

# 构建光催化氧化-还原体系的研究进展

兰莹华<sup>1</sup> 林亚惠<sup>2</sup> 牛雅文<sup>1</sup> 张燕辉<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup> 闽南师范大学化学化工与环境学院 漳州 363000; <sup>2</sup> 漳州市长泰环境监测站 漳州 363900)

**摘要** 光催化氧化-还原体系能够同时驱动光催化氧化反应和还原反应,产生协同效应,从而提高光催化反应的活性。在此,提出了构建光催化氧化-还原体系的原则,并介绍了光催化还原硝基芳烃耦合氧化有机物、光催化还原重金属离子协同氧化有机物、光解水制氢协同氧化有机物三个方面的实例。接着,阐述了光催化氧化-还原体系的反应机理,期望通过构建光催化氧化-还原体系,更有利于太阳能转化并缓解环境和能源问题。

**关键词** 光催化氧化-还原体系 协同效应 反应机理 光催化活性

## Research Progress in the Construction of Photocatalytic Oxidation-Reduction System

Lan Yinghua<sup>1</sup>, Lin Yahui<sup>2</sup>, Niu Yawen<sup>1</sup>, Zhang Yanhui<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup> College of Chemistry, Chemical Engineering and Environment, Minnan Normal University, Zhangzhou, 363000;

<sup>2</sup> Zhangzhou City Changtai Environmental Monitor Station, Zhangzhou, 363900)

**Abstract** A photocatalytic oxidation-reduction system can actuate both photocatalytic oxidation and reduction reactions to produce the synergy effect, increasing the activity of photocatalytic reactions. Here, the principles of construction of photocatalytic oxidation-reduction systems are proposed, and three examples of the coupled oxidation of organic compounds by photocatalytic reduction of nitro-aromatics, the coupled oxidation of organic compounds by photocatalytic reduction of heavy metal ions, and the coupled oxidation of organic compounds by photolytic hydrogen production are presented. Then, the reaction mechanism of the photocatalytic oxidation-reduction system is illustrated. It is expected that the construction of a photocatalytic oxidation-reduction system will be more beneficial to solar energy conversion and alleviate environmental and energy problems.

**Keywords** Photocatalytic oxidation-reduction system, Synergetic effect, Reaction mechanisms, Photocatalytic activity

社会不断发展的同时,环境污染与能源短缺也随之加剧<sup>[1]</sup>,开发新型的清洁能源成为科研工作者的目标。光催化作为一种绿色、高效的技术<sup>[2]</sup>,已经广泛应用在环境治理和能源转换等方面<sup>[3]</sup>。光催化技术能够将光能转换为化学能<sup>[4]</sup>,从而缓解能源短缺的问题,此外,光催化也广泛应用于工业废水处理中<sup>[5,6]</sup>,Li 等<sup>[7]</sup>制备了一种新型 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>@ MIL-53(Fe)Z 型光催化剂,在可见光照射下处理四环素,实验结果表明所制备的光催化剂具有优异的光催化性能。Ehsani 等<sup>[8]</sup>使用电纺聚醚砜/二氧化钛(PES/TiO<sub>2</sub>)复合纳米纤维膜

光催化降解苯酚。还有一些科研工作者使用铁氧体光催化处理工业废水<sup>[9,10]</sup>。因此光催化有着巨大的发展潜力。然而,大多数光催化氧化反应和光催化还原反应光生载流子的潜力并没有被充分利用,只产生了还原(或氧化)产物<sup>[11]</sup>。通常,在光催化氧化还原反应过程中,研究者使用各种牺牲剂来提高反应的选择性和产物的产率<sup>[12]</sup>,但是这导致了成本的增加并削弱了载流子的利用效率,使得反应的适用性有限<sup>[13]</sup>。光催化氧化-还原体系可以分别利用光生电子和空穴同时驱动还原反应和氧化反应,产生增值产品<sup>[14]</sup>。

