

S 型异质结光催化材料研究进展

江梓聪¹, 张留洋², 余家国²

(1. 武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070;
2. 中国地质大学(武汉), 材料与化学学院太阳燃料实验室, 武汉 430074)

摘 要: 光催化反应可将太阳能转化为可储存的化学能源, 被认为是缓解能源危机和解决环境问题的有效途径之一。然而, 由于光生载流子低的转移和分离效率, 实际的光化学转换效率提升受到了限制。新兴的 S 型异质结光催化剂由于其在空间上实现了光生载流子的有效转移分离并展现出强的氧化还原能力, 在太阳燃料制备和环境治理领域受到了广泛关注和研究。本文综述了 S 型异质结光催化剂的发展历程和设计原理、光生载流子转移机制以及在能源和环境等领域的应用。最后, 提出了 S 型异质结光催化剂的发展前景和面临的挑战。

关键词: 光催化反应; 太阳能; 异质结; 设计原则; 电荷转移

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0073-09

网络出版时间: 2022-12-05



Research Progress on S-Scheme Heterojunction Photocatalyst

JIANG Zicong¹, ZHANG Liuyang², YU Jiaguo²

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Laboratory of Solar Fuel, Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geoscience, Wuhan 430074, China)

Abstract: Photocatalytic reactions can convert solar energy into storable chemical energy, thus providing a feasible strategy for solving energy crisis and environmental problems. However, the photochemical conversion efficiency is restricted due to the low transfer and separation efficiency of photogenerated carriers. The emerging S-scheme heterojunction photocatalysts have attracted recent attention in the fields of solar fuel conversion and environmental purification for the spatially efficient separation of photogenerated carriers and strong redox ability. This review represented recent development on the design principles, charge transfer mechanism and applications of S-scheme heterojunction photocatalysts. In addition, their prospects and challenges were also discussed.

Keywords: photocatalytic reactions; solar energy; scheme heterojunction; design principles; charge transfer

随着能源危机和环境问题的日益突出, 大力开发可再生清洁能源以降低对化石能源的过度依赖受到广泛重视。太阳能具有取之不尽、用之不竭、绿色清洁等优点, 在缓解能源危机和解决环境问题方面发挥了极其重要的作用。然而, 由于受到昼夜、季节、天气、纬度、海拔等自然条件的影响, 到达地面的太阳辐照既分布不均匀又极不稳定, 限制了

太阳能的大规模应用。因此, 如何不受自然因素限制的充分利用太阳能, 使之成为能与常规能源相竞争的替代能源, 成为了解决问题的关键。而将太阳能转换成易于储存的化学能(例如氢能)是一种极具前景的方法。1972 年, Fujishima 和 Honda^[1]提出使用半导体 TiO₂ 薄膜光阳极进行光电化学(PEC)水分解制氢, 揭示了利用太阳能直接分解水制氢的可能

收稿日期: 2022-07-19。 修订日期: 2022-08-05。

基金项目: 国家自然科学基金(22278383, 51932007)。

第一作者: 江梓聪(1994—), 男, 博士研究生。

通信作者: 张留洋(1991—), 女, 博士, 教授;

余家国(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-07-19. Revised date: 2022-08-05.

First author: JIANG Zicong (1994—), male, Doctoral candidate.

E-mail: whut_jzc@163.com

Correspondent author: ZHANG Liuyang (1991—), female, Ph.D., Professor;

YU Jiaguo (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhangliuyang@cug.edu.cn; yujiaguo93@cug.edu.cn

性,展示了将太阳能向化学能转换的广阔前景。经过几十年的发展,光催化技术在光解水制氢、CO₂还原,有机合成和污染物降解等领域取得了突破性进展,成为解决世界能源和环境难题的重要技术手段之一[2–4]。

光催化反应过程一般包含 3 个步骤: 1) 半导体光催化剂受光照激发产生光生电子–空穴对; 2) 光生电子–空穴对分离并迁移到光催化剂表面(活性位点/反应位点); 3) 光生电子和空穴分别参与还原和氧化反应[5]。太阳能转化为化学能的效率受这 3 个步骤的热力学和动力学因素调控。为了实现优异的光催化性能,光催化剂应同时具有宽光谱吸收、高光生电子分离效率和迁移速率以及强的氧化还原能力[6–7]。

单组分光催化剂由于其固定的能带结构,难以兼顾宽光谱吸收和强氧化还原能力。以二氧化钛(TiO₂)为代表的传统半导体光催化材料由于具有强的氧化能力和可观的还原能力而被广泛应用于光催化环境治理领域[8–10]。但由于较大的禁带宽度(3.2 eV),TiO₂仅能被紫外光($\lambda \leq 387$ nm)激发,而对可见光和近红外光的利用率很低[11]。相比之下,以CuInS₂ (1.5 eV)为代表的金属硫化物通常具有比金属氧化物更高的导带位置和更宽的光响应范围,但是高导带位置是以牺牲氧化能力为代价[12]。因此,大多数硫化物在热力学上不具备进行光催化全解水反应的能力。

单组分光催化剂的另一弊端是光生电子–空穴对的快速复合,类似于被抛出的物体在重力作用下做自由落体运动。值得注意的是,Coulombic 常数 ($8.99 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{C}^2$) 远大于重力常数 ($6.67 \times 10^{-11} \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{kg}^2$),意味着光生电子–空穴对复合所需的时间(皮秒到纳秒范围)远比物体从空中掉落到地面所需的时间(秒级)短[13]。在没有外力作用下,物体很难长时间停留在空中,同样,抑制单组分光催化剂中光生电子–空穴对的复合也更加困难,这是限制单组分光催化剂催化效率提升的根本原因。

近几十年来,尽管研究人员制备了许多光催化剂,但单组分光催化剂的催化效率提高有限。相对而言,多组分光催化剂由于形成异质结,可以很好地解决上述问题。由不同半导体光催化材料复合形成的异质结不仅可以调整光吸收范围、促进光生电子–空穴对的分离和迁移,还能提高光催化材料的氧化还原能力和稳定性。因此,构建异质结光催化材料是提高光催化活性的重要手段。

