

文章编号:1674-9669(2022)05-0068-12 DOI:10.13264/j.cnki.ysjskx.2022.05.009

引文格式:黄浩辉,孙海朋,樊启哲,等.S-型异质结光催化剂的制备和应用研究进展[J].有色金属科学与工程,2022,13(5):68-79.

S-型异质结光催化剂的制备和应用研究进展

黄浩辉¹, 孙海朋², 樊启哲², 余长林^{*2}, 纪红兵²

(1.广西大学化学化工学院,南宁 530000;2.广东石油化工学院化学工程学院,广东 茂名 525000)

摘要:近年来,研究者提出了一种新的 S-型异质结光催化剂。S-型异质结光催化剂在光生电子空穴对的有效分离、无用电子空穴的复合、载流子的有效分离、保留强氧化-还原活性位点等方面有着显著的优点。综述了近年来,S-型异质结光催化剂的反应机理、制备方法,以及在水分解制氢、CO₂ 还原、污染物的降解、灭菌等应用方面的研究进展,提出了 S-型光催化体系的发展前景和面临的挑战。

关键词:S-型异质结;制氢;二氧化碳还原;降解;灭菌

中图分类号:TG146 **文献标志码:**A

Research progress in fabrication and application of S-scheme heterojunction photocatalysts

HUANG Haohui¹, SUN Haipeng², FAN Qizhe², YU Changlin^{*2}, JI Hongbing²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530000, China;

2. School of Chemical Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, Guangdong, China)

Abstract: In recent years, researchers have proposed a new S-scheme heterojunction photocatalyst, which has distinct advantages in the effective separation of photogenerated electron-hole pairs, recombination of useless electrons and holes, high separation efficiency of charge carriers, and retention of strong oxidation reduction active sites. In this paper, the reaction mechanism and preparation method of S-scheme heterojunction photocatalyst and the research progress of its application in water decomposition to produce hydrogen, CO₂ reduction, and the degradation and sterilization of pollutants have been summarized. Finally, prospects and challenges for the development of S-scheme photocatalytic systems are presented.

Keywords: S-scheme heterojunction; hydrogen production; carbon dioxide reduction; degradation; sterilization

在解决环境污染和能源短缺问题方面,光催化技术具有广阔的应用前景^[1-9]。其主要的应用领域有废水处理^[10-15]、空气净化^[16-22]、能源转换^[23-26]、污染物降解^[27-31]、灭菌^[32-35]等。为了解决光生电子-空穴对在单一光催化剂上的高复合率和低还原氧化能力问题,构

建异质结是一种有效的策略^[36-38]。目前构建的异质结光催化剂主要有两种:传统 II-型异质结光催化剂和 Z-型异质结光催化剂。传统 II-型异质结光催化剂^[39]电荷分离效率的提高是以牺牲强氧化还原能力为代价。而 Z-型异质结光催化剂^[40-44]分类比较繁杂,其中包括传

收稿日期:2021-09-28;修回日期:2022-09-05

基金项目:国家自然科学基金国际(地区)合作交流项目(21961160741);国家级大学生创新创业训练项目(202111656007);广东省科技创新战略专项资金-广东省攀登计划(pdjh2021b0337);广东省基础与应用研究基金面上项目(2019A1515011249, 2021A1515010305, 2020A1515110736);茂名市科技专项计划(2020KJZX035)

通信作者:余长林(1974—),男,教授,主要从事纳米催化材料研究与光催化技术及其应用。E-mail:yuchanglinjx@163.com

统 Z-异质结光催化剂、全固态 Z-异质结光催化剂、间接 Z-异质结光催化剂和直接 Z-异质结光催化剂。Z-型异质结光催化剂在解释电荷传输、光生载流子与空穴分离、氧化还原性能等方面存在一定的缺陷。因此,最近研究者提出了由还原型光催化剂和氧化型光催化剂组成的 S-型异质结光催化剂^[45]。在该异质结中,两种半导体以弱还原性电子和弱氧化性的空穴复合,在增强光生电子和空穴分离效率的同时,保留更强的氧化性空穴和还原性电子,从而提高了光催化剂的氧化还原性能。

1 S-型异质结光催化剂的提出

S-型异质结光催化剂由还原光催化剂(RP)和氧化光催化剂(OP)组成。在传统 II-型异质结中(图 1(a)),RP 比 OP 具有更高的导带(CB)和价带(VB),更高的费米能级和较小的功函数^[46-47]。在光的照射下,由于受到光子的作用,两个半导体均被激发,电子从 VB

上跃迁到 CB 上,在 CB 上积累,在 VB 位置留下空穴。由于 RP 具有更高的 CB,故 CB 位置上的光生电子会向 OP 中 CB 位置上转移,光生电子会聚集在还原电位较弱的 OP 的 CB 上,OP 中 VB 位置上的光生空穴会向 RP 中 VB 位置上转移,光生空穴则聚集在氧化电位较弱的 RP 的 VB 上。然而,这种载流子转移方式的弊端是没能保留最强氧化还原电位,对氧化还原能力有较大的影响^[48-55]。

S-型异质结如图 1(b)所示,OP 具有较大功函数和较低费米能级,RP 具有较小功函数和较高费米能级。在光的照射下,两种半导体材料均受到激发,电子从价带(VB)跃迁到导带(CB)上,与传统 II-型异质结不同的是,光生电子和空穴分别被保留在 RP 的 CB 和 OP 的 VB 中,而无意义的光生载流子被重新组合,光生电子和空穴在空间上得到分离,使其获得更强氧化还原的能力。光生电子的转移路径更像是“梯形”(宏观角度)或“N 形”(微观角度),因此将这种异质结命名为 S-型异质结。

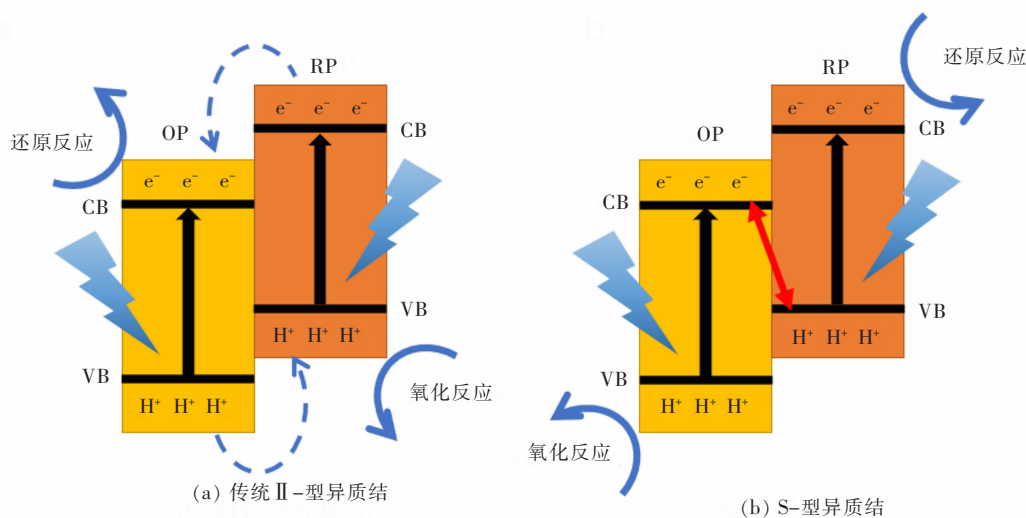


图 1 异质结机理

Fig. 1 Heterojunction mechanism diagram

2 S-型异质结光催化剂的表征

目前,主要有 3 种方法用于实验识别 S-型异质结光催化剂^[56]:①光电子能谱(XPS)表征^[57-58],在没有光照射下,通过 XPS 峰的位移可以看到电子密度的增加或减少,这为载流子通过界面迁移路径提供了直接证据。②电子顺磁共振(EPR)分析,在 pH=0 时, $O_2 \cdot / O_2$ 的还原电位为 -0.33 V, $OH \cdot / OH$ 的氧化电位

