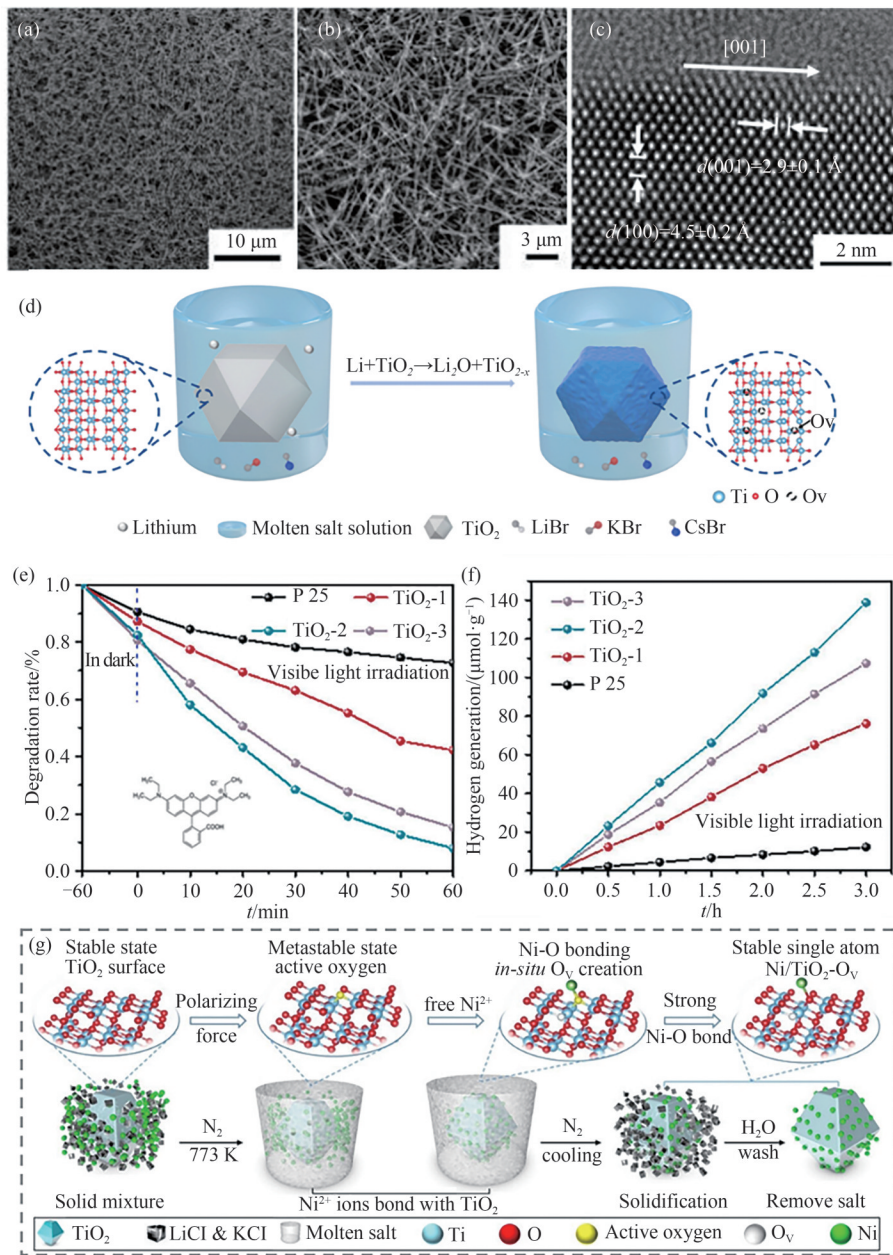
采用 NaCl-Na₂HPO₄ (质量比为 4:1) 与 TiO₂ (P25) 在 825 °C 进行煅烧, 由于 NaCl-Na₂HPO₄ (质量比为 4:1) 在 825 °C 反应温度下处于共晶状态, 这种熔融环境最大限度地提高了反应物的溶解度和扩散速率, 因此成功制备了高质量、高产量的 TiO₂ 纳米线[图 9(a)-(c)].

在熔盐法合成 TiO₂ 的基础上, 有研究者在 TiO₂ 材料表面引入氧空位 (Ovs), 对其理化性质进行调控和性能优化. 例如, ZU 等^[46] 设计了一种新型的低温三元熔融盐-锂还原方法, 通过调节 LiCl 的含量,

将可控的O_vs浓度引入到TiO₂中,合成过程如图9(d)所示.与原始TiO₂相比,经LiCl熔盐处理的TiO₂-2的光催化罗丹明B(RhB)分解率和H₂生成量均增加了10倍[图9(e)、(f)].

此外,熔盐法提供的液体环境还能促进助催化剂与TiO₂复合物的构建.例如,XIAO^[47]等研发了一种利用熔融盐制备光催化剂的方法来稳定单个原

子,将单个Ni原子均匀地锚定在TiO₂表面上.具体地,将TiO₂与NiCl₂·6H₂O混合后,加热到773 K.此时在熔融状态下,TiO₂纳米颗粒的表面因熔融盐提供的强大极化力而变成亚稳态,这促使TiO₂表面的氧离子易于与自由移动的Ni²⁺离子结合,形成Ni—O键,从而实现了Ni单原子的稳固锚定[如图9(g)],这有利于电荷转移和析氢反应.