1 异质结的发展

异质结光催化材料由 2 种具有交错能带结构的半导体光催化剂组成。它不仅可以调整光的吸收范围,而且通过将光生电子和空穴转移到不同的半导体实现了光生电子–空穴对的有效分离。在研究的早期阶段,异质结光催化剂主要有 2 种类型,即传统 II 型异质结光催化剂和 Z 型异质结光催化剂[14]。

在传统 II 型异质结光催化剂中,2 种半导体在光照下分别产生电子–空穴对,光生电子会从 S2 的导带迁移到 S1 的导带,光生空穴则从 S1 的价带迁移到 S2 的价带。积聚在 S1 导带和 S2 价带上的光生电子和空穴分别参加还原和氧化反应,从而实现空间上的分离。但是,从动力学的角度分析,S1 和 S2 导带上电子之间的相互排斥阻止了光生电子从 S2 导带向 S1 导带转移,同理,S1 和 S2 价带上空穴之间的相互排斥阻止了光生空穴从 S1 价带向 S2 价带转移[15]。此外,从热力学的角度分析,这种光生载流子迁移方式降低了催化体系的氧化还原能力,不利于光催化反应的进行。再者,从能量利用的角度分析,部分能量(即 S2 的导带和 S1 的价带能量差)被浪费了,对光催化反应没有贡献。因此,从动力学、热力学和能量利用的角度分析,传统 II 型异质结光催化剂的机理存在问题,需要构建新的异质结光催化体系以克服上述问题。

为了增强光催化剂的氧化还原能力,Bard^[16]于 1979 年提出了传统 Z 型异质结光催化剂概念,希望既能提高光生电子–空穴对分离,又能保留系统较强的氧化还原能力。该异质结体系由 2 种具有交错能带结构的半导体光催化剂和合适的氧化还原离子对构成,这些氧化还原离子对可以是 Fe³⁺/Fe²⁺、IO₃[–]/I[–]和 I₃[–]/I[–][17]。该概念认为,S2 价带上的光生空穴与电子供体(D)发生反应,产生相应的电子受体(A),S1 导带上的光生电子则与 A 反应生成 D,从而达到电子转移的目的。最后,S2 导带上保留的光生电子和 S1 价带上保留的光生空穴分别参与还原和氧化反应。这种光生载流子转移模式可使该异质结体系获得较强氧化还原能力的同时实现氧化还原反应位点在空间上的分离。然而,传统 Z 型异质结光催化剂存在以下几个方面的问题。首先,假设的电子转移路径是错误的。从热力学和电化学的观点分析,S2 导带上的光生电子比 S1 导带上的光生电子还原能力更强,因此,A 更容易接受来自 S2 导带上的光

生电子。同样, S1 价带上的光生空穴比 S2 价带上的光生空穴氧化能力更强, 因此, D 更倾向于向 S1 提供电子^[18]。其次, 在光催化反应过程中, 受体(如 Fe^{3+})与光生电子发生还原反应, 供体(如 Fe^{2+})与光生空穴发生氧化反应, 消耗了光生电子和空穴, 从而影响光催化体系的催化效率的提升。再者, 适用范围有限。传统 Z 型异质结光催化体系的应用限于对 pH 值敏感的液相体系。以 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 离子对为例, 光催化反应只有在酸性条件下才可能发生, 因为在弱酸性和碱性条件下 Fe^{3+} 会发生氢氧化铁的沉淀反应。最后, 光吸收限制。由于大多数离子有颜色(例如 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 离子对), 它们的遮光效应严重阻碍异质结光催化剂对光的吸收, 从而降低光催化效率^[19-20]。综上所述, 传统 Z 型异质结光催化剂的电子转移路径是不正确的, 并且氧化还原离子对的引入限制了其应用范围。

为解决光生电子-空穴转移问题并拓宽应用范围, Tada 等^[21]于 2006 年提出了全固态 Z 型异质结光催化剂概念。不同于传统 Z 型异质结光催化剂, 全固态 Z 型异质结光催化剂使用固态导体(例如 Au 和 Pt)代替氧化还原离子对, 将应用范围从液相拓展到气相。此外, 固态导体使电荷转移路径显著缩短并加速电荷转移。即便如此, 传统 Z 型异质结光催化剂体系所面临的光生载流子转移问题仍未能从根本上得到解决。从热力学和电化学上讲, S2 导带上的光生电子具有更强的还原能力, 更容易通过固态导体与 S1 价带上的光生空穴复合。此外, 以 CdS-Au-TiO_2 全固态 Z 型异质结光催化剂为例(图 1), Au 的功函数最大, 与 CdS 和 TiO_2 之间构成了 2 个 Schottky 结, 反而与全固态 Z 型异质结光催化剂中的光生电子转移路径不吻合。进一步从材料制备角度来看, 很难准确地将固态导体放置在 2 个半导体之间, 而最有可能的是大多数导体颗粒随机分布于光催化剂的表面, 发挥了助催化剂的作用^[22]。从光利用的角度分析, 贵金属纳米颗粒可能对光催化剂产生光屏蔽作用。因此, 在全固态 Z 型异质结光催化剂中, 贵金属颗粒的引入并没有从根本上解决传统 Z 型异质结存在的电荷转移问题, 反而影响了催化剂对光的吸收。

在随后的研究中, 直接 Z 型异质结光催化剂的概念零星地被几个课题组引入^[23]。直接 Z 型异质结光催化剂最早可追溯至 2001 年, 但是当时机理并没有得到很好的解释^[24]。