为 2.8 V(相对于标准氢电极)^[59-60]。通过研究产生的自由基,可以肯定 S-型异质结电荷转移,因为只有 S-型异质结电荷转移才能保留较强的氧化还原能力。③原子力显微镜(AFM)表征^[61-63],表面电位可以用带电势的原子力显微镜检测表面电位模式,用来评估电荷转移过程。如果在光照射下由氧化型光催化剂向还原型光催化剂的光生电子转移,则氧化型光催化剂的表面电势会增大,从而确定 S-型异质结光催化剂的电荷转移路线。

3 S-型异质结光催化剂的制备

3.1 S-型异质结的构建理论

常见的异质结^[64-66]一般由两种半导体材料构成,S-型异质结光催化剂主要由两种 n 型半导体材料组成,分别代表氧化光催化剂(OP)和还原光催化剂(RP)。构建 S-型异质结光催化剂所选的两种半导体材料^[67-70]应满足以下 2 点:①其中一种半导体材料的 CB 和 VB 位置较高、费米能级较高和较小的功函数。②一种半导体作为氧化型,其 VB 电位比反应所需氧化电位更正;另一种半导体作为还原型,其 CB 电位

比反应所需还原电位更负。S-异质结中光生电子和空穴被分别保留在 RP 的 CB 上和 OP 的 VB 上,而无意义的光生载流子被重新组合,光生电子和空穴在空间上得到分离,使其获得更强氧化还原的能力。通过构建 S-异质结达到扩大光响应范围、提高光捕获效率、促进载流子的分离和迁移和提升光催化的氧化-还原能力的目的^[71-73]。

3.2 S-型异质结的制备方法

制备 S-型异质结光催化剂的主要方法有静电自组装法、水热合成法、共沉淀法、溶胶-凝胶法、静电纺丝法、高温固相等。表 1 总结了各种方法的定义及特点。

表 1 S-型异质结构建方法
Table 1 Construction method of S-scheme heterojunction

合成方法	定义	特点
静电自组装法	在特定条件下,分子依赖非共价键分子间作用力自发连接成结构稳定的分子聚集体	对分子的尺寸与空间方向有特定要求
热缩聚法	在气氛炉中进行煅烧	常用、易操作;耗时较长且需要通稀有气体
高温固相法	在马弗炉中进行高温焙烧	简捷;焙烧温度对样品影响较大
原位生长法	在一定维度的材料上负载量子点	对材料的尺寸有一定的要求
静电纺丝法	利用电场作用克服表面张力合成纤维状材料	简单、易操作;产量低、受环境影响大
微波水热法	在微波反应管中进行水热反应	成本低、操作简单、反应速度快
水热合成法	以水或有机溶剂为介质,在密闭高温反应釜中反应	制备的催化剂形貌可控、尺寸均一、结晶良好且团聚程度较轻
共沉淀法	室温下将一个组分沉积在另一个组分的表面	易操作;条件简单

4 S-型异质结光催化剂的应用

S-型异质结光催化剂由于其独特的载流子转移路线,具有较高的载流子分离效率、较强的氧化还原能力等特点,在水分解制氢^[74-77]、CO₂ 还原^[78-79]、污染物降解^[80-81]、灭菌^[82-83]等方面获得广泛的应用。

4.1 水分解制氢

光催化水分解产生 H₂ 是一种很有前途的太阳能转换和储存途径,受到广泛关注和研究。

图2 所示为 S-型异质结光催化产氢产氧机理图。S-异质结中光生电子和空穴分别被保留在 RP 的 CB 上和 OP 的 VB 中,而无意义的光生载流子被重新组合而被消耗,光生电子和空穴在空间上得到更好的分离。在光解水制氢制氧时,RP 中 CB 上的电子会将 H₂O/H⁺还原为 H₂;OP 中 VB 上的空穴会将 H₂O 氧化为 O₂;而光解水产氢产氧要满足最基本的氧化还原电位要求即 RP 中 CB 处的电位要比 H⁺还原电势更负($E_{H^+/H_2}=-0.41\text{ eV}$,相对于氢电极,pH=7);OP 中 VB 处电位要比 H₂O 氧化电势更正($E_{H_2O/O_2}=0.82\text{ eV}$,相对于氢电极,pH=7)。

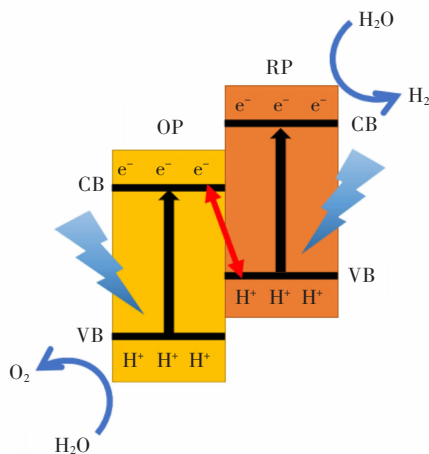


图 2 S-型异质结光催化产氢产氧机理

Fig. 2 Mechanism diagram of photocatalytic hydrogen production and oxygen production of S-scheme heterojunction

图 3 揭示了在 2D/2D $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中, S-型异质结光催化水制氢的电荷转移机制^[84]。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 是一种具有较小功函数(4.18 eV)和较高费米能级的还原型光

催化剂 (RP)。相反, WO_3 是一种氧化型光催化剂 (OP), 具有较大的功函数(6.23 eV)和较低的费米能级(图 3(a))。当 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 WO_3 紧密接触时, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中的电子自发地通过它们的界面转移到 WO_3 , 直到它们的费米能级相同(图 3(b))。因此, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 失去电子并带正电, 而 WO_3 得到电子并在界面带负电。在界面上产生内部电场。同时, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的能带边缘由于电子的损失而向上弯曲, 而 WO_3 的能带边缘由于电子的积累而向下弯曲。在光照下, WO_3 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的电子从 VB 激发到 CB。内部电场、能带边缘弯曲和库仑相互作用加速了一些电子(来自 WO_3 的 CB)和空穴(来自 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 VB)的复合, 同时阻止了一些电子(来自 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 CB)和空穴(来自 WO_3 的 VB)的复合(图 3(c))。这种 S-型异质结电荷机制消除了相对无用的电子(来自 WO_3 的 CB)和空穴(来自 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 VB), 保留有用的电子(来自 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 CB)和空穴(来自 WO_3 的 VB)。电荷载流子转移过程赋予了 2D/2D $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 极高的氧化还原能力, 从而为光催化分解水反应进行提供了强大的驱动力。

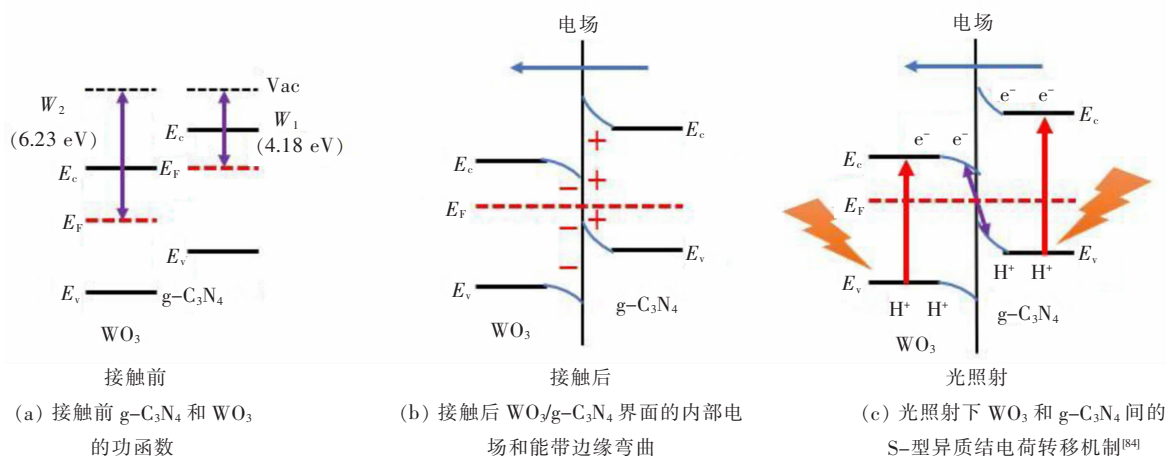
图 3 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化水制氢的电荷转移机制