(a)-(c) 金红石TiO₂纳米线的SEM图及单个二氧化钛纳米线的HRTEM图^[10]; (d) 熔盐制备氧缺陷TiO₂流程图^[46]; LiCl熔盐处理前后TiO₂样品的可见光光催化(e)降解罗丹明B和(f)产H₂速率对比图; (g) 熔盐介导在TiO₂上修饰Ni原子的示意图^[47]

图9 熔盐法合成氧化物光催化材料

Fig. 9 Synthesis of oxide photocatalyst materials by the molten salt methods

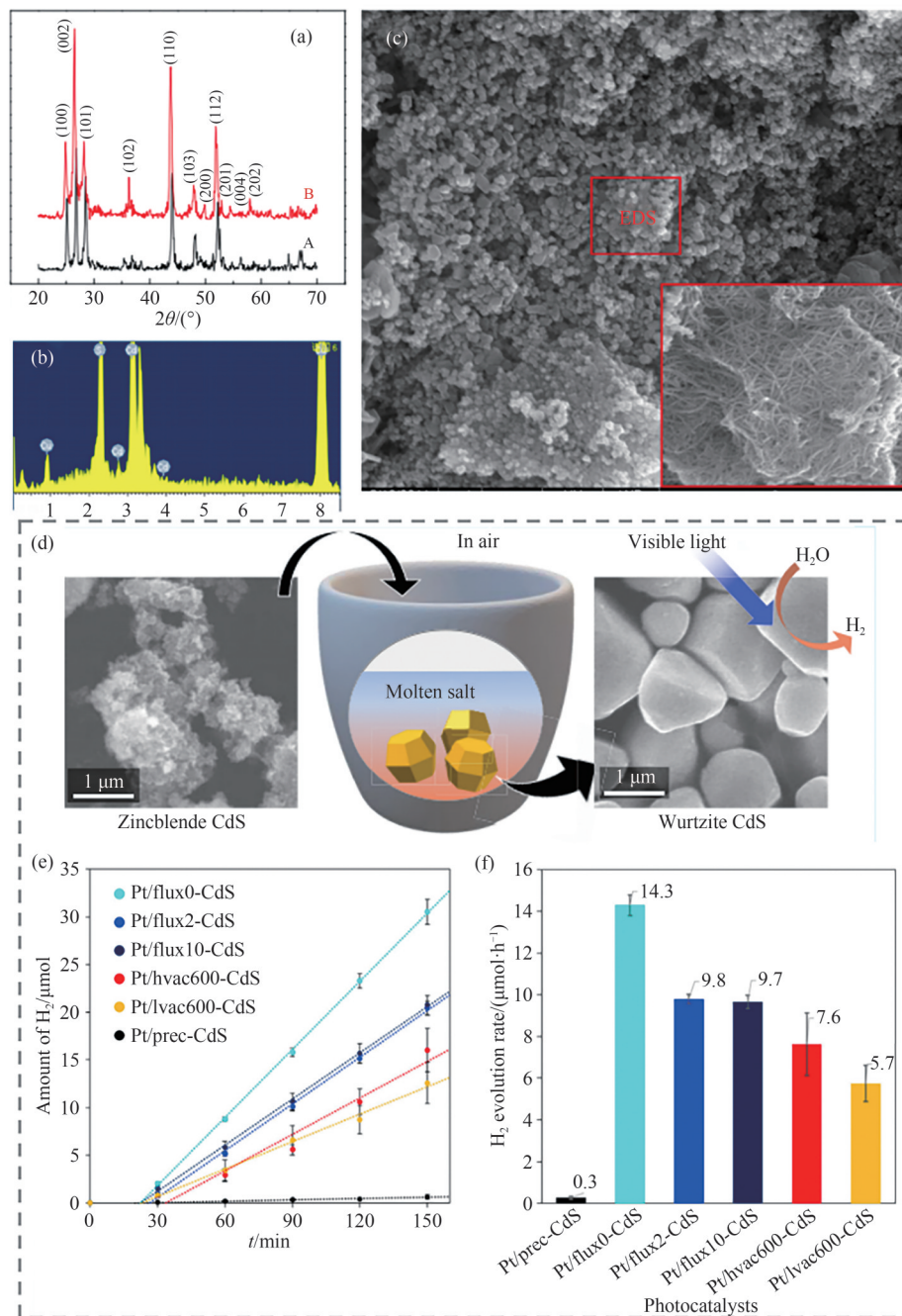
4.2 硫化物光催化材料

CdS作为金属硫化物光催化材料的代表,因其具有窄带隙(2.4 eV)和可见光光响应特性而受

到广泛关注.在过去的几十年里,人们通常采用水热法、化学气相沉积法等制备CdS,但这些方法往往涉及使用有机溶剂,而有机溶剂通常对环境不

友好. 相比之下, 熔盐法则具有易于放大、成本低、环保的优点. 2011 年 XIANG 等^[48]首次报道了将 Cd(NO₃)₂·6H₂O、Na₂S·9H₂O 与共晶盐 LiNO₃-KNO₃ 煅烧合成 CdS. 研究发现, 采用熔盐 LiNO₃-KNO₃ 制备的 CdS 具有纳米尺度且结晶良好, 说明 LiNO₃-KNO₃ 起到了提高 CdS 结晶度的作用[图 10(a)-(c)]. 类似地, NAGAKAWA H 和 TATSUMA T^[15]在 600 °C 空气气氛下, 利用 NaCl-CaCl₂ 煅烧制备了高结晶的