针对 II 型异质结、传统 Z 型异质结和全固态 Z

型异质结光催化剂中存在的光生载流子转移的问题, 同时为了避免电子介质(氧化还原离子对或固体导体)的引入所造成的弊端, 一种 S 型(Step-scheme)异质结光催化剂被提出^[25]。S 型异质结光催化剂由氧化型光催化剂(OP)和还原型光催化剂(RP)组成(图 3)^[26-27]。相比于 OP, RP 具有较高的导带、价带位置和 Fermi 能级。当 RP 和 OP 接触时, 由于 Fermi 能级的差距, 电子自发地从 RP 转移到 OP, 直到两者的 Fermi 能级达到平衡。此时, OP 界面积累了大量电子, 导致能带向下弯曲并带负电, 而 RP 界面失去大量电子, 导致能带向上弯曲并带正电, 最终形成 1 个由 RP 指向 OP 的内建电场^[28-29]。光照后, OP 和 RP 同时被激发产生光生电子。在内建电场, Coulombic 引力(OP 导带上的光生电子与 RP 价带上的光生空穴之间的 Coulombic 引力)和能带弯曲的协同作用下, OP 导带上的光生电子转移到 RP 的价带, 最终, RP 导带上的光生电子和 OP 价带上的光生空穴得以保留。整个体系中, 弱还原能力的光生电子和弱氧化能力的光生空穴发生复合, 在增强光生电子和空穴分离效率的同时保留了具有更强氧化能力的光生空穴和更强还原能力的光生电子, 从而提高了催化体系的氧化还原能力。

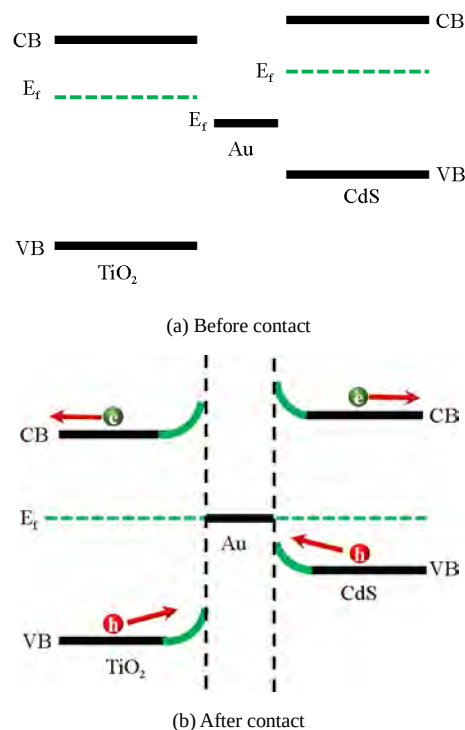


图 1 CdS-Au-TiO_2 全固态 Z 型异质结光催化剂的能带结构和 Fermi 能级

Fig. 1 Band structures and Fermi levels of CdS-Au-TiO_2 all-solid-state Z-scheme heterojunction photocatalysts

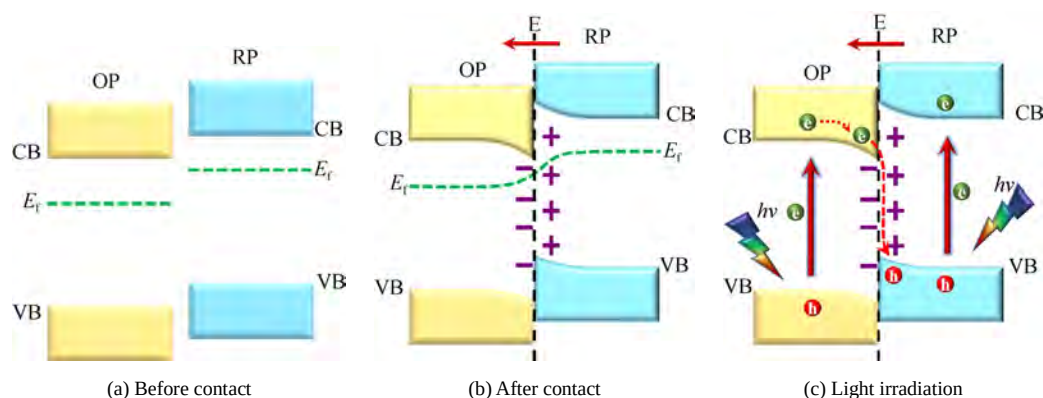


图2 S型异质结光催化剂中的电荷转移过程

Fig. 2 Electron-transfer route in S-scheme heterojunction photocatalysts

目前报道的大部分 S 型异质结光催化剂由 2 个 n 型半导体构成。实际上, 当满足 RP 的导带位置, 价带位置和 Fermi 能级同时高于 OP 的导带位置, 价带位置和 Fermi 能级的通用条件时, OP 和 RP 可以是 n 型或 p 型半导体^[30–31]。换言之, S 型异质结光催化剂可以有 n-n 型、p-p 型、p-n 型和 n-p 型 4 种类型(图 3)^[32–33]。当满足构成 S 型异质结的条件时, 无论 OP 和 RP 属于哪一种类型, 由于半导体内部电子的重新分配, 异质结内部总可以形成 1

个由 RP 指向 OP 的内建电场。在内建电场, 电子和空穴之间的 Coulombic 引力和能带弯曲的协同作用下, OP 导带上的光生电子转移到 RP 价带, 从而保留具有更强氧化能力的光生空穴和更强还原能力的光生电子, 最大程度地提高整个催化体系的氧化还原能力。除了无机半导体之外, 具有最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)能级的有机物也可以构成 S 型异质结光催化剂^[34]。