Fig. 3 The charge transfer mechanism of $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalytic hydrogen production from water

表 2 总结了近期用于光催化产氢的 S-型异质结光催化剂。从表 2 中可以看出, 大部分的 S-型异质结光催化剂光催化条件采用 300 W 氙灯($\lambda > 420$ nm)照射。相对于其他的制备方法, 微波溶剂法制备的 $\text{Ni}_2\text{P-SnNb}_2\text{O}_6/\text{CdS-D}$ 和微波水热法制备的 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ 光催化材料在产氢方面表现出了较高的光催化活性, 因为微波法在加热方面无温度梯度、加热均匀, 无滞后效应等优点, 但是主要原因还是材料本身内在

结构存在一定的差异性。

4.2 CO_2 还原

利用太阳能将 CO_2 还原转化成其他化学品, 可以同时解决太阳能储存和降低 CO_2 含量的问题。然而, 光催化 CO_2 还原存在一个较大热力学壁垒, 且是一个多步骤的反应。例如, 当 CO_2 被还原为 CH_3OH 或 CH_4 时, 吉布斯自由能的差值分别为 698 kJ/mol 或 800 kJ/mol。这意味着以 CO_2 减排为

表 2 用于光解水产氢的 S-型异质结光催化剂

Table 2 Hydrogen production over S-scheme heterojunction photocatalysts

催化剂	合成方法	光源条件	助催化剂	光催化活性	参考文献
2D/2D WO ₃ /g-C ₃ N ₄	静电自组装法	300 W 氙灯(λ>420 nm)	Pt	H ₂ 982 μmol/(h·g)	[85]
S-PCN/WO _{2.72}	溶剂蒸发诱导自组装法	300 W 氙灯(λ>420 nm)	无	H ₂ 786 μmol/(h·g)	[84]
S-PCN/N-MoS ₂	热缩聚法	300 W 氙灯	无	H ₂ 658.5 μmol/(h·g)	[86]
g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ MoO ₆	高温固相法	300 W 氙灯(λ>420 nm)	Pt	H ₂ 5.63 μmol/(h·g)	[87]
NiTiO ₃ /Co ₉ S ₈ -QDs	原位生长法	5W LED 灯(λ>400 nm)	无	H ₂ 21.24 μmol/(h·g)	[88]
TiO ₂ /CdS	静电纺丝法	350 W 氙灯(λ>420 nm)	无	H ₂ 2 320 μmol/(h·g)	[89]
Ni ₂ P-SnNb ₂ O ₆ /CdS-D	微波溶剂法	300 W 氙灯(λ>420 nm)	Ni ₂ P	H ₂ 11 992 μmol/(h·g)	[90]
g-C ₃ N ₄ /g-C ₃ N ₄	高温煅烧法	可见光(λ>420 nm)	Pt	H ₂ 29.9 μmol/(h·g)	[91]
ZnIn ₂ S ₄ /TiO ₂	微波水热法	300 W 氙灯(λ>420 nm)	无	H ₂ 8 774 μmol/(h·g)	[92]

目标的光催化剂必须具有很强的还原能力，需提供足够的驱动力使之发生反应。S-型异质结中由于其独特的电荷转移方式而在空间上分离，保留的光生电子和空穴具有很强的氧化还原能力，适合用于 CO₂ 还原反应。CO₂ 是极其稳定的分子，其 C=O 键的键能高达 750 kJ/mol，显著高于还原产物中 C—H 键的键能 (430 kJ/mol) 和 C—C 键的

键能 (336 kJ/mol)，这就说明需要大量的能量才能诱发 CO₂ 进行转化。而由于催化剂本身的性能存在较大的差异性，如能带结构、表面结构、电子结构的不同，所还原的产物会不一样。如表 3 所列，为常见 CO₂ 还原反应式及电势电位，CO₂ 通常被还原成一氧化碳 (CO)、甲烷 (CH₄)、甲醛 (HCHO)、甲醇 (CH₃OH) 或乙烷 (C₂H₆) 等物质^[93]。

表 3 光催化 CO₂ 还原产物及电势^[93]

Table 3 Photocatalytic CO₂ reduction products and corresponding potential^[93]

产物	还原反应	电势 (标准氢电极, pH=7)
CO	CO ₂ +2H ⁺ +2e ⁻ →CO+H ₂ O	-0.53
HCHO	CO ₂ +4H ⁺ +4e ⁻ →HCHO+H ₂ O	-0.48
CH ₃ OH	CCO ₂ +6H ⁺ +6e ⁻ →CH ₃ OH+H ₂ O	-0.38
C ₂ H ₄	2CO ₂ +12H ⁺ +12e ⁻ →C ₂ H ₄ +4H ₂ O	-0.34
C ₂ H ₆	2CO ₂ +14H ⁺ +12e ⁻ →C ₂ H ₆ +4H ₂ O	-0.27
CH ₄	CO ₂ +8H ⁺ +8e ⁻ →CH ₄ +2H ₂ O	-0.24

图 4(b) 为 g-C₃N₄/CdSe-DETA 光催化剂还原 CO₂ 反应机理^[94]。在可见光的照射下，CdSe-DETA 的 CB 中的光生电子由于内置电场的存在下，将转移到 g-C₃N₄ 的 VB 上，与 VB 中的空穴结合。此外，g-C₃N₄ 的 VB 中的电子被进一步激发到其 CB，这有利于电荷

载流子的有效分离。因此，足够多的电子聚集在 g-C₃N₄ 的 CB 中，然后转移到表面，与 CO₂ 和 H₂O 反应，以实现 CO₂ 的还原和高选择性的 CO 形成。而且 g-C₃N₄ 的 CB 电位比 CdSe-DETA 电位更负，这可以充分利用 g-C₃N₄ 中 CB 的强还原性，实现 CO₂ 向 CO 的高效转化。

采用原位还原法制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}/\text{BiVO}_4$ 光催化剂还原 CO_2 机理^[95]见图 4(c)。在光照射下,有 3 个可见光吸收位点,分别是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片、 BiVO_4 和表面装饰的金属 Bi 纳米颗粒。由于表面等离子体共振效应,金属 Bi 纳米颗粒增强了可见光的吸收能力。在 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 界面形成内部电场,光生电子容易从 BiVO_4 的 CB 向 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 VB 转移。此外,在这个三元 S-型异质结— $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}/\text{BiVO}_4$ 体系中,来自金属 Bi 纳米颗粒的光生电子部分转移到 BiVO_4 的 CB 上,然后向 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 VB 上转移,从而促进了界面电荷转移。在有氧条件下, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 CB 中的电子与 O_2 结合,产生 $\cdot\text{O}_2^-$,罗丹明 B 在 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的协同作用下被有效氧化。而在无氧条件下,由于 $\cdot\text{O}_2^-$ 的产生较延缓,故而罗丹明 B 的去除效率会显著降低。在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 CB 中光生电子能有效还原 CO_2 和 H_2O ,产生 CO 、 CH_4 、 CH_3OH 和 H_2 。

如图 4(d)所示 CdS/TiO_2 还原 CO_2 机理^[96]。当 TiO_2 和 CdS 结合时,它们的 Ef 会达到同一位置, TiO_2 的能带边缘会由于电子积累而向下弯曲,而 CdS 的能带边缘会由于电子消耗而向上弯曲。因此,在 CdS 之间 TiO_2 将会形成一个从 CdS 到 TiO_2 的内置电场。在光的照射下, CdS 和 TiO_2 的 VB 上的电子将会转移至 CB 上。同时,由于 IEF 引起的强静电力场, TiO_2 上的光生电子将迁移到 CdS 的 VB 上,并与空穴结合。在这个过程中,还原能力较弱的 TiO_2 上的 CB 上的电子和氧化能力较弱的 CdS 上的 VB 上的空穴会被消耗掉。因此,氧化反应将发生在 TiO_2 的 VB 上,还原反应将发生在 CdS 的 CB 上。载流子的分步转移机制不仅促进了载流子的分离,而且维持了很强的氧化还原能力,这赋予了 CdS/TiO_2 光催化剂参与光催化 CO_2 还原反应的强大驱动力。