\* 联系人,张燕辉 男,博士,副教授,主要从事光催化、多相催化研究。E-mail:zhangyh@mnnu.edu.cn

本课题组多年来致力于光催化<sup>[15,16]</sup>、多相催化<sup>[17]</sup>方面的研究,在此笔者综述了近年来构建光催化氧化-还原体系方面相关的研究,提出了催化氧化-还原体系的构建原则,介绍了三种常见的光催化氧化还原体系,最后阐述了光催化氧化-还原体系的机理。

## 1 构建光催化氧化-还原体系的原则

### 1.1 光催化剂的选择以及带隙调控

一方面,光催化反应必须在动力学上可行,光催化剂的响应范围由其禁带宽度决定,带隙较小的光催化剂可以充分利用光,从而提高太阳能的利用率<sup>[18]</sup>。但是光催化剂的带隙不能太小,因为带隙小的光催化剂必然会导致导带和/或价带电势的降低,光生载流子的分离效率减弱,导致其氧化还原能力减弱。另一方面,要想光催化反应在热力学上可行,光催化剂的价带位置必须小于还原物的氧化电位,同时导带位置必须大于氧化物的还原电位。因此,光催化氧化-还原体系的光催化剂的选择和应用应考虑到这两个方面。

为了使光催化剂更好地应用在光催化氧化-还原体系中,需要对光催化剂的带隙进行调控。科研工作者通常通过形成异质结、掺杂金属或者碳纳米材料来改善光催化剂的可见光吸收和载流子分离效率;同样,敏化有机染料或量子点和形貌设计都有助于提高光催化剂的光利用效率和量子产率<sup>[19-23]</sup>。

此外,在光催化剂表面的反应物吸附以及产物的解吸是催化活性提高的重要原因。催化剂表面吸附的反应物越多,分子与光生载流子的反应越快;新产物的解吸速度越快,目标产物的产率和选择性就越高<sup>[24]</sup>。此外,可以将材料的尺寸减小到纳米尺寸,通过增加光催化剂的表面积来增加活性位点,进而增加反应物的吸附<sup>[25]</sup>。催化剂中孔隙的引入可以使材料的比表面积增大。然而,孔隙的引入也会影响产物和/或反应物的传质过程。因此,要实现高效的光催化氧化-还原反应,必须考虑到传质性能和催化剂表面积之间的平衡。

### 1.2 光催化效率

光催化氧化-还原体系的光催化效率是由光生电子-空穴对的分离效率决定的。为了实现这一目标,人们提出了包括掺杂、负载金属和/或构建异质结结构等各种策略。通过掺杂半导体,可以调节带

隙和载流子迁移率,从而促进氧化-还原反应。在光催化剂表面负载金属纳米颗粒也能有效提高其催化性能。例如,Pt、Pd、Au等贵金属作为电子载体,加速了载流子的快速转移,并为氧化和/或还原反应提供了活性位点,从而提高了催化剂的光催化活性。然而贵金属高昂的价格限制了它的应用。因此,科研工作者大力发展丰富的非贵金属作为替代材料,以降低光催化剂的成本。构建半导体异质结也是提高氧化-还原反应体系光催化效率的有效途径。由于材料中几乎没有电性相反的自由电荷<sup>[14]</sup>,形成的异质结可以增加催化剂的光吸收能力,大大抑制电子和空穴的复合<sup>[26]</sup>。