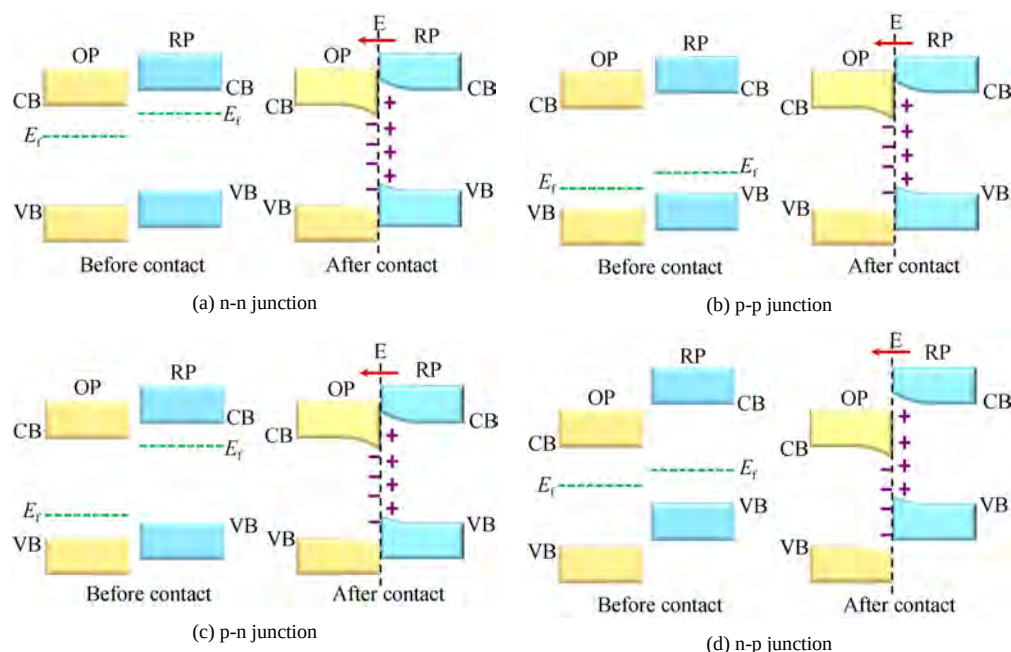


图3 S型异质结光催化剂的4种类型

Fig. 3 Four types of S-scheme heterojunction photocatalysts

2 S 型异质结光催化材料的应用

2.1 水分解制氢

氢气被认为是未来的绿色能源, 光催化分解水

制氢技术, 可以实现太阳能的转换和储存, 因而受到广泛关注和研究^[35]。S 型异质结光催化剂可在空间上有效分离还原位点和氧化位点, 保留具有强的还原氧化能力的光生电子和空穴, 同时合适的 OP

和 RP 可有效拓宽光的吸收范围^[36-37]。因此, S 型异质结光催化剂在水分解制氢方面具有明显的优势^[38-39]。Zhang 等^[40]通过 1 种简易的一步溶剂辅助方法制备了 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ S 型异质结光催化剂。当 2 种半导体接触后, 氧化型 Bi_2S_3 和还原型 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 Fermi 能级达到平衡, 形成由 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 指向 Bi_2S_3 的内建电场, 以此促进 Bi_2S_3 导带上电子与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 价带上空穴的复合, 实现有用的光生电子和空穴的分离。研究表明, 优化后的 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ S 型异质结光催化剂展现出 $3\,394.1\,\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 的产

氢速率。除了无机半导体, 有机半导体也可以构成 S 型异质结光催化剂。Cheng 等^[41]通过将带正电的 Cd^{2+} 离子锚定在由表面缺陷引起的带负电的共轭聚合物苝-三苯胺(PT)上, 原位生长 CdS 纳米晶体, 构建 CdS/PT 无机/有机 S 型异质结光催化剂。原位辐照 X 射线光电子能谱(ISXPS)分析结果显示(图 4), 在 CdS 与 PT 界面处构成 1 个由 PT 指向 CdS 的内建电场, 加速光生载流子的转移分离。S 型异质结的构建将原始 CdS 的光催化产氢活性提高了 8 倍。

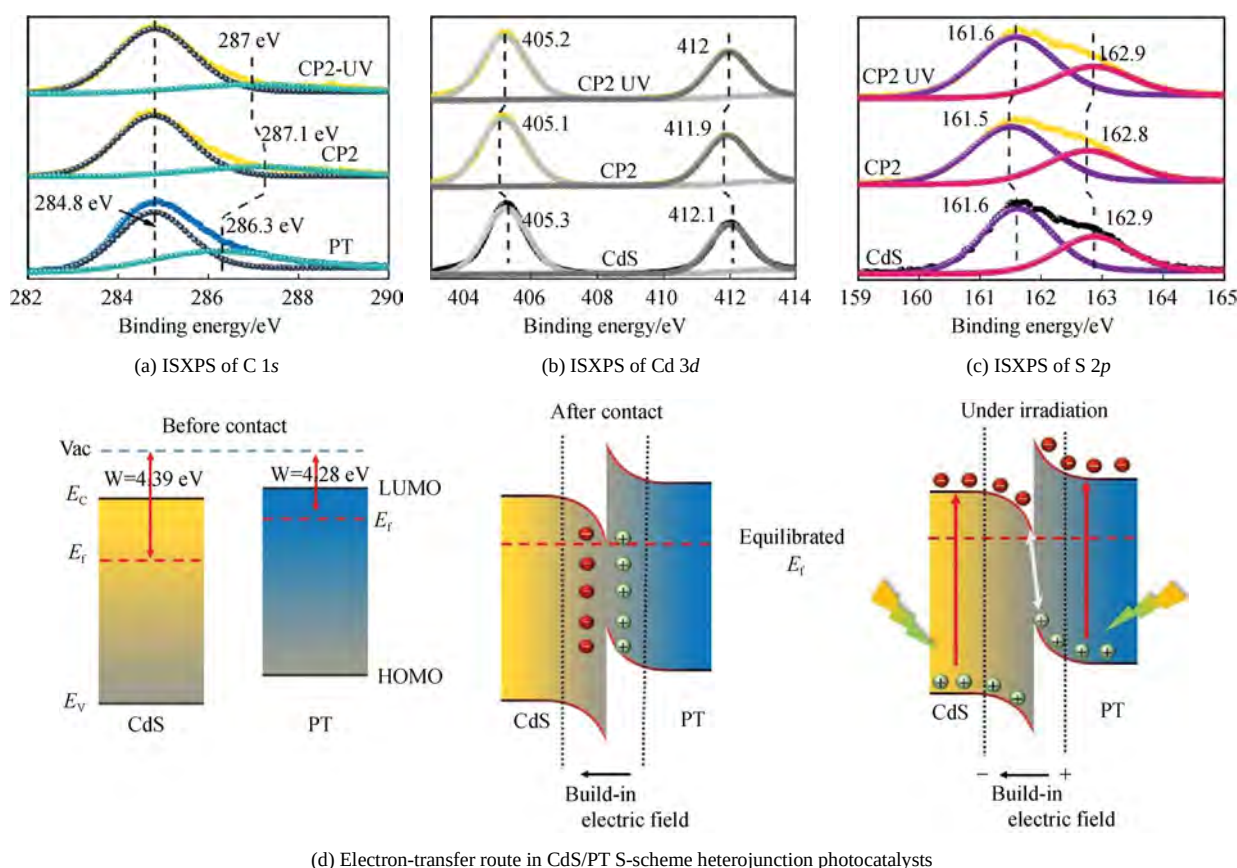


图 4 CdS/PT S 型异质结光催化剂的 ISXPS 光谱和电荷转移过程^[41]