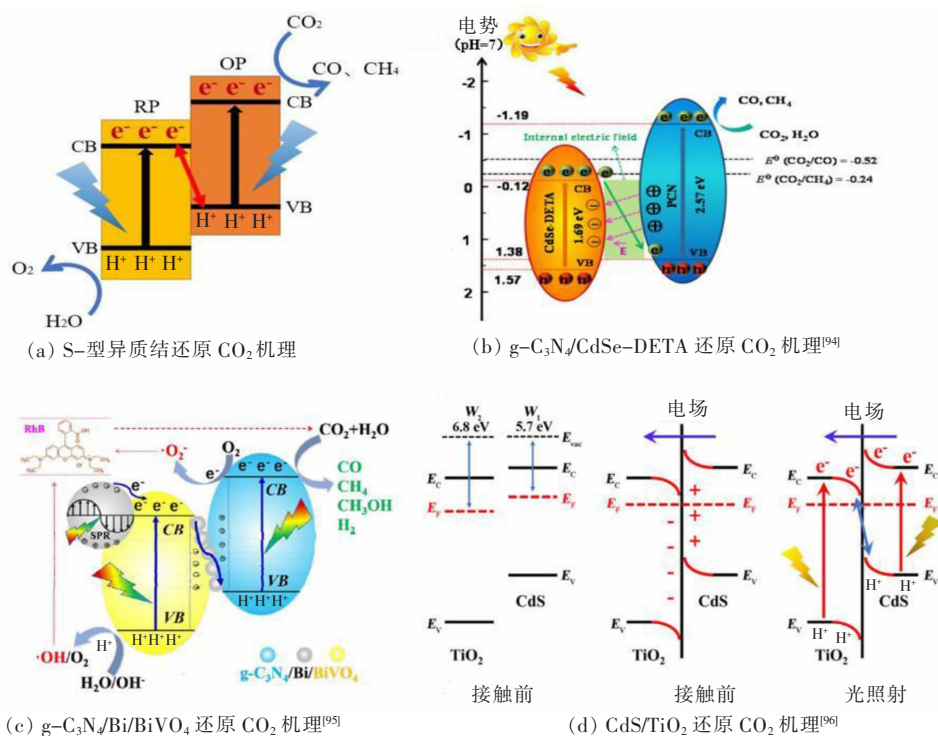


图 4 S-型异质结 CO_2 还原

Fig. 4 CO_2 reduction by S-Scheme heterojunction

表 4 总结了用于 CO_2 还原的一些典型 S-型异质光催化剂。由表 4 可知,大部分的 S-型异质光催化剂还原 CO_2 时,光催化条件为 300 W 氙灯($\lambda \geq 420 \text{ nm}$),还原产物一般为 CO 与 CH_4 ,这是由催化剂的表面性质和 CO_2 的吸附模式共同决定的,不同的催化剂其表面和内在结构存在一定的差异,在还原 CO_2 时,其还原产物也就不一致。

4.3 污染物降解

一般而言,光催化剂对污染物的降解效率取决于其产生 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 H^+ 等氧化能力强的活性物质。在 S-型异质结光催化剂中,无用的光生载流子之间相互重新结合;而有用的光生载流子在空间上被分离和保留,使其具有较强的氧化还原能力和较高的电荷分离效率。

表 4 用于 CO₂ 还原的 S-型异质结光催化剂

Table 4 Reduction of CO₂ over S-scheme heterojunction photocatalysts

催化剂	合成方法	光催化条件	活性	参考文献
ZnMn ₂ O ₄ /ZnO	静电纺丝法和煅烧法	300 W 氙灯	CO 3.2 μmol/(g·h)	[97]
g-C ₃ N ₄ /CdSe-DETA	微波水热法	300 W 氙灯(λ≥420 nm)	CO 25.87 μmol/(g·h)	[94]
g-C ₃ N ₄ /Bi/BiVO ₄	原位还原法	可见光(λ≥420 nm)	CO 1.25 μmol/(g·h)	[95]
TiO ₂ /C ₃ N ₄ /Ti ₃ C ₂	原位生长法	300 W 氙灯(λ≥420 nm)	CO 4.39 μmol/(g·h)	[98]
			CH ₄ 1.20 μmol/(g·h)	
g-C ₃ N ₄ /Bi ₁₂ O ₁₇ Cl ₂	原位生长法	300 W 氙灯(λ≥420 nm)	CH ₄ 24.4 μmol/(g·h)	[99]
CdS/TiO ₂	水热合成法	350 W 氙灯	CH ₄ 27.85 μmol/(g·h)	[96]

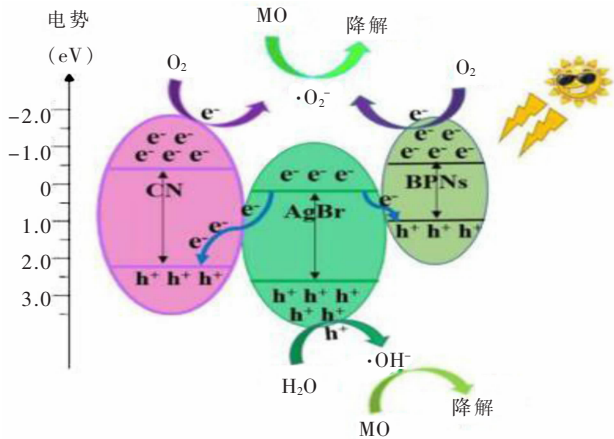


图 5 g-C₃N₄/AgBr/BPNs 电荷分离转移^[100]

Fig. 5 Charge separation and transfer diagram of g-C₃N₄/AgBr/BPNs^[100]

WANG 等^[100]采用简单的共沉淀法合成了 g-C₃N₄/AgBr/BPNs 三元异质结光催化剂。与纯 AgBr 和 g-C₃N₄/AgBr 异质结光催化剂相比, g-C₃N₄/AgBr/BPNs 显示出更高的载流子分离效率。同时,在 AgBr 中引入 BPNs 和 g-C₃N₄ 形成了双 S-型异质结光催化剂, 进一步提高了 g-C₃N₄/AgBr/BPNs 三元光催化剂的稳定性和可见光催化活性。

如图 5 所示,与标准氢电极(NHE)相比, g-C₃N₄ 和 AgBr 的 CB 位置分别为 -0.413 eV 和 0.157 eV, VB 位置分别为 2.297 eV 和 2.577 eV。光生电子从 AgBr 的 CB 转移到 g-C₃N₄ 的 VB 位置, 积累在 g-C₃N₄ 的 CB 位置的电子与 O₂ 反应形成 ·O₂⁻, AgBr 的 VB 位置的空穴与 H₂O 反应生成 ·OH⁻, 产生的 ·O₂⁻ 和 ·OH⁻ 活性物质光催化降解 MO。与 AgBr 相比, AgBr/BPNs 复合光催化剂对 MO 的降解效果大大提高, 证明 AgBr 和 BPNs 具有较强的电荷转移能力。AgBr 的 VB 位置的许多空穴失去了与电子复合的机

会, 生成 ·OH⁻ 完成 MO 的光催化分解。g-C₃N₄ 和 BPNs 共同促进了光生电子-空穴的分离并抑制了电荷的复合。这说明 g-C₃N₄/AgBr/BPNs 的光催化活性比 AgBr 和 AgBr/BPNs 材料有着显著的提高。