此外,良好的电荷分离是提高光催化活性的前提。金属纳米粒子通过表面等离子体共振(SPR)效应使电荷分离效率提高引起了人们极大的兴趣,尤其是Cu纳米粒子<sup>[27]</sup>。然而,Cu纳米粒子仍然存在光催化活性较低的问题。与其他金属合金化形成双金属是改变Cu活性位点固有活性的有效方法<sup>[28,29]</sup>。合金化后由于应变和配体效应,可调节电子转移过程,并可抑制此过程引起的电子-空穴对复合<sup>[30]</sup>。在过去的几十年里,碳基材料由于其廉价和丰富、容易合成、改性灵活、无毒和化学稳定性以及拥有大量的有机官能团可提供许多活性位点等优点而在可见光驱动的光催化中受到了关注。Song等<sup>[31]</sup>报道了一种通过聚乙烯醇和三聚氰胺膜热聚合植入石墨化碳环域(CN-GP)的超薄氮化碳异质结,石墨化碳环域的引入进一步加强了可见光区的吸收,并由于在带隙中扩展的局域电子态的形成,将吸收边延伸到近红外区。注入的石墨化碳环域可以作为电子缓冲层,有效地促进光生载流子迁移和 $\pi$ -电子离域,因此光生载流子分离效率会得到有效提高。Zeng等<sup>[32]</sup>制备了 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 肖特基结光催化剂,肖特基结的形成可以阻止光生电子的回流,形成内置电场,从而促进光生载流子的分离。此外可以通过外加磁场有效地增强光生载流子的分离,并抑制其复合的可能性,从而提高太阳能的利用效率<sup>[33]</sup>。

### 1.3 反应物和产物的选择

对于光催化氧化-还原体系来说,反应物与产物的选择也是至关重要的。首先,反应物以及产物的检测最好能够方便快捷。其次,光催化反应可以分为均相催化和多相催化两种。对于反应物来说,由于不同相之间具有传质阻力,使反应速率

降低<sup>[34]</sup>。此外,由于均相催化活性较高,因此反应体系最好是均相的。对于产物来说,均相催化的产物难以分离,而多相催化可以克服均相催化产物难分离的不足,更好地应用在工业上<sup>[35]</sup>。近年来,科研工作者已研发了多种类型的多相光催化剂并应用于光催化氧化-还原体系。

在各种多相催化体系中,气液固三相体系被应用得最广泛;相平衡也是影响多相催化的重要因素,三相平衡被广泛研究并取得一定的研究成果<sup>[36]</sup>。许多研究者<sup>[37,38]</sup>使用多孔疏水材料构建气液固三相体系,显著提高光催化反应界面的气体浓度。Sheng 等<sup>[39]</sup>借此方法提高光生电子的捕获能力,提高了光催化降解效率。Xiong 等<sup>[40]</sup>构建了润湿性可调的三相体系,提高了活性氧的生成效率,从而提高光催化效率。费建武等<sup>[41]</sup>利用亲疏不对称的双层微纳米纤维膜,将疏水层作为气体通道,将空气中的氧气传输至亲水催化层,显著提高光催化降解性能。Liu 等<sup>[42]</sup>开发了一种亲水-疏水结构的气液固三相光催化剂,将亲水  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  沉积在疏水的 ZIF-8 表面;这样的三相界面结构使  $\text{N}_2$  直接传递到光催化反应界面,显著提高光催化固氮性能。综上所述,构建三相体系可以提高光催化反应的效率。

## 2 常见的光催化氧化-还原体系

### 2.1 还原硝基芳烃耦合氧化有机物

光催化还原硝基化合物用于生产各种胺类农药、颜料和染料已被广泛研究。通常,大多数报道采用不同的空穴清除剂来清除光生空穴<sup>[43]</sup>。结果,光生空穴的氧化能力没有被利用,并且产生了副产物<sup>[44]</sup>。因此,优化光催化氧化-还原体系将硝基芳烃的还原与有机物的氧化偶联起来,可以充分利用光生电子和空穴,同时生产两种不同的化工产品<sup>[45]</sup>。例如, Yang 等以富含氧空位的