Fig. 4 ISXPS spectra and electron-transfer route in CdS/PT S-scheme heterojunction photocatalysts^[41]

2.2 CO_2 还原

如今, 化石能源仍然是人们日常生活中的主要能源, 但是化石能源的燃烧避免不了 CO_2 气体的排放, 进而加剧环境污染和温室效应。近年来, 光催化还原 CO_2 为高附加值烃类及其衍生物(甲烷、乙烯、乙炔、甲酸、甲醇等)受到了人们的广泛关注和研究^[42]。然而, CO_2 具有异常稳定的分子结构, $\text{C}=\text{O}$ 双键的解离能高达 $750\,\text{kJ}/\text{mol}$ ^[43], 因此, 从热力学和动力学势垒角度来看, CO_2 解离是一项重大挑战, 需要具备强氧化还原能力的光催化体系。得益于宽

的光吸收范围、强还原能力和高的光生载流子分离效率, S 型异质结光催化剂为高效光催化 CO_2 转化提供了有效途径^[44-46]。Xu 等^[47]采用简易的静电自组装方法将 CsPbBr_3 量子点(QDs)镶嵌在 TiO_2 纳米纤维上构成了 $\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3$ S 型异质结光催化剂。与 TiO_2 纳米纤维相比, $\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3$ 异质结的光催化活性显著增强, 最佳化的样品展现出高的 CO_2 还原率 $[9.02\,\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})]$ 。ISXPS 分析和密度泛函理论(DFT)计算结果证明, $\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3$ 异质结光催化剂存在诱导的内建电场, 驱动 TiO_2 导带上的光生电子

与 CsPbBr_3 价带上的光生空穴复合,保留了 CsPbBr_3 导带上具有更强还原能力的光生电子,从而赋予了 $\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3$ S 型异质结光催化剂高效的 CO_2 还原性能,而 TiO_2 价带上保留的光生空穴与水反应生成氧气。

2.3 H_2O_2 生产

过氧化氢(H_2O_2)是一种温和且用途广泛的绿色氧化剂,被广泛应用于漂白、废水净化、医疗、化学合成等领域^[48]。工业蒽醌氧化法生产 H_2O_2 不仅需要高的能量输入,而且会在生产过程中产生有害废物的同时释放大量的 CO_2 气体^[49]。此外,贵金属催化 H_2/O_2 混合气体生产 H_2O_2 存在爆炸风险,对生命财产造成巨大威胁^[50]。相比之下,光催化 H_2O_2 生产是一种低廉、绿色、可持续的方法,只需 H_2O 和 O_2 作为原料,太阳光作为能量来源^[51]。氧化锌(ZnO)具有合适的能带结构,理论上的导带电位在 -0.5 V 左右,比 O_2 还原成 H_2O_2 的电位更负,具有出色的氧还原能力。Jiang 等^[52]通过水热法和煅烧法相结合成功制备了 ZnO 和 WO_3 S 型异质结光催化剂。 ZnO 的 Fermi 能级和导带位置均高于 WO_3 ,当二者接触后,在界面处形成的由 ZnO 指向 WO_3 的内建电场驱动弱还原和氧化能力的电子和空穴复合, ZnO 导带上的光生电子则被保留下来并参与氧还原反应。电子顺磁共振(EPR)结果显示,相比于 ZnO 和 WO_3 , ZnO/WO_3 S 型异质结光催化剂可以产生更多的 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 活性基团。优化后的 ZnO/WO_3 S 型异质结光催化剂的 H_2O_2 生成速率高达 $6\,788\,\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 。

2.4 环境净化

随着城市化和工业化的快速发展,环境污染问题日益严峻。近几十年来,抗生素、药物、染料、农用化学品等有机物的大量使用造成的环境污染备受关注^[53]。传统的生物和物理吸附方法由于低效率和不可避免的二次污染,无法彻底有效地去除污染物^[54]。因此,迫切需要寻找一种高效去除有毒污染物的方法。光催化降解废水中的有机/无机污染物被认为是一种有效且经济的环境治理策略^[55]。光催化剂的污染物降解效率通常取决于产生具有强氧化能力的活性物质的能力,例如 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基。 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基是由光生电子与 O_2 反应产生的,需要 -0.33 V 的还原电位; $\cdot\text{OH}$ 自由基是光生空穴与水或 OH^- 反应产生的,需要 $+2.8\text{ V}$ 的氧化电位^[56],而高的光生载流子分离效率和相对较高的氧化还原电位可有效提高 S 型异质结体系的降解效率^[57–58]。Wang 等^[59]

采用静电纺丝和煅烧相结合的方法合成了硫掺杂的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ (SCN/TiO_2) S 型异质结光催化剂。所制备的 SCN/TiO_2 复合材料在光催化降解刚果红(CR)染料中表现出优于纯 TiO_2 和 SCN 的性能。 SCN/TiO_2 光催化活性的显著增强不仅得益于一维纳米结构的电子传输特性,更是充分利用了 S 型异质结的优点。当太阳光照射时,内建电场、能带弯曲和 Coulombic 力相互作用协同促进了相对无用的光生电子和空穴的复合。因此, SCN 导带上保留的光生电子参与 $\cdot\text{O}_2^-$ 的生成反应,而 TiO_2 价带上积累的光生空穴则参与 $\cdot\text{OH}$ 的生成反应,进而赋予 SCN/TiO_2 复合材料极高的氧化还原能力。