表 5 总结了用于降解污染物的典型 S-型异质结光催化剂, 大部分的 S-型异质结光催化剂光催化条件采用 300 W 氙灯照射。一般情况下, 光催化剂对污染物的降解效率取决于其产生具有较强氧化能力的活性物质的多少, 不同的催化剂其降解污染物能力的差异性由此体现。

4.4 灭 菌

有研究证明, 通过氯化或臭氧氧化来灭活细菌会产生致癌副产品, 而且紫外线消毒对某些抗紫外线细菌不起作用, 因此需要寻找一种合适的方法灭菌^[109-114]。使用半导体光催化来灭菌^[115]已经引起了广大研究者的极大兴趣, 因为这种技术对环境友好、没有副产品、且节能。

XIA 等通过原位湿化学和随后的热处理, 合成 S-型 2D/2D CeO₂/PCN 光催化剂。该 S-型异质结光催化剂在可见光照射(λ≥420 nm)下对金黄色葡萄球菌显示出高效的光催化杀菌率(88.1%), 明显高于纯 CeO₂(32.2%)和 PCN(10.7%)^[116]。

如图 6(a)和图 6(b)所示, 光照的空白实验的菌落略少于无光照的空白实验, 说明光照对金黄色葡萄球菌的杀灭作用非常弱, 图 6(c)荧光染料映射图进一步证实, 光照后几乎所有细菌都是活的。如图 6(d)和图 6(e)所示, 对于单一的 PCN, 菌落数在光照前和光照后几乎没有差异, 灭菌率为 10.7%。图 6(f)荧光染料映射图表明, 在荧光作用下, 只有一小部分细菌被杀死。如图 6(g)和图 6(h)所示, 对于单一的 CeO₂, 光照后的菌落数与无光照时相比有所减少, 灭菌率为

表 5 用于降解污染物的 S-型异质结光催化剂

Table 5 Degradation of pollutants over S-scheme heterojunction photocatalysts

催化剂	合成方法	光催化条件	污染物类型	参考文献
BiOCl/CuBi ₂ O ₄	热溶剂法	300 W 氙灯	双氯芬酸降解 90%;NO 降解 40%	[101]
S-PCN/WO _{2.72}	溶剂蒸发诱导自组装法	300 W 氙灯(420 nm< λ <780 nm)	四环素降解 80%;罗丹明 B 降解 100%	[84]
BiOBr/BiOAc _{1-x} Br _x	共沉淀法	500 W 氙灯(λ >420 nm)	四环素降解 99.2%;罗丹明 B 降解 99.4%	[102]
g-C ₃ N ₄ /AgBr/BPNs	共沉淀法	300 W 氙灯	甲基橙降解 98%	[100]
Bi ₂ S ₃ /MoO ₃ /C ₃ N ₄	高温固相法	500 W 氙灯(λ >420 nm)	甲基橙降解 80%	[103]
g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ MoO ₆	高温固相法	400 W 卤素灯	苯酚降解	[87]
(Ag ⁰ -Ag ⁺)/Ag ₂ Ta ₄ O ₁₁ /Ag (Nb _{0.5} Ta _{0.5}) ₂₆ O ₆₉	固体热法	300 W 氙灯	甲醛还原 100%	[104]
WO ₃ /TiO ₂	原位煅烧法	375 W 汞灯(λ <365 nm)	甲基橙降解 37%;罗丹明 B 降解 40%; 双酚 A 降解 37%	[105]
g-C ₃ N ₄ /Bi/BiVO ₄	原位还原法	可见光(λ >420 nm)	罗丹明 B 降解 100%	[95]
Bi ₂ O ₃ /TiO ₂	原位光还原沉淀法	300 W 氙灯(λ <310 nm)	苯酚降解 45%	[106]
g-C ₃ N ₄ /ZrO ₂	高温煅烧法	300 W 氙灯(420 nm< λ <760 nm)	甲基橙降解 50%;罗丹明 B 降解 82%; 酸橙 II 降解 98%	[107]
MoS ₂ /CdIn ₂ S ₄	原位水热法	可见光(λ >420 nm)	罗丹明 B 降解 100%	[108]

32.2%。在图 6(i)荧光染料映射图中,橙色区域反映光照后某一部分细菌被破坏。如图 6(j)和图 6(k)所示,对于 CeO₂/PCN 复合材料,菌落数在光照后有着显著的减少,灭菌率高达 88.1%。图 6(l)荧光染料映

射图显示,几乎所有的细菌在光照后都被杀死,这表明 CeO₂/PCN 复合材料在光照下表现出优异的抗菌性能。图 6(m)和图 6(n)总结上述在光照和无光照下菌落的数目,以及制备样品的灭菌率。

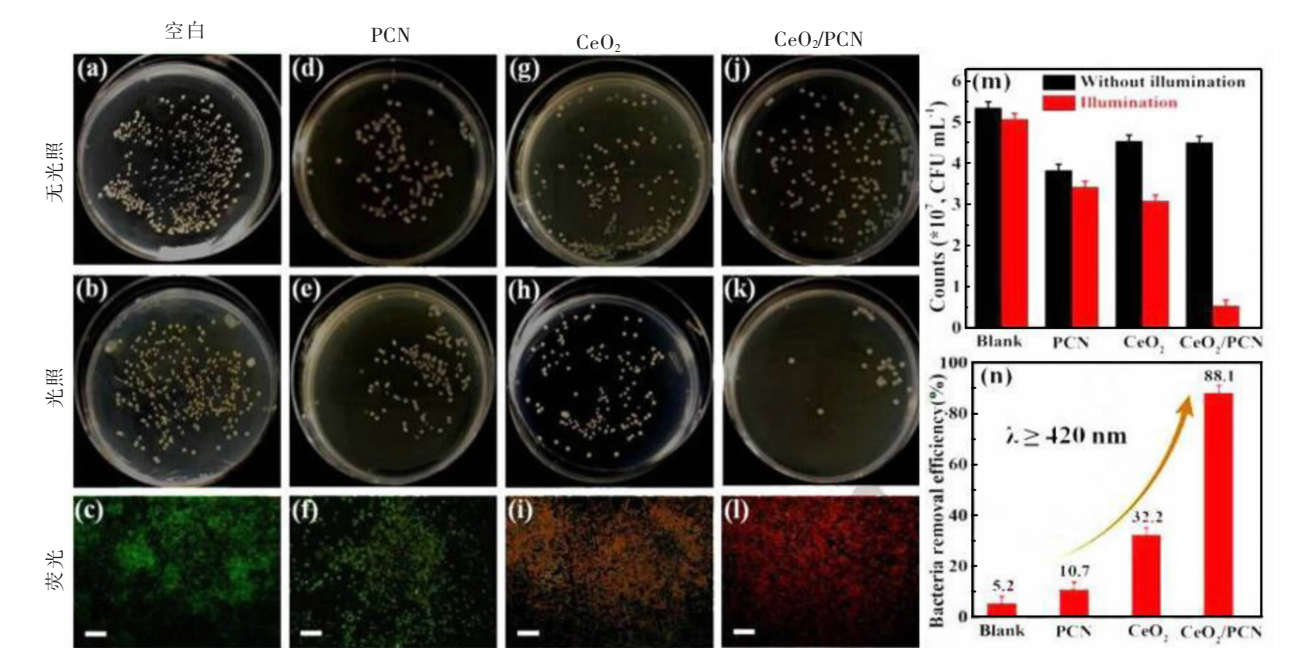


图 6 光催化剂的光催化抗菌实验^[116]

Fig. 6 Photocatalytic antibacterial experiment of photocatalyst^[116]

5 结 论

S-型光催化剂由于其独特的载流子转移模式,具有很强的氧化还原能力,但S-型异质结仍处于起步阶段。可以从以下3个方面进一步提高S-型异质结光催化剂的光催化性能:

1) 通过掺杂其他元素,调整RP和OP的费米能级,扩大RP和OP之间的费米能级差距。

2) 通过共催化剂修饰,提升电荷分离和降低光催化反应垒。

3) 通过形态工程与界面调控,提高S-型光催化剂的光催化性能。

例如,2D/2D复合结构具有较大的接触面积,因此光生载流子很容易在光催化剂表面分离扩散,参与氧化还原反应。另外通过原位实验和理论模拟相结合,有利于在分子和原子水平解释S-型光催化剂的机理。同时可以拓宽S-型异质结光催化剂的应用范围,如医学、选择性有机合成等。

参考文献:

- [1] BHRUDIN N N, NAWI M A. Immobilized titanium dioxide/powdered activated carbon system for the photocatalytic adsorptive removal of phenol[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2018, 35(7): 1532–1541.
- [2] CHEN X, ZHANG J, ZENG J, et al. Novel 3D/2D heterojunction photocatalysts constructed by three-dimensional In_2S_3 dandelions and ultrathin hexagonal SnS_2 nanosheets with excellent photocatalytic and photoelectrochemical activities[J]. Applied Surface Science, 2019, 463: 693–703.
- [3] YANG J, ZHU X, MO Z, et al. A multidimensional In_2S_3 - CuInS_2 heterostructure for photocatalytic carbon dioxide reduction[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2018, 5(12): 3163–3169.
- [4] YUAN X, JIANG L, LIANG J, et al. In-situ synthesis of 3D microsphere-like $\text{In}_2\text{S}_3/\text{InVO}_4$ heterojunction with efficient photocatalytic activity for tetracycline degradation under visible light irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 371–381.
- [5] XIAO T, TANG Z, YANG Y, et al. In situ construction of hierarchical $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite hollow microspheres as a Z-scheme photocatalyst for the degradation of antibiotics[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 220: 417–428.
- [6] JIANG R, WU D, LU G, et al. Modified 2D–2D $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{BiOCl}$ van der Waals heterojunctions with CQDs: accelerated charge transfer and enhanced photocatalytic activity under vis- and NIR-light[J]. Chemosphere, 2019, 227: 82–92.
- [7] ZHAO S, HU F, LI J. Hierarchical core-shell $\text{Al}_2\text{O}_3@ \text{Pd-CoAlO}$ microspheres for low-temperature toluene combustion[J]. Acs Catalysis, 2016, 6(6): 3433–3441.
- [8] 姜向东, 魏崇, 李炳鑫, 等. $\text{C@ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料的可见光催化性能研究[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2019, 47(5): 78–84.
- [9] 王颖, 杨传玺, 王小宁, 等. 二维光催化材料研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2021, 12(2): 30–42.
- [10] ZHAO Y, LIANG X, SHI H, et al. Photocatalytic activity enhanced by synergistic effects of nano-silver and ZnSe quantum dots co-loaded with bulk $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for Ceftriaxone sodium degradation in aquatic environment[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 353: 56–68.
- [11] XU Y, GE F, CHEN Z, et al. One-step synthesis of Fe-doped surface-alkalinized $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and their improved visible-light photocatalytic performance[J]. Applied Surface Science, 2019, 469: 739–746.
- [12] XU Y, LIU J, XIE M, et al. Construction of novel CNT/LaVO_4 nanostructures for efficient antibiotic photodegradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 357: 487–497.
- [13] SHARMA G, KUMAR A, NAUSHAD M, et al. Photoremediation of toxic dye from aqueous environment using monometallic and bimetallic quantum dots based nanocomposites[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 172: 2919–2930.
- [14] YE Z, LI J, ZHOU M, et al. Well-dispersed nebula-like $\text{ZnO/CeO}_2@ \text{HNTs}$ heterostructure for efficient photocatalytic degradation of tetracycline[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 304: 917–933.
- [15] LI X, CHEN D, LI N, et al. AgBr-loaded hollow porous carbon nitride with ultrahigh activity as visible light photocatalysts for water remediation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 229: 155–162.
- [16] WANG S, GUAN B Y, LU Y, et al. Formation of hierarchical In_2S_3 - CdIn_2S_4 heterostructured nanotubes for efficient and stable visible light CO_2 reduction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(48): 17305–17308.
- [17] XU F, ZHU B, CHENG B, et al. 1D/2D $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ hybrid nanostructures for enhanced photocatalytic CO_2 reduction[J]. Advanced Optical Materials, 2018, 6(23): 1800911.
- [18] LOW J, DAI B, TONG T, et al. In situ irradiated X-ray photoelectron spectroscopy investigation on a direct Z-scheme TiO_2/CdS composite film photocatalyst[J]. Advanced Materials, 2019, 31(6): 1802981.
- [19] MIYAUCHI M, IRIE H, LIU M, et al. Visible-light-sensitive photocatalysts: nanocluster-grafted titanium dioxide for indoor environmental remediation[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2016, 7(1): 75–84.
- [20] 刘山虎, 许庆峰, 邢瑞敏, 等. 二氧化钛光催化技术应用于室内甲醛降解的研究进展[J]. 化学研究, 2016, 27(4): 502–513.
- [21] ZHU X, CHANG D L, LI X S, et al. Inherent rate constants and humidity impact factors of anatase TiO_2 film in photocatalytic removal of formaldehyde from air[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 279: 897–903.
- [22] MAMAGHANI A H, HAGHIGHAT F, LEE C S. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: the state-of-the-art[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 203: 247–269.
- [23] PETER I J, VIGNESH G, VIJAYA S, et al. Enhancing the power conversion efficiency of $\text{SrTiO}_3/\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ quantum dot based