$\text{TiO}_2$  为催化剂,将苯甲醇的氧化反应与硝基芳香族化合物的还原反应耦合起来<sup>[46]</sup>。Zhang 等<sup>[47]</sup>以  $\text{CdLa}_2\text{S}_4$  光催化剂,将芳香醇的选择性氧化反应与硝基芳香族化合物的选择性还原反应耦合起来,使芳香醇的选择性氧化反应的选择性达到 90% 以上。Ning 等<sup>[48]</sup>在室温下通过简单的固相反应制备了立方相 CdS 纳米颗粒(CdS-G),其作为光催化剂,在可见光照射下将对甲氧基苯甲醇选择性氧化成对甲氧基苯甲醛,并将硝基苯还原成苯胺。与传统沉淀法和水热法制备的 CdS 相比,由于其独特的纳米结构、高比表面积和孔容、可见光吸收和光电性能,其光催化性能得到了极大的提高。Dai 等<sup>[49]</sup>报道了 CdS/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  复合材料作为光催化剂,以硝基苯和芳香醇为反应物,利用可见光驱动还原硝基苯生产苯胺的同时氧化芳香醇生产芳香醛。研究发现, CdS/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  复合材料的光催化活性和稳定性均高于原始的 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  以及 CdS 样品。此外,硝基苯的选择性还原可与不同芳香醇(苯基醇和烯丙基醇)的氧化结合。

然而,苯胺在耦合体系中的选择性仍然较低(<60%)。此外,该体系的内在机理还未被研究透彻。因此,未来的研究应深入了解光催化氧化还原反应体系的内在机理,合理提高整体工艺的选择性。目前很多关于光催化硝基芳烃还原与有机物氧化耦合的研究主要集中在金属硫化物上<sup>[50,51]</sup>。众所周知,金属硫化物基催化剂由于电子-空穴对的复合率高、光腐蚀严重、易团聚等限制,抑制其进一步大规模应用。因此,开发不同类型的光催化剂是光催化硝基芳烃的还原耦合有机物的氧化继续发展的关键。如表 1 所示,该体系的反应均需在无氧条件下进行,且反应所需溶剂皆为有毒的有机物三氟甲苯,因此今后更应注重该体系溶剂及反应条件等方面的研究。

表 1 不同催化剂用于光催化还原硝基芳烃耦合氧化有机物

Tab. 1 Different catalysts for the coupled oxidation of organic compounds by photocatalytic reduction of nitro-aromatics

催化剂	反应溶剂	反应条件	使用光源	氧化产物	还原产物	参考文献
$\text{TiO}_2$	三氟甲苯	室温,无氧	可见光	苯甲醛	苯胺	[46]
$\text{CdLa}_2\text{S}_4$	三氟甲苯	40℃,无氧	可见光	芳香醛	苯胺	[47]
立方相 CdS	三氟甲苯	50℃,无氧	可见光	芳香醛	苯胺	[48]
CdS/g- $\text{C}_3\text{N}_4$	三氟甲苯	60℃,无氧	可见光	芳香醛	苯胺	[49]
Pt/CdS	三氟甲苯	40℃,无氧	可见光	对甲氧基苯甲醛	苯胺	[50]
$\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$	三氟甲苯	50℃,无氧	可见光	芳香醛	苯胺	[51]

## 2.2 还原重金属离子协同氧化有机物

在水体污染物体系中,通常同时存在有机物和重金属离子<sup>[52]</sup>。二者之间可以发生多元混合,进一步加剧水体污染处理的难度。光催化技术作为一种先进技术,在光催化氧化有机污染物以及光催化还原重金属离子方面已经取得显著成果,但仍然存在效率较低等问题。理论上,有机物和重金属离子可以分别作为光催化反应的电子给体和电子受体。两者共存时,有机物会与空穴反应,阻止光生电子与空穴再次复合,重金属离子捕获光生电子的效率因此提高;反之,重金属离子与光生电子发生还原反应,促进更多的光生空穴与有机物反应。因此,当有机物与重金属离子共存时,二者发生协同效应<sup>[53]</sup>。封享华等<sup>[54]</sup>利用 Fe(III)-OH 为催化剂同时引发水中 Cr(VI) 光还原和甲基橙光氧化,并研究了 Cr(VI) 和甲基橙浓度对活性的影响,并对其反应机理进行了探究。赵文玉等<sup>[55]</sup>使用氮掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化氧化污染物协同还原六价铬,探讨了氮掺杂对反应活性的影响,同时推测了其可能的反应机理。Gong 等<sup>[56]</sup>综述了铁基材料作为光催化剂同时去除水环境中的重金属和有机污染物,探讨了 pH、初始浓度以及二者之间竞争关系以及拮抗作用、协同作用对