CdS. 这一过程中, 熔盐发挥了双重作用: 首先, 在 600 °C 煅烧条件下, 熔盐环境促进了闪锌矿 CdS 向光催化活性更高的六方相 CdS 的转变; 其次, 熔融的 NaCl-CaCl₂ 不仅提供了液体环境, 有效隔绝氧气从而防止 CdS 氧化, 还显著提升了 CdS 的结晶度, 进而导致更高的光催化产氢活性[图 10(d)-(f)]. 综上, 混合盐能够提供液体环境, 有利于提高 CdS 的结晶度.



(a) 商业 CdS 和 CdS 纳米颗粒的 XRD 图; CdS 纳米颗粒的 (b) EDS 图谱; (c) CdS 纳米粒子和纳米线的 FESEM 图像^[48]; (d) 熔盐合成高结晶 CdS 示意图; 各 CdS 样品在可见光(波长 > 465 nm)照射下 (e) 随时间的变化产 H₂ 曲线及 (f) 产氢速率对比图^[15]

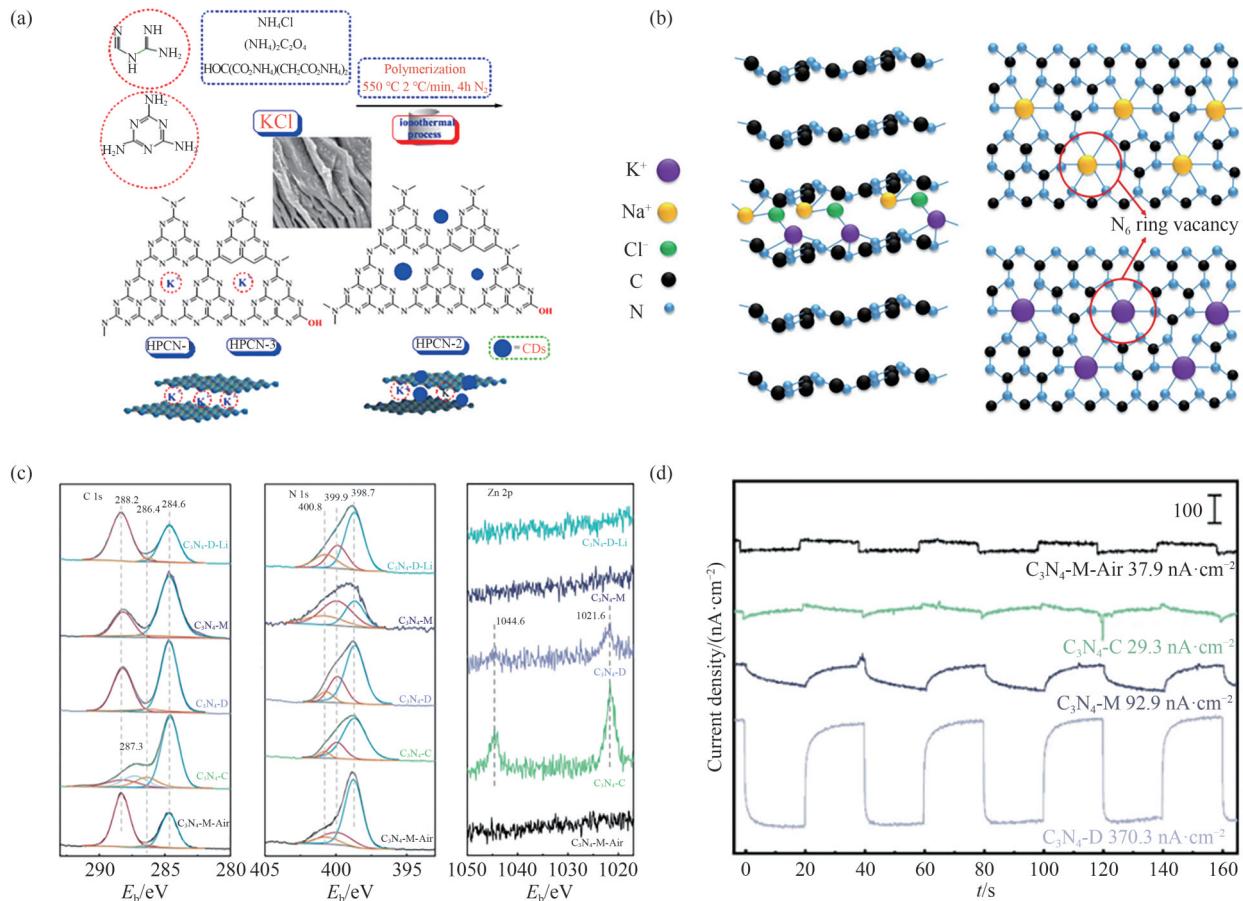
图 10 熔盐法合成硫化物光催化材料

Fig. 10 Synthesis of sulphide photocatalyst materials by the molten salt methods

4.3 碳氮化合物光催化材料

氮化碳(C_3N_4)具有多种同素异形体,如 α 相、 β 相、立方相和石墨相等.石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)因其类似石墨的层状结构和良好的光催化性能而成为研究热点^[49].传统上, $g-C_3N_4$ 材料通常通过高温煅烧多种有机前驱体(如三聚氰胺、二氰胺、氰酰胺、硫脲、尿素等)来制备^[50-51].然而,通过传统方法在高温下煅烧有机前驱体制备的 $g-C_3N_4$ 光催化材料,往往因热力学因素导致出现团聚现象且结晶度不佳,这限制了其光催化性能.因此,提高 $g-C_3N_4$ 光催化材料的结晶度十分必要.熔盐作为一种高效的反应介质,已被广泛应用于 $g-C_3N_4$ 的制备中.相较于氧化物和硫化物光催化材料,采用熔盐法制备 $g-C_3N_4$ 已相对成熟.