- solar cell using phosphor[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 494: 551–560.
- [24] HU B, CAI F, CHEN T, et al. Hydrothermal synthesis g-C₃N₄/Nano-InVO₄ nanocomposites and enhanced photocatalytic activity for hydrogen production under visible light irradiation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(33): 18247–18256.
- [25] LIU S, XIA J, YU J. Amine-functionalized titanate nanosheet-assembled yolk@ shell microspheres for efficient cocatalyst-free visible-light photocatalytic CO₂ reduction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(15): 8166–8175.
- [26] LIU X, YE M, ZHANG S, et al. Enhanced photocatalytic CO₂ valorization over TiO₂ hollow microspheres by synergetic surface tailoring and Au decoration[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(47): 24245–24255.
- [27] WEON S, CHOI J, PARK T, et al. Freestanding doubly open-ended TiO₂ nanotubes for efficient photocatalytic degradation of volatile organic compounds[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 205: 386–392.
- [28] FRIEDMANN D, HAKKI A, KIM H, et al. Heterogeneous photocatalytic organic synthesis: state-of-the-art and future perspectives[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(20): 5391–5411.
- [29] SUN H, DONG B, SU G, et al. Modification of TiO₂ nanotubes by WO₃ species for improving their photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 343: 181–187.
- [30] BAJOROWICZ B, KOWALSKA E, NADOLNA J, et al. Preparation of CdS and Bi₂S₃ quantum dots co-decorated perovskite-type KNbO₃ ternary heterostructure with improved visible light photocatalytic activity and stability for phenol degradation[J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(42): 15232–15245.
- [31] LIU W, ZHONG D, DAI Z, et al. Synergetic utilization of photoabsorption and surface facet in crystalline/amorphous contacted BiOCl-Bi₂S₃ composite for photocatalytic degradation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 780: 907–916.
- [32] SHI H, WANG C, ZHAO Y, et al. Highly efficient visible light driven photocatalytic inactivation of E. coli with Ag QDs decorated Z-scheme Bi₂S₃/SnIn₄S₈ composite[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 403–413.
- [33] NAUSHAD M, SHARMA G, ALOTHMAN Z A. Photodegradation of toxic dye using Gum Arabic-crosslinked-poly(acrylamide)/Ni(OH)₂/FeOOH nanocomposites hydrogel[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 241: 118263.
- [34] LI F, LAN X, WANG L, et al. An efficient photocatalyst coating strategy for intimately coupled photocatalysis and biodegradation (ICPB): Powder spraying method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123092.
- [35] 丁志伟,张鹏,刘玉民. CdS QDs/Bi₂MoO₆ 异质结光催化剂的制备及光催化性能研究[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2020, 48(4): 58–65.
- [36] HOU Y, LI X, ZHAO Q, et al. Role of hydroxyl radicals and mechanism of Escherichia coli inactivation on Ag/AgBr/TiO₂ nanotube array electrode under visible light irradiation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(7): 4042–4050.
- [37] BAI S, ZHANG N, GAO C, et al. Defect engineering in photocatalytic materials[J]. *Nano Energy*, 2018, 53: 296–336.
- [38] QU Y, DUAN X. Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(7): 2568–2580.
- [39] TERANISHI T, SAKAMOTO M. Charge separation in type-II semiconductor heterodimers[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(17): 2867–2873.
- [40] 魏龙福,余长林,陈建钊,等. 水热法合成 Ag₂CO₃/ZnO 异质结复合光催化剂及其光催化性能[J]. *有色金属科学与工程*, 2014, 5(1): 47–47.
- [41] 薛霜霜,何洪波,吴榛,等. 研磨-焙烧法制备 BiOI/BiOBr 异质结光催化剂及其光催化性能[J]. *有色金属科学与工程*, 2017, 8(1): 86–88.
- [42] LOW J, JIANG C, CHENG B, et al. A review of direct Z-scheme photocatalysts[J]. *Small Methods*, 2017, 1(5): 1700080.
- [43] KUMAR A, PRAJAPATI P K, PAL U, et al. Ternary rGO/InVO₄/Fe₂O₃ Z-scheme heterostructured photocatalyst for CO₂ reduction under visible light irradiation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(7): 8201–8211.
- [44] BHOSALE R, JAIN S, VINOD C P, et al. Direct Z-scheme g-C₃N₄/FeWO₄ nanocomposite for enhanced and selective photocatalytic CO₂ reduction under visible light[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(6): 6174–6183.
- [45] HE F, MENG A, CHENG B, et al. Enhanced photocatalytic H₂-production activity of WO₃/TiO₂ step-scheme heterojunction by graphene modification[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(1): 9–20.
- [46] 黄海猛,王常旺,肖林昊. 非简并半导体中费米能级的简单计算及应用[J]. *大学物理*, 2020, 39(1): 29–32.
- [47] XU C, LIU X, LI D, et al. Coordination of π -Delocalization in g-C₃N₄ for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(17): 20114–20124.
- [48] LOW J, YU J, JARONIEC M, et al. Heterojunction photocatalysts[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(20): 1601694.
- [49] SUN S. Recent advances in hybrid Cu₂O-based heterogeneous nanostructures[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(25): 10850–10882.
- [50] XIAO J, XIE Y, CAO H. Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation[J]. *Chemosphere*, 2015, 121: 1–17.
- [51] 曾德彬,杨凯,李笑笑,等. Ag₂CO₃@AgBr 复合光催化剂的制备、表征及其可见光催化性能[J]. *有色金属科学与工程*, 2018, 9(1): 51–59.
- [52] LIU J J, CHENG B, YU J. A new understanding of the photocatalytic mechanism of the direct Z-scheme g-C₃N₄/TiO₂ heterostructure[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(45): 31175–31183.
- [53] ZENG D, YANG K, YU C, et al. Phase transformation and microwave hydrothermal guided a novel double Z-scheme ternary vanadate heterojunction with highly efficient photocatalytic performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 237: 449–463.
- [54] ZHOU D, CHEN Z, YANG Q, et al. Facile Construction of g-C₃N₄ Nanosheets/TiO₂ Nanotube Arrays as Z-Scheme Photocatalyst with Enhanced Visible-Light Performance[J]. *ChemCatChem*, 2016, 8(19): 3064–3073.
- [55] SHAO B, LIU X, LIU Z, et al. A novel double Z-scheme photo-

- catalyst $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ with enhanced visible-light photocatalytic performance for antibiotic degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 368: 730–745.
- [56] XU Q, ZHANG L, CHENG B, et al. S–Scheme Heterojunction Photocatalyst[J]. *Chem*, 2020, 6 (7): 1543–1559.
- [57] 樊谨蕊, 陈静, 李江, 等. X射线辐照合成金纳米颗粒及其原位表征[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2021, 39(4): 3–12.
- [58] BARR T L. *Modern ESCA: The principles and practice of X-ray photoelectron spectroscopy*[M]. New York: CRC Press, 2020.
- [59] 王冰花, 陈金龙, 张彬. 原子力显微镜在分子表征中的应用[J/OL]. *高分子学报*: 1–15[2021–09–16].
- [60] 张薇, 侯雯, 李楠, 等. 基于原子力显微镜的单分子力谱技术在分子表征中的应用[J/OL]. *高分子学报*: 1–24[2021–09–16].
- [61] NOSAKA Y, NOSAKA A Y. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(17): 11302–11336.
- [62] DENG Y, ZHAO R. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment[J]. *Current Pollution Reports*, 2015, 1(3): 167–176.
- [63] HUANG C P, DONG C, TANG Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment[J]. *Waste Management*, 1993, 13(5–7): 361–377.
- [64] LIANG Y H, LIAO M W, MISHRA M, et al. Fabrication of $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{ZnO}$ direct Z–scheme photocatalyst for hydrogen generation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(35): 19162–19167.
- [65] WANG S, ZHU B, LIU M, et al. Direct Z–scheme ZnO/CdS hierarchical photocatalyst for enhanced photocatalytic H_2 –production activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 243: 19–26.
- [66] XU F, ZHANG L, CHENG B, et al. Direct Z–scheme TiO_2/NiS core–shell hybrid nanofibers with enhanced photocatalytic H_2 –production activity[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(9): 12291–12298.
- [67] 王占国. 半导体材料研究的新进展[J]. *半导体技术*, 2002, 8(3): 12–14.
- [68] 孙朝宁, 贺光辉, 赵振博, 等. 半导体材料国内外标准研究进展[J]. *中国标准化*, 2021(15): 132–135, 146.
- [69] SCHRODER D K. *Semiconductor material and device characterization*[M]. Phoenix: Lieber press, 2009.
- [70] SCHNEIDER J J, HOFFMANN R C, ENGSTLER J, et al. A printed and flexible field–effect transistor device with nanoscale zinc oxide as active semiconductor material[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(18): 3383–3387.
- [71] XU Q, ZHANG L, YU J, et al. Direct Z–scheme photocatalysts: principles, synthesis, and applications[J]. *Materials Today*, 2018, 21(10): 1042–1063.
- [72] ZHANG J, XU Q, FENG Z, et al. Importance of the relationship between surface phases and photocatalytic activity of TiO_2 [J]. *Angewandte Chemie*, 2008, 120(9): 1790–1793.
- [73] DONG H, ZHANG X, LI J, et al. Construction of morphology–controlled nonmetal 2D/3D homojunction towards enhancing photocatalytic activity and mechanism insight[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 263: 118270.
- [74] 温福宇, 杨金辉, 宗旭, 等. 太阳能光催化制氢研究进展[J]. *化学进展*, 2009, 21(11): 2285–2302.
- [75] WANG Q, HISATOMI T, JIA Q, et al. Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1% [J]. *Nature Materials*, 2016, 15(6): 611.
- [76] KUMAR S S, HIMABINDU V. Hydrogen production by PEM water electrolysis–A review[J]. *Materials Science for Energy Technologies*, 2019, 2(3): 442–454.
- [77] DAWOOD F, ANDA M, SHAFIULLAH G M. Hydrogen production for energy: An overview[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(7): 3847–3869.
- [78] ZHANG S, FAN Q, XIA R, et al. CO_2 reduction: from homogeneous to heterogeneous electrocatalysis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(1): 255–264.
- [79] RANRAN J, JARONIEC M, QIAO S Z. Cocatalysts in semiconductor–based photocatalytic CO_2 reduction: achievements, challenges, and opportunities[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(7): 1704649.
- [80] KHAKI M R D, SHAFEEYAN M S, RAMAN A A A, et al. Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation–A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 198: 78–94.
- [81] HUANG B C, JIANG J, HUANG G X, et al. Sludge biochar–based catalysts for improved pollutant degradation by activating peroxymonosulfate[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(19): 8978–8985.
- [82] LIU H, MA S, SHAO L, et al. Defective engineering in graphitic carbon nitride nanosheet for efficient photocatalytic pathogenic bacteria disinfection[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 261: 118201.
- [83] YU N, WANG X, QIU L, et al. Bacteria–triggered hyaluronan/AgNPs/gentamicin nanocarrier for synergistic bacteria disinfection and wound healing application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122582.
- [84] LI X, KANG B, DONG F, et al. Enhanced photocatalytic degradation and $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ production performance of S–pCN/ $\text{WO}_{2.72}$ S–scheme heterojunction with appropriate surface oxygen vacancies[J]. *Nano Energy*, 2021, 81: 105671–105679.
- [85] FU J, XU Q, LOW J, et al. Ultrathin 2D/2D $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ step–scheme H_2 –production photocatalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 243: 556–565.
- [86] CHEN Y, SU F, XIE H, et al. One–step construction of S–scheme heterojunctions of N–doped MoS_2 and S–doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126498.
- [87] ZHEN Y, YANG C, SHEN H, et al. Photocatalytic performance and mechanism insights of a S–scheme $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ heterostructure in phenol degradation and hydrogen evolution reactions under visible light[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22 (45): 26278–26288.
- [88] LI H, WANG G, GONG H, et al. Hollow nanorods and amorphous Co_9S_8 quantum dots construct S–scheme heterojunction for effi-