同时去除水体中重金属和有机污染物的影响。本课题组<sup>[57,58]</sup>在这方面也进行了许多研究,发现有机物与重金属离子同时存在时的光催化反应效率远远大于二者单独存在时。但是,这方面的研究仍存在材料本身的局限性问题,例如所使用的催化剂大多为 TiO<sub>2</sub> 基复合材料<sup>[59]</sup>及铁基复合材料<sup>[56]</sup>。TiO<sub>2</sub> 存在带隙较大、可见光响应较小、光生电子-空穴对分离率较低等问题,使其光催化效率较差<sup>[60]</sup>。而且,铁基复合材料存在价格昂贵、容易受 pH 和温度等不同因素的影响<sup>[61]</sup>。此外,缺少关于光催化还原重金属离子协同氧化有机物反应机理的研究,当前研究大多针对单一重金属离子和有机物,然而被污染水体中存在着许多重金属离子和有机物。光催化氧化有机物方面,不同重金属离子对光催化氧化有机污染物的影响有待进一步研究,不同有机污染物的分子结构不一样,降解机理和途径也有所差异;光催化还原重金属离子方面,不同重金属离子之间会发生协同效应,不同有机物对光催化还原金属离子的速率影响不同<sup>[59]</sup>。因此这方面的研究只能停留在实验室水平,无法广泛应用在工业生产中。如表 2 所示,这方面研究所使用的重金属离子皆为 Cr(VI),因此需要开发适合处理更多种重金属离子的催化体系。

表 2 不同催化剂用于光催化还原重金属离子协同氧化有机物

Tab. 2 Different catalysts for the coupled oxidation of organic compounds by photocatalytic reduction of heavy metal ions

催化剂	反应溶剂	反应条件	使用光源	氧化有机物	还原重金属离子	参考文献
TiO <sub>2</sub> /磁性海泡石	水	酸性	紫外可见光	2,4-二氯酚	Cr(VI)	[53]
Fe(III)-OH	水	室温	紫外可见光	甲基橙	Cr(VI)	[54]
氮掺杂 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	水	室温	可见光	罗丹明 B	Cr(VI)	[55]
RCO-ZnO	水	室温	紫外可见光	环丙沙星	Cr(VI)	[57]
花瓣状 ZnO	水	室温	紫外可见光	双酚 A	Cr(VI)	[58]
TiO <sub>2</sub>	水	常温常压	紫外可见光	氯代苯酚	Cr(VI)	[80]

## 2.3 光解水制氢协同氧化有机物

氢气是一种绿色高效的清洁能源。自 1972 年首次发现 TiO<sub>2</sub> 光解水产氢以来,光催化产氢成为制备氢气的方法之一<sup>[62]</sup>。光解水制氢由于半导体光生电子-空穴对复合速率高、逆反应剧烈等问题,导致了光催化产氢效率较低。因此,通常需要加入牺牲剂<sup>[63]</sup>,但是,牺牲剂的加入增加了经济成本并且浪费了光生空穴的氧化能力,使其在实践中难以应用<sup>[64]</sup>。因此,利用有机污染物作为光催化制氢的电子给体成为一种新的研究方向,在降解污染物的同时还可以将太阳能转化为氢能,解决了环境污染和能源短缺两大难题。