不同熔盐体系对 $g-C_3N_4$ 材料的形貌和结晶度产生的作用存在差异.由于单盐组分简单,其合成 $g-C_3N_4$ 的作用机理也相对清晰,因此部分研究者采用单盐来制备 $g-C_3N_4$.例如,LUO^[52]等分别使用二氰胺与氯化铵、二氰胺与草酸铵、三聚氰胺与柠檬酸铵作为前驱体,与熔盐KCl在 N_2 气氛下 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧,合成了K掺杂的三羟基 $g-C_3N_4$ (HPCN1-3),其合成过程如图11(a)所示.由于有机胺在煅烧过程中会生成水,因此在产物中引入了羟基.KCl在此合成过程主要有两个作用:(1)提高 $g-C_3N_4$ 的结晶度;(2) K^+ 可以插入 $g-C_3N_4$ 纳米片的层隙,并作为电子桥,加速光生电子从体相到表面的传输. K^+ 和羟基的协同效应提高了HPCN-1-3对光催化海水产 H_2O_2 的活性.



(a) 三羟基功能化的 K^+ 掺杂 $g-C_3N_4$ 的合成路线^[52]; (b) DCN1中 K^+ 、 Na^+ 和六个N原子的配位模拟图^[53]; (c) 样品 C_3N_4-C 、 C_3N_4-D 、 C_3N_4-M 和 $C_3N_4-M-Air$ 和 C_3N_4-D-Li 的C 1s、N 1s和Zn 2p XPS光谱^[54]; (d) 样品 C_3N_4-C 、 C_3N_4-D 、 C_3N_4-M 和 $C_3N_4-M-Air$ 的光电流图^[54]

图 11 熔盐法合成碳化氮光催化材料

Fig. 11 Synthesis of carbon nitride photocatalyst materials by the molten salt methods

相比单盐,多组分混合盐因其较低的熔点,能够为聚合反应和结构调节提供一个理想的液体环境,有利于制备高结晶度的 $g-C_3N_4$ 材料.对于其他类型的盐类,多组分氯化盐如 $LiCl-KCl$ 、 $NaCl-KCl$ 、 $FeCl_3-KCl$ 和 $NaCl-KCl-LiCl$ 等,因其毒性较低且环境友好

性而被广泛用于 $g-C_3N_4$ 的制备.比如,YIN^[53]等采用三聚氰胺与 $NaCl-KCl$ 熔盐在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下通过一步煅烧合成了DCM1;同时,他们以三聚氰胺为前驱体在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下制备氮化碳(CN-550),再将其与 $NaCl-KCl$ 共晶盐结合,通过两步法合成了DCM2.实验结果证