- cient hydrogen evolution[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(1): 648–659.
- [89] GE H, XU F, CHENG B, et al. S-scheme heterojunction TiO_2/CdS nanocomposite nanofiber as H_2 -production photocatalyst[J]. Chem Cat Chem, 2019, 11(24): 6301–6309.
- [90] HU T, DAI K, ZHANG J, et al. Noble-metal-free Ni_2P modified step-scheme $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{CdS}$ -diethylenetriamine for photocatalytic hydrogen production under broadband light irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 269: 118844.
- [91] XU Q, MA D, YANG S, et al. Novel g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ S-scheme isotype heterojunction for improved photocatalytic hydrogen generation[J]. Applied Surface Science, 2019, 495: 143555.
- [92] 梅子慧, 王国宏, 严素定, 等. 微波辅助快速制备 2D/1D $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ S-型异质结及其光催化制氢性能[J]. 物理化学学报, 2020, 37(6): 2009097–0.
- [93] 张梦凡, 张振民, 贾静雯, 等. Z-型异质结光催化剂的设计、制备和应用研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2020, 11(3): 18–32.
- [94] HUO Y, ZHANG J, DAI K, et al. Amine-modified S-scheme porous g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{CdSe}$ -diethylenetriamine composite with enhanced photocatalytic CO_2 reduction activity[J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(1): 956–968.
- [95] XIE Q, HE W, LIU S, et al. Bifunctional S-scheme g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}/\text{BiVO}_4$ hybrid photocatalysts toward artificial carbon cycling[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, 41(1): 140–153.
- [96] WANG Z, CHEN Y, ZHANG L, et al. Step-scheme CdS/TiO_2 nanocomposite hollow microsphere with enhanced photocatalytic CO_2 reduction activity[J]. Journal of Materials Science Technology, 2020, 56: 143–150.
- [97] DENG H, FEI X, YANG Y, et al. S-scheme heterojunction based on p-type ZnMn_2O_4 and n-type ZnO with improved photocatalytic CO_2 reduction activity[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 409.
- [98] HE F, ZHU B, CHENG B, et al. 2D/2D/0D $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{MXene}$ composite S-scheme photocatalyst with enhanced CO_2 reduction activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 272: 119006.
- [99] HUO Y, ZHANG J, WANG Z, et al. Efficient interfacial charge transfer of 2D/2D porous carbon nitride/bismuth oxychloride step-scheme heterojunction for boosted solar-driven CO_2 reduction[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 585: 684–693.
- [100] WANG P, LIU Y, JIANG N, et al. Double S-scheme AgBr heterojunction co-modified with g- C_3N_4 and black phosphorus nanosheets greatly improves the photocatalytic activity and stability[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 329: 115540.
- [101] WU S, YU X, ZHANG J, et al. Construction of $\text{BiOCl}/\text{CuBi}_2\text{O}_4$ S-scheme heterojunction with oxygen vacancy for enhanced photocatalytic diclofenac degradation and nitric oxide removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 411: 128555.
- [102] JIA X, HAN Q, LIU H, et al. A dual strategy to construct flowerlike S-scheme $\text{BiOBr}/\text{BiOAc1-Br}$ heterojunction with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 399: 125701.
- [103] CHEN J, LIU T, ZHANG H, et al. One-pot preparation of double S-scheme $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{MoO}_3/\text{C}_3\text{N}_4$ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity originated from the effective charge pairs partition and migration[J]. Applied Surface Science, 2020, 527: 146788.
- [104] WU Y, SONG M, CHAI Z, et al. Integrating an Ag^0-Ag^+ mediated $\text{Ag}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}/\text{Ag}_8(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_{26}\text{O}_{69}$ heterojunction to quickly decontaminate indoor gaseous formaldehyde under indoor temperature, humidity and sunlight irradiation conditions[J]. Environmental Science: Nano, 2020, 7(6): 1831–1840.
- [105] MENG S, SUN W, ZHANG S, et al. Insight into the Transfer Mechanism of Photogenerated Carriers for WO_3/TiO_2 Heterojunction Photocatalysts: Is It the Transfer of Band-Band or Z-Scheme Why[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122 (46): 26326–26336.
- [106] RONGAN H, HAIJUAN L, HUIMIN L, et al. S-scheme photocatalyst $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanofiber with improved photocatalytic performance [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 52: 145–151.
- [107] ZHANG K, ZHOU M, YU C, et al. Construction of S-scheme g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ZrO}_2$ heterostructures for enhancing photocatalytic disposals of pollutants and electrocatalytic hydrogen evolution[J]. Dyes and Pigments, 2020, 180: 108525.
- [108] ZHANG B, SHI H, HU X, et al. A novel S-scheme $\text{MoS}_2/\text{CdIn}_2\text{S}_4$ flower-like heterojunctions with enhanced photocatalytic degradation and H_2 evolution activity[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2020, 53 (20): 205101.
- [109] UNUABONAH E I, UGWUJA C G, OMOROGIE M O, et al. Clays for efficient disinfection of bacteria in water[J]. Applied Clay Science, 2018, 151: 211–223.
- [110] DING W, JIN W, CAO S, et al. Ozone disinfection of chlorine-resistant bacteria in drinking water[J]. Water Research, 2019, 160: 339–349.
- [111] LIU H, MA S, SHAO L, et al. Defective engineering in graphitic carbon nitride nanosheet for efficient photocatalytic pathogenic bacteria disinfection[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 261: 118201.
- [112] LIN K, MARR L C. Humidity-dependent decay of viruses, but not bacteria, in aerosols and droplets follows disinfection kinetics[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 54(2): 1024–1032.
- [113] DENG J, LIANG J, LI M, et al. Enhanced visible-light-driven photocatalytic bacteria disinfection by g- C_3N_4 - AgBr [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2017, 152: 49–57.
- [114] HOU C, HE W, WANG Z, et al. Particulate-aggregated adhesives with exudate-sensitive properties and sustained bacteria disinfection to facilitate wound healing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(28): 31090–31098.
- [115] WANG W, HUANG G, JIMMY C Y, et al. Advances in photocatalytic disinfection of bacteria: development of photocatalysts and mechanisms[J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 34: 232–247.
- [116] XIA P, CAO S, ZHU B, et al. Designing a 0D/2D S-scheme heterojunction over polymeric carbon nitride for visible-light photocatalytic inactivation of bacteria[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(13): 5218–5225.