2.5 灭菌

氯化、臭氧和紫外线消毒可以有效地灭活细菌,但是灭菌过程会产生二次有毒副产品且成本不易控制。相比之下,通过激发半导体光催化剂产生反应活性物质($\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基)的“光催化消毒过程”因低成本和环境友好性而备受关注。Xia 等^[60]通过湿化学和热处理方法将 CeO_2 量子点(QD)紧密锚定在聚合氮化碳(PCN)表面,形成了 $0\text{D}/2\text{D}$ CeO_2 -PCN S 型异质结光催化材料。在光照过程中, CeO_2 和 PCN 被激发,由于 S 型异质结体系的存在,弱还原能力的光生电子从 CeO_2 导带转移到 PCN 价带并与光生空穴复合。PCN 导带(-1.39 V)上保留的光生电子具有强还原能力,促进了 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基的生成, CeO_2 价带(2.31 V)上积累的光生空穴具有强氧化能力,有利于 $\cdot\text{OH}$ 自由基的生成,从而表现出优异的光催化抗菌性能。研究结果显示, CeO_2/PCN S 型异质结光催化剂在可见光照射下对金黄色葡萄球菌具有高效的光催化杀菌效率(88.1%),分别是纯 CeO_2 (32.2%) 和 PCN (10.7%) 的 2.7 倍和 8.2 倍。此外,当 CeO_2/PCN S 型异质结光催化剂的用量提高到 $50\,\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,杀菌效率进一步提高到了 99.4% 。

2.6 有机合成

传统的有机合成方法不仅步骤繁琐、能量消耗大,而且需要使用强氧化剂、危险还原剂、有毒物质等,例如 Cr(IV) 和 ClO^- 。此外,部分反应还需要在高温高压下进行,具有潜在的危险性。尽管如此,目标产物的产率和选择性仍不尽如人意。光催化有机合成利用太阳光作为光源激发光催化剂产生具有强氧化还原能力的自由基团,避免了传统有机合成使用强氧化剂和还原剂所造成的二次污染问题^[61]。光催化有机合成反应条件温和、易操作、不会产生二次污染,极大地满足了人们对环境保护的要求^[62]。

此外,通过优化光催化体系可以实现对目标产物的选择性合成,为有机合成提供了一种绿色、高效的合成途径^[63]。Xu 等^[64]采用溶剂热法在 TiO₂ 纳米纤维上生长 Ce₂S₃ 纳米颗粒(NPs),构成 0D/1D 的 TiO₂/Ce₂S₃ S 型异质结光催化剂,在硝基苯的光催化加氢反应中,展现出高的苯胺产率。优化后的 TiO₂/Ce₂S₃ S 型异质结光催化剂在被光照 90 min 后产生的苯胺浓度达到了 99%,高于大多数以贵金属为助催化剂的光催化剂。

3 结论与展望

S 型异质结光催化剂由于其独特的光生载流子转移模式,在实现氧化位点和还原位点空间分离的同时,使系统获得更强的氧化还原能力,克服了 II 型异质结、传统 Z 型异质结和全固态 Z 型异质结光催化剂的光生载流子转移机理问题。此外, S 型异质结光催化剂由 2 种能带交错的半导体构成,合理的设计可有效拓宽光吸收范围。得益于上述优点, S 型异质结光催化剂在诸多领域展现出广阔的应用前景。

尽管 S 型异质结光催化剂的研究已经取得重要进展,但是距离实际应用仍有一段差距,迫切需要在科学与工程方面取得实质性突破。S 型异质结的发展可以从以下方面进行深入探究: 1) RP 和 OP Fermi 能级的调整。掺杂是调整半导体 Fermi 能级的有效策略,可用于扩大 RP 和 OP 之间的 Fermi 能级差距,间接地实现内建电场的微调并提升电子和空穴的迁移速率。2) 助催化剂改性。在氧化位点和还原位点负载合适的助催化剂不仅可以提高光生电子-空穴对的分离效率,而且还能有效降低光催化反应的势垒。3) 形态工程与界面调控。合理设计 S 型异质结光催化剂的形貌结构以提高光催化性能。例如, 2D/2D 复合结构具有较大的接触面积,因此,光生载流子可以更容易地实现转移分离并在光催化剂表面扩散以参与氧化还原反应。

最后,目前报道的 S 型异质结光催化剂主要由 2 个 n 型半导体构成, n-p 型、p-n 型和 p-p 型这 3 类 S 型异质结光催化剂还有很大的发展空间。此外,考虑到 S 型异质结光催化剂的优势,有必要拓宽其应用领域,如在全解水、固氮、医学、电化学等领域进行探索。

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] BIE C B, YU H G, CHENG B, et al. Design, fabrication, and mechanism of nitrogen-doped graphene-based photocatalyst[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(9): 2003521.
- [3] ZHAO Z L, BIAN J, ZHAO L, et al. Construction of 2D Zn-MOF/BiVO₄ S-scheme heterojunction for efficient photocatalytic CO₂ conversion under visible light irradiation[J]. *Chin J Catal*, 2022, 43(5): 1331–1340.
- [4] 郑会奇, 陈晋, 赵杨, 等. 溶剂热法原位制备 TiO₂/Ti₃C₂T_x 复合材料及其光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(5): 723–729.
ZHENG Huiqi, CHEN Jin, ZHAO Yang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(5): 723–729.
- [5] YANG X G, WANG D W. Photocatalysis: From fundamental principles to materials and applications[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2018, 1(12): 6657–6693.
- [6] DI T M, XU Q L, HO W K, et al. Review on metal sulphide-based Z-scheme photocatalysts[J]. *Chem Cat Chem*, 2019, 11(5): 1394–1411.
- [7] SAYED M, YU J G, LIU G, et al. Non-noble plasmonic metal-based photocatalysts[J]. *Chem Rev*, 2022, DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00473.
- [8] LI J M, WU C C, LI J, et al. 1D/2D TiO₂/ZnIn₂S₄ S-scheme heterojunction photocatalyst for efficient hydrogen evolution[J]. *Chin J Catal*, 2022, 43(2): 339–349.
- [9] HE F, ZHU B C, CHENG B, et al. 2D/2D/0D TiO₂/C₃N₄/Ti₃C₂ MXene composite S-scheme photocatalyst with enhanced CO₂ reduction activity[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2020, 272: 119006.
- [10] 姜建辉, 邓臣强, 曹钰, 等. Y 和 Si 共掺杂纳米 TiO₂ 的制备及光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(7): 942–950.
JIANG Jianhui, DENG Chenqiang, CAO Yu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(7): 942–950.
- [11] 慕楠, 刘艳改, 惠壮, 等. 银纳米线/二氧化钛核壳结构的制备及可见光光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(9): 1460–1467.
MU Nan, LIU Yangai, HUI Zhuang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(9): 1460–1467.
- [12] MATOBA K, MATSUDA Y, TAKAHASHI M, et al. Fabrication of Pt/In₂S₃/CuInS₂ thin film as stable photoelectrode for water splitting under solar light irradiation[J]. *Catal Today*, 2021, 375: 87–93.
- [13] XU Q L, ZHANG L Y, CHENG B, et al. S-scheme heterojunction photocatalyst[J]. *Chem*, 2020, 6(7): 1543–1559.
- [14] ENESCA A, ANDRONIC L. Photocatalytic activity of S-scheme heterostructure for hydrogen production and organic pollutant removal: A mini-review[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(4): 871.
- [15] HASIJA V, KUMAR A, SUDHAIAK A, et al. Step-scheme heterojunction photocatalysts for solar energy, water splitting, CO₂ conversion, and bacterial inactivation: a review[J]. *Environ Chem Lett*, 2021, 19(4): 2941–2966.
- [16] BARD A J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysis at semiconductors[J]. *J Photochem*, 1979, 10(1): 59–75.
- [17] SAYAMA K, MUKASA K, ABE R, et al. Stoichiometric water splitting into H₂ and O₂ using a mixture of two different photocatalysts and an IO₃⁻/I⁻ shuttle redox mediator under visible light irradiation[J]. *Chem Commun*, 2001, (23): 2416–2417.
- [18] WAGESH S, AL-GHAMDI A A, JAFER R, et al. A new heterojunction in photocatalysis: S-scheme heterojunction[J]. *Chin J Catal*, 2021,