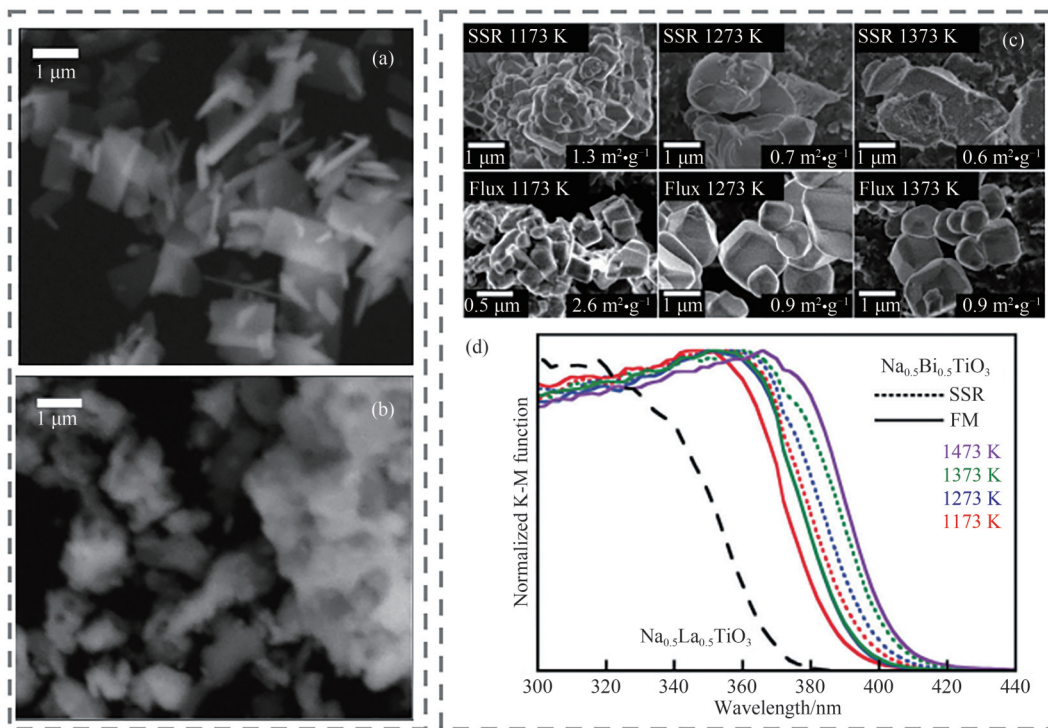
实了 K^+ 和 Na^+ 成功掺入 $g-C_3N_4$ [图 11(b)]. 同样地, CaO [54] 等用低共晶盐 $KCl-ZnCl_2$ (熔点 $T_m=230\text{ }^\circ\text{C}$) 合成了 Zn 掺杂的 $g-C_3N_4$. 在缩聚过程中, 前驱体更好地分散在熔盐中, 并且引入了适量的 Zn 掺杂, 抑制了电子-空穴复合, 使得光激发载流子具有更长的寿命 [图 11(c)、(d)]. 基于上述例子, 使用多种混合组分盐作为熔融盐有助于制备高结晶性的 $g-C_3N_4$ 材料, 并实现元素掺杂. 不过, 该过程中存在复杂的结晶机制问题, 需要在未来进行进一步探究. 研究者可结合具体的反应条件和前驱体特性选择适合的熔盐.

4.4 钙钛矿型光催化材料

钙钛矿型光催化材料是一种具有 ABO_3 化学式的复合氧化物. 其中, A 位通常为半径较大的碱金属、碱土金属或稀土金属离子, 位于由 12 个氧原子组成的十四面体中央; B 位则是半径较小的过渡金属离子, 位于 6 个氧离子组成的八面体中央. 这类材料因其具有宽光谱吸收和合适的能带结构, 被广泛研究和应用于光催化领域. 常见的层状钙钛矿材料

有 $M_2Nb_2O_7$ ($M=Ca, Sr$)、 $R_2Ti_2O_7$ ($R=Y, La-Yb$)、 $La_4CaTi_5O_{17}$ 和 $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ 等 [55].

合成钙钛矿型光催化材料常用的方法有水热合成法、金属-有机前驱体的高温分解法和固相法, 但 these 方法通常耗时较长且工序繁琐. 相比之下, 熔盐法具有快速、简单的优点, 因此被研究者广泛应用于钙钛矿材料的制备. 例如, ARNEY D 等 [56] 采用熔盐 $Na_2SO_4-K_2SO_4$ 与前驱体 (摩尔比分别为 1:1, 2:1, 5:1 和 10:1) 在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 1~10 h, 制备了血小板颗粒状的 $La_2Ti_2O_7$ 光催化剂; 而采用固相法合成的 $La_2Ti_2O_7$ 则没有规则的形貌 [图 12(a)、(b)]. WATANABE K [57] 等通过在空气中于 $1173\sim 1373\text{ K}$ 温度下煅烧 5 h, 利用熔盐 $NaCl$ 制备了高结晶 $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$, 通过 SEM 表征 [图 12(c)] 可见, 与固相法合成的样品相比, 其结晶度和多面性更高. 其 DRS 图 [图 12(d)] 显示, 在不同的煅烧温度下, 与未加熔盐的样品相比, 添加熔盐的样品吸收带发生蓝移, 表明熔盐能影响其能带结构.



分别通过 (a) 熔盐法和 (b) 固相法制备 $La_2Ti_2O_7$ 的 SEM 比较图 [56]; (c) 在不同温度下熔盐法合成 $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ 的 SEM 图及其比表面积 [57];

(d) 在不同温度下由熔盐法和固相法合成样品 $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ 的 DRS 图 [57]

图 12 熔盐法合成钙钛矿型光催化材料示意图

Fig. 12 Synthesis of perovskite type photocatalyst materials by the molten salt methods

5 结论与展望

在当前全球能源危机加剧和环境污染日益严

重的背景下, 开发可持续的能源转换与环境治理技术至关重要. 光催化技术作为一种清洁、可再生的能源转化途径, 展现出巨大的应用潜力, 备受关注.

然而,传统光催化材料的合成方法往往存在结晶度低、形貌难以调控、载流子复合率高等问题,限制了其实际应用.针对这一挑战,熔盐法因其独特的高温液相环境、良好的离子导电性和溶解能力,在光催化材料的合成与性能优化方面展现出巨大潜力.本文综述了MSM在光催化材料合成中的应用,特别是对不同熔盐种类的探讨,旨在为熔盐的选择提供思路;同时,讨论了熔盐在光催化材料中的作用机制——熔盐不仅可以作为反应介质,提高结晶度、调控形貌,还能作为掺杂元素的来源,从而提高光催化剂的性能.

然而,目前熔盐法在光催化材料合成中的实际应用仍面临一些亟待解决的问题.首先,在合成过程中通常需要使用大量熔盐作为反应介质,反应后需通过充分的洗涤步骤去除残留熔盐,以获得纯净的催化材料.该处理过程不仅增加了实验操作的复杂性和反应时间,还显著提高了水资源和溶剂的消耗,导致生产成本上升和资源浪费问题.此外,一些常用熔盐(如 AlCl_3 、 LiCl 、 MgCl_2 等)具有较强的腐蚀性,易损害反应仪器;同时,它们还可能具有一定毒性,若未妥善处理,可能对人体健康和生态环境造成潜在危害.因此,在光催化材料制备中,熔盐的选择不仅要考虑其物化性能,还必须兼顾安全性与环境友好性.针对上述问题,未来的研究应重点关注以下几个方向:

(1)选择廉价且资源丰富的熔盐原料,在保证反应效果的同时降低生产成本.例如 NaCl 、 KCl 、 NaNO_3 等,这些盐不仅资源储量丰富,而且毒性较低、处理相对简便.在保证光催化性能和反应效率的前提下,通过熔盐体系的优化设计,有望实现材料制备与经济性的平衡,提升熔盐法在产业化应用中的可行性.

(2)设计低毒性、低环境负荷的熔盐体系,例如开发可生物降解或可回收的绿色熔盐,以减少潜在的生态风险,提高生态可持续性.无害、可回收的盐类有望成为下一代绿色熔盐体系的核心材料.

(3)优化熔盐的回收和循环利用工艺,减少化学废料的排放,提高资源利用效率.当前研究可聚焦于盐-水分离、蒸发结晶、膜分离和真空提纯等方法,提升熔盐的再利用效率,减少对新熔盐原料的依赖.

参 考 文 献

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [2] JIANG Y, LI F, LI X, et al. Study on the charge carrier transport property generated by photo/piezo synergy field over barium strontium titanate [J]. *Nano Energy*, 2023, 114: 108600.
- [3] QIN Y, FANG F, XIE Z, et al. La, Al-codoped SrTiO_3 as a photocatalyst in overall water splitting: Significant surface engineering effects on defect engineering[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(18): 11429-11439.
- [4] LIU F, SHI R, WANG Z, et al. Direct Z-scheme hetero-phase junction of black/red phosphorus for photocatalytic water splitting [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(34): 11791-11795.
- [5] FENG H, WANG W, ZHANG M, et al. 2D titanium carbide-based nanocomposites for photocatalytic bacteriostatic applications [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 266: 118609.
- [6] WU W, ZHANG N, WANG Y. Construction of Au/ ZnWO_4 /CdS ternary photocatalysts with oxygen vacancy modification for efficient photocatalytic hydrogen production[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(32): 2316604.
- [7] HIRAMATSU W, SHIRAIISHI Y, ICHIKAWA S, et al. Surface oxygen vacancies on copper-doped titanium dioxide for photocatalytic nitrate-to-ammonia reduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(2): 1968-1979.
- [8] MA Y, AIHEMAITI X, QI K, et al. Construction of oxygen-vacancies-rich S-scheme BaTiO_3 /red phosphorous heterojunction for enhanced photocatalytic activity [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 156: 217-229.
- [9] XIE L, MA J, XU G. Preparation of a novel Bi_2MoO_6 flake-like nanophotocatalyst by molten salt method and evaluation for photocatalytic decomposition of rhodamine B [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 110(2-3): 197-200.
- [10] LIU B, CHEN H M, LIU C, et al. Large-scale synthesis of transition-metal-doped TiO_2 nanowires with controllable overpotential [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(27): 9995-9998.
- [11] HAILILI R, JI H, WANG K, et al. ZnO with controllable oxygen vacancies for photocatalytic nitrogen oxide removal [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(16): 10004-10017.
- [12] WANG J, SHENG R, GU D, et al. Modulation of excitonic confinement of TiO_2 in molten salts for overall CO_2 photoreduction [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2023, 41(10): 1185-1190.
- [13] HAILILI R, WANG Z Q, LI Y, et al. Oxygen vacancies induced visible-light photocatalytic activities of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ with controllable morphologies for antibiotic degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 221:

- 422-432.
- [14] HAILILI R, WANG Z Q, GONG X Q, et al. Octahedral-shaped perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ with dual defects and coexposed $\{(001), (111)\}$ facets for visible-light photocatalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 86-97.
- [15] NAGAKAWA H, TATSUMA T. Highly crystalline wurtzite CdS prepared by a flux method and application to photocatalysis[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(12): 14652-14657.
- [16] LU Z, YUAN C, RUAN W, et al. Large-scale synthesis of visible light responsive ZnS by one-step molten salt method [J]. *Chemical Physics Letters*, 2022, 806: 140039.
- [17] ZHANG G, LI G, LAN Z A, et al. Optimizing optical absorption, exciton dissociation, and charge transfer of a polymeric carbon nitride with ultrahigh solar hydrogen production activity[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(43): 13445-13449.
- [18] ZHENG M, YUAN T, SHI J, et al. Photocatalytic oxygenation and deoxygenation transformations over BCN nanosheets[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(9): 8068-8072.
- [19] XIAO X, WANG H, URBANKOWSKI P, et al. Topochemical synthesis of 2D materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(23): 8744-8765.
- [20] HU Z, XIAO X, JIN H, et al. Rapid mass production of two-dimensional metal oxides and hydroxides *via* the molten salts method[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15630.
- [21] ZHOU X, KOLLURU V S C, XU W, et al. Discovery of chalcogenides structures and compositions using mixed fluxes[J]. *Nature*, 2022, 612(7938): 72-77.
- [22] HUANG J, KANG Y, LIU J, et al. Gradient tungsten-doped $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ferroelectric photocatalysts with additional built-in electric field for efficient overall water splitting [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 7948.
- [23] WANG Y, SHI X, LI W, et al. Introduction of a hydroxyl self-sacrificing surface on ultrathin poly (heptazine imide) nanosheets by KCl grafting: A new strategy to improve the photocatalytic production of H_2O_2 [J]. *ACS Omega*, 2024, 9(39): 41043-41052.
- [24] JIA X, ZHANG R, LIU X, et al. Coupling of surface oxygen vacancy and 2D structure of *Aurivillius*-phase $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ nanoplates for enhanced photocatalytic H_2 production [J]. *Applied Surface Science*, 2024, 642: 158596.
- [25] JIAN L, DONG Y, ZHAO H, et al. Highly crystalline carbon nitrogen polymer with a strong built-in electric fields for ultra-high photocatalytic H_2O_2 production [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 342: 123340.
- [26] DU L, DING J, TIAN H, et al. Thermal properties and thermal stability of the ternary eutectic salt $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ used in high-temperature thermal energy storage process[J]. *Applied Energy*, 2017, 204: 1225-1230.
- [27] LI H L, DU Z N, WANG G L, et al. Low temperature molten salt synthesis of SrTiO_3 submicron crystallites and nanocrystals in the eutectic NaCl-KCl [J]. *Materials Letters*, 2010, 64(3): 431-434.
- [28] DAI B, XUAN M, LV Y, et al. Molten salt synthesis of Bi_2WO_6 powders and its visible-light photocatalytic activity [J]. *Materials Research*, 2019, 22(5): e20190311.
- [29] XU J, LIN W, LONG J, et al. Efficient photocatalytic cleavage of C-C bonds in β -1 lignin models and aromatic vicinal diols by combining alkali metal-treated graphitic carbon nitride and persulfate [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(3): 1343-1352.
- [30] XIANG X, LIU H, LV K, et al. Semi-liquid-state flux assisted synthesis of CdS for boosting photocatalytic hydrogen evolution [J]. *New Journal of Chemistry*, 2024, 48(35): 15633-15644.
- [31] FU J, HOU Y, LIU X, et al. A construction strategy of ferroelectrics by the molten salt method and its application in the energy field[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(26): 8704-8731.
- [32] LUO L, WANG S, WANG H, et al. Molten-salt technology application for the synthesis of photocatalytic materials[J]. *Energy Technology*, 2021, 9(2): 2000945.
- [33] CHEN D, MU S. Molten salt-assisted synthesis of catalysts for energy conversion [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(45): 2408285.
- [34] GUPTA S K, MAO Y. Recent developments on molten salt synthesis of inorganic nanomaterials: A review [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(12): 6508-6533.
- [35] CAO Y, LI Z, ZHANG H, et al. Intrinsic cyano defects promoted exciton dissociation in cross-linked carbon nitride for boosting photocatalytic H_2 and H_2O_2 generation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 59: 43-50.
- [36] LIAO B, LIAO X, XIE H, et al. Built in electric field boosted photocatalytic performance in a ferroelectric layered material $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ with oriented facets: Charge separation and mechanism insights [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 123: 222-233.
- [37] ONDRY J C, ZHOU Z, LIN K, et al. Reductive pathways in molten inorganic salts enable colloidal synthesis of III-V semiconductor nanocrystals [J]. *Science*, 2024, 386(6720): 401-407.
- [38] SONG J, LIU X, ZHANG C, et al. Highly crystalline carbon nitride with small-sized sea urchin-like structure for efficient photocatalytic hydrogen production under visible-light irradiation [J]. *Materials Today Communications*, 2022, 33: 104431.
- [39] ZHANG J, LIU K, ZHANG B, et al. Anisotropic charge migration on perovskite oxysulfide for boosting photocatalytic