- 42(5): 667–669.
- [19] ABE R, SHINMEI K, KOUMURA N, et al. Visible-light-induced water splitting based on two-step photoexcitation between dye-sensitized layered niobate and tungsten oxide photocatalysts in the presence of a triiodide/iodide shuttle redox mediator[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(45): 16872–16884.
- [20] SASAKI Y, KATO H, KUDO A. Co(bpy)(3) (3+/2+) and Co(phen)(3) (3+/2+) electron mediators for overall water splitting under sunlight irradiation using Z-scheme photocatalyst system[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(14): 5441–5449.
- [21] TADA H, MITSUI T, KIYONAGA T, et al. All-solid-state Z-scheme in CdS–Au–TiO₂ three-component nanojunction system[J]. *Nat Mater*, 2006, 5(10): 782–786.
- [22] WANG X W, LIU G, CHEN Z G, et al. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution by prolonging the lifetime of carriers in ZnO/CdS heterostructures[J]. *Chem Commun*, 2009, (23): 3452–3454.
- [23] YU W L, ZHANG S, CHEN J X, et al. Biomimetic Z-scheme photocatalyst with a tandem solid-state electron flow catalyzing H₂ evolution[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(32): 15668–15674.
- [24] GRATZEL M. Photoelectrochemical cells[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 338–344.
- [25] FU J W, XU Q L, LOW J X, et al. Ultrathin 2D/2D WO₃/g-C₃N₄ step-scheme H₂-production photocatalyst[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2019, 243: 556–565.
- [26] MA X H, LIU Y N, WANG Y P, et al. Amorphous CoS_x growth on CaTiO₃ nanocubes formed S-scheme heterojunction for photocatalytic hydrogen production[J]. *Energy Fuels*, 2021, 35(7): 6231–6239.
- [27] JIANG G P, ZHENG C Y, YAN T, et al. Cd_{0.8}Mn_{0.2}S/MoO₃ composites with an S-scheme heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Dalton Trans*, 2021, 50(15): 5360–5369.
- [28] ZHU B C, TAN H Y, FAN J J, et al. Tuning the strength of built-in electric field in 2D/2D g-C₃N₄/SnS₂ and g-C₃N₄/ZrS₂ S-scheme heterojunctions by nonmetal doping[J]. *J Materomics*, 2021, 7(5): 988–997.
- [29] FEI X G, TAN H Y, CHENG B, et al. 2D/2D black phosphorus/g-C₃N₄ S-scheme heterojunction photocatalysts for CO₂ reduction investigated using DFT calculations[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2021, 37(6): 2010027.
- [30] XU Q L, WAGEH S, AL-GHAMDI A A, et al. Design principle of S-scheme heterojunction photocatalyst[J]. *J Mater Sci Technol*, 2022, 124: 171–173.
- [31] ZHANG L Y, ZHANG J J, YU H G, et al. Emerging S-scheme photocatalyst[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(11): 2107668.
- [32] DENG H Z, FEI X G, YANG Y, et al. S-scheme heterojunction based on p-type ZnMn₂O₄ and n-type ZnO with improved photocatalytic CO₂ reduction activity[J]. *Chem Eng J*, 2021, 409: 127377.
- [33] WANG Z L, CHENG B, ZHANG L Y, et al. BiOBr/NiO S-scheme heterojunction photocatalyst for CO₂ photoreduction[J]. *Sol RRL*, 2022, 6(1): 2100587.
- [34] LI X B, LIU J Y, HUANG J T, et al. All organic S-scheme heterojunction PDI-Ala/S-C₃N₄ photocatalyst with enhanced photocatalytic performance[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2021, 37(6): 2010030.
- [35] BAI J X, SHEN R C, JIANG Z M, et al. Integration of 2D layered CdS/WO₃ S-scheme heterojunctions and metallic Ti₃C₂ MXene-based ohmic junctions for effective photocatalytic H₂ generation[J]. *Chin J Catal*, 2022, 43(2): 359–369.
- [36] LIU S C, WANG K, YANG M X, et al. Rationally designed Mn_{0.2}Cd_{0.8}S@CoAl LDH S-scheme heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen production[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2022, 38(7): 2109023.
- [37] HE F, MENG A Y, CHENG B, et al. Enhanced photocatalytic H₂-production activity of WO₃/TiO₂ step-scheme heterojunction by graphene modification[J]. *Chin J Catal*, 2020, 41(1): 9–20.
- [38] WAGEH S, AL-GHAMDI A A, AL-HARTOMY O A, et al. CdS/polymer S-scheme H₂-production photocatalyst and its *in-situ* irradiated electron transfer mechanism[J]. *Chin J Catal*, 2022, 43(3): 586–588.
- [39] HUANG Y, MEI F F, ZHANG J F, et al. Construction of 1D/2D W₁₈O₄₉/porous g-C₃N₄ S-scheme heterojunction with enhanced photocatalytic H₂ evolution[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2022, 38(7): 2108028.
- [40] ZHANG B, SHI H X, YAN Y J, et al. A novel S-scheme 1D/2D Bi₂S₃/g-C₃N₄ heterojunctions with enhanced H₂ evolution activity[J]. *Colloids Surf A*, 2021, 608: 125598.
- [41] CHENG C, HE B W, FAN J J, et al. An inorganic/organic S-scheme heterojunction H₂-production photocatalyst and its charge transfer mechanism[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(22): 2100317.
- [42] WANG X Y, WANG Y S, GAO M C, et al. BiVO₄/Bi₄Ti₃O₁₂ heterojunction enabling efficient photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O to CH₃OH and CO[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2020, 270: 118876.
- [43] HABISREUTINGER S N, SCHMIDT-MENDE L, STOLARCZYK J K. Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(29): 7372–7408.
- [44] ZHANG Z Z, CAO Y X, ZHANG F H, et al. Tungsten oxide quantum dots deposited onto ultrathin CdIn₂S₄ nanosheets for efficient S-scheme photocatalytic CO₂ reduction *via* cascade charge transfer[J]. *Chem Eng J*, 2022, 428: 131218.
- [45] WANG L B, FEI X G, ZHANG L Y, et al. Solar fuel generation over nature-inspired recyclable TiO₂/g-C₃N₄ S-scheme hierarchical thin-film photocatalyst[J]. *J Mater Sci Technol*, 2022, 112: 1–10.
- [46] SAYED M, ZHU B C, KUANG P Y, et al. EPR investigation on electron transfer of 2D/3D g-C₃N₄/ZnO S-scheme heterojunction for enhanced CO₂ photoreduction[J]. *Adv Sustain Syst*, 2022, 6(1): 2100264.
- [47] XU F Y, MENG K, CHENG B, et al. Unique S-scheme heterojunctions in self-assembled TiO₂/CsPbBr₃ hybrids for CO₂ photoreduction[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 4613.
- [48] WANG L C, CAO S, GUO K, et al. Simultaneous hydrogen and peroxide production by photocatalytic water splitting[J]. *Chin J Catal*, 2019, 40(3): 470–475.
- [49] YANG Y, ZENG G M, HUANG D L, et al. Molecular engineering of polymeric carbon nitride for highly efficient photocatalytic oxytetracycline degradation and H₂O₂ production[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2020, 272: 118970.
- [50] HAN G W, XU F Y, CHENG B, et al. Enhanced photocatalytic H₂O₂