- overall water splitting[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(6): 4068-4077.
- [40] YOSHINO S, IWASE A, NG Y H, et al. Z-schematic solar water splitting using fine particles of H₂-evolving (CuGa)_{0.5}ZnS₂ photocatalyst prepared by a flux method with chloride salts[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(6): 5684-5692.
- [41] AN L, KITTA M, IWASE A, et al. Photoexcited electrons driven by doping concentration gradient: Flux-prepared NaTaO₃ photocatalysts doped with strontium cations[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(10): 9334-9341.
- [42] QIU S, SHAO H, HE C, et al. Tuning CO₂ photoreduction: CoN/KPCN catalysts for High CH₄ selectivity through an efficient microwave molten salt heating synthesis[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 344: 123615.
- [43] CHEN X, LIU S, XIE T, et al. Facile preparation of carbon nitride by binary eutectic KNO₃/KCl molten salt and its photocatalytic performance evaluation[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(51): 36107-36116.
- [44] GUO Q, ZHOU C, MA Z, et al. Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: Concepts, mechanisms, and challenges[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(50): 1901997.
- [45] 欧小雨, 沈群, 黎小芳, 等. N掺杂TiO₂纳米纤维光催化氧化NO[J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2021, 40(2): 117-123.
- [46] ZU D, YING Y, XU Z, et al. Molten salt-lithium process induced controllable surface defects in titanium oxide for efficient photocatalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 328: 122494.
- [47] XIAO M, ZHANG L, LUO B, et al. Molten-salt-mediated synthesis of an atomic nickel co-catalyst on TiO₂ for improved photocatalytic H₂ evolution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(18): 7230-7234.
- [48] XIANG D, ZHU Y, CAI C, et al. A new simple synthesis of CdS nano-particles by composite-molten-salt method and their high photocatalytic degradation activity[J]. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2011, 44(3): 733-737.
- [49] 黎小芳, 沈群, 李覃, 等. 光催化材料石墨相氮化碳研究进展[J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2021, 40(5): 441-452.
- [50] ZHAO B, ZHONG W, CHEN F, et al. High-crystalline g-C₃N₄ photocatalysts: Synthesis, structure modulation, and H₂-evolution application[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2023, 52: 127-143.
- [51] 常世鑫, 虞梦雪, 俞迨, 等. 石墨相氮化碳光催化还原CO₂研究进展[J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2023, 42(6): 721-732.
- [52] LUO P P, LI X Z, QU B B, et al. Solar-driven seawater production H₂O₂ catalyzed by hydroxyl functionalized crystalline K-doped g-C₃N₄ under ambient conditions[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2023, 37(11): e7264.
- [53] YIN W, ZHOU G, MENG L, et al. Accelerating interlayer charge transport of alkali metal-intercalated carbon nitride for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2021, 47(12): 5189-5202.
- [54] CAO M, WANG K, TUDELA I, et al. Synthesis of Zn doped g-C₃N₄ in KCl-ZnCl₂ molten salts: The temperature window for promoting the photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 533: 147429.
- [55] HWANG D W, KIM H G, KIM J, et al. Photocatalytic water splitting over highly donor-doped (110) layered perovskites[J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 193(1): 40-48.
- [56] ARNEY D, PORTER B, GREVE B, et al. New molten-salt synthesis and photocatalytic properties of La₂Ti₂O₇ particles[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, 199(2/3): 230-235.
- [57] WATANABE K, IKUBO Y, YAMAGUCHI Y, et al. Highly crystalline Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ of a photocatalyst valence-band-controlled with Bi(III) for solar water splitting[J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(3): 323-326.
- [58] REN G, SHI M, LIU S, et al. Molecular-level insight into photocatalytic reduction of N₂ over Ruthenium single atom modified TiO₂ by electronic Metal-support interaction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140158.
- [59] XU J, ZHONG W, ZHANG X, et al. Triggering the channel-sulfur sites in 1T'-ReS₂ cocatalyst toward splendid photocatalytic hydrogen generation[J]. *Small*, 2023, 19(45): 2303960.
- [60] YAN X, NING G, ZHAO P. Enhanced visible light photocatalytic reduction of Cr(VI) over a novel square nanotube poly(triazine imide)/TiO₂ heterojunction[J]. *Catalysts*, 2019, 9(1): 55.
- [61] ZHONG W, ZHENG D, OU Y, et al. Simultaneously improving inter-plane crystallization and incorporating K atoms in g-C₃N₄ photocatalyst for highly-efficient H₂O₂ photosynthesis[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2024, 40(11): 2406005.
- [62] LEE T G, KANG H J, KIM J H, et al. Eutectic iodide-based salt as a melem-to-PTI conversion stopping agent for all-in-one graphitic carbon nitride[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 294: 120222.