- production over inverse opal ZnO@polydopamine S-scheme heterojunctions[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2022, 38(7): 2112037.
- [51] LIU B W, BIE C B, ZHANG Y, et al. Hierarchically porous ZnO/g-C₃N₄ S-scheme heterojunction photocatalyst for efficient H₂O₂ production[J]. *Langmuir*, 2021, 37(48): 14114–14124.
- [52] JIANG Z C, CHENG B, ZHANG Y, et al. S-scheme ZnO/WO₃ heterojunction photocatalyst for efficient H₂O₂ production[J]. *J Mater Sci Technol*, 2022, 124: 193–201.
- [53] RUEDA-MARQUEZ J J, LEVCHUK I, IBAEZ P F, et al. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters[J]. *J Cleaner Prod*, 2020, 258: 120694.
- [54] KONSTANTINOU I K, ALBANIS T A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations - A review[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2004, 49(1): 1–14.
- [55] CHEN G, YU Y, LIANG L, et al. Remediation of antibiotic wastewater by coupled photocatalytic and persulfate oxidation system: A critical review[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 408: 124461.
- [56] DENG Y, ZHAO R Z. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment[J]. *Curr Pollut Rep*, 2015, 1(3): 167–176.
- [57] ZHOU L, LI Y F, ZHANG Y K, et al. A 0D/2D Bi₄V₂O₁₁/g-C₃N₄ S-scheme heterojunction with rapid interfacial charges migration for photocatalytic antibiotic degradation[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2022, 38(7): 2112027.
- [58] HE R G, OU S J, LIU Y X, et al. In situ fabrication of Bi₂Se₃/g-C₃N₄ S-scheme photocatalyst with improved photocatalytic activity[J]. *Chin J Catal*, 2022, 43(2): 370–378.
- [59] WANG J, WANG G H, CHENG B, et al. Sulfur-doped g-C₃N₄/TiO₂ S-scheme heterojunction photocatalyst for Congo Red photodegradation[J]. *Chin J Catal*, 2021, 42(1): 56–68.
- [60] XIA P F, CAO S W, ZHU B C, et al. Designing a 0D/2D S-scheme heterojunction over polymeric carbon nitride for visible-light photocatalytic inactivation of bacteria[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(13): 5218–5225.
- [61] CORRIGAN N, SHANMUGAM S, XU J T, et al. Photocatalysis in organic and polymer synthesis[J]. *Chem Soc Rev*, 2016, 45(22): 6165–6212.
- [62] BORODKIN G I, SHUBIN V G. Progress and prospects in the use of photocatalysis for the synthesis of organofluorine compounds[J]. *Russ Chem Rev*, 2019, 88(2): 160–203.
- [63] CHENG H J, XU W T. Recent advances in modified TiO₂ for photo-induced organic synthesis[J]. *Org Biomol Chem*, 2019, 17(47): 9977–9989.
- [64] XU F Y, MENG K, CAO S, et al. Step-by-step mechanism insights into the TiO₂/Ce₂S₃ S-scheme photocatalyst for enhanced aniline production with water as a proton source[J]. *ACS Catal*, 2022, 12(1): 164–172.