光催化制氢反应的反应机理和条件与光催化降解有机污染物存在着很大的差异。而将两者结合起来,可以实现同时产氢和氧化有机污染物,即“双功能光催化”<sup>[65]</sup>。太阳能光催化制氢协同氧化有机污染物是以有机污染物作为电子给体,在污染物被氧化的同时实现太阳能向氢能的能量转化。自 Li 等<sup>[66]</sup>首次利用 Pt/TiO<sub>2</sub> 为催化剂、甲酸作为电子给体显著提高光催化产氢效率以来,这方面的研究就吸引了科研工作者的关注。Badawy 等<sup>[67]</sup>考察了不同 pH 对 H<sub>2</sub> 析出的影响,发现在 pH 为 3 时,H<sub>2</sub> 析出量最大,同时 COD 去除率为 87%。Liu 等<sup>[68]</sup>利用 MOF 首先实现同时光催化分解水产氢和苯胺的氧化,发现 MOF 结构

中高度共轭的 s-三嗪基团是高效电荷分离和优良光催化活性的关键。Jiang 等<sup>[69]</sup>设计并制备了碳量子点/CdS 量子点/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂,其可高效实现同时光催化产氢并降解有机污染物(对氯酚、双酚 A 和四环素)。还有一些科研工作者们在无氧条件下实现光解水制氢协同氧化有机物转化为高附加值化学品等<sup>[14,70,71]</sup>。Ye 等<sup>[71]</sup>以金属硫化物为光催化剂实现了光催化产氢的同时氧化 5-羟甲基糠醛生成 2,5-二甲酰呋喃。Sun 等使用 BiPO<sub>4</sub>/β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在无氧条件下将 2-CP 选择性氧化为 4-乙酰氧基酚等增值中间体,同时光解水产生 H<sub>2</sub><sup>[72]</sup>。Wang 等<sup>[73]</sup>使用 Pt/TiO<sub>2</sub> 在真空条件下实现光解水制氢同时氧化脂肪醇偶联生成相应的二醇。

但光催化制氢协同氧化有机物面临着很多挑战。本领域的许多研究大多是利用贵金属(如铂、钌和银)作为催化剂,但是贵金属价格昂贵,产量较少,限制了进一步的应用。因此,需要开发低成本、

高产量的催化剂来替代贵金属催化剂<sup>[74]</sup>。其次,有机物必须具备如下条件:其不能与光催化剂进行反应,造成光催化剂失活;有机物自身以及氧化生成的中间产物不能与 H<sup>+</sup> 争夺电子。此外,光催化制氢协同氧化有机物体系非常庞杂,因此对光催化剂的要求也十分严格:光催化剂的导带电位小于水的还原电位且有机污染物的氧化电位小于光催化剂价带电位;光催化剂需要具有较低电子-空穴对的复合率和较长光生载流子的寿命;光催化剂的稳定性也有重要影响。最后,目前的研究大多集中于实验室层面,且只针对单组分的有机物,而对于多组分有机共存的研究较少。实验室模拟环境与实际污水的水质条件存在一定差异。目前光催化反应的反应效率低,难以处理体积大、浓度高的污水。因此,应进一步探究反应动力学,对影响反应的诸多因素做进一步验证。更重要的是,如表 3 所示该方面的研究均需要在无氧条件下反应,因此我们需要对反应条件进行改善。

表 3 不同催化剂用于光解水制氢协同氧化有机污染物

Tab. 3 Different catalysts for the coupled oxidation of organic pollutants by photolytic hydrogen production are presented

催化剂	反应溶剂	反应条件	使用光源	氧化有机物	还原产物	参考文献
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /CdS/Ni	水	室温,无氧	可见光	5-羟甲基糠醛	H <sub>2</sub>	[65]
Pt/TiO <sub>2</sub>	水	室温,无氧	紫外可见光	甲酸	H <sub>2</sub>	[66]
TiO <sub>2</sub>	水	室温,无氧	紫外光	橄榄油厂废水	H <sub>2</sub>	[67]
PCN-777	水	室温,无氧	紫外可见光	苯胺	H <sub>2</sub>	[68]
CDs/CdS/GCN	水	6℃,无氧	可见光	双酚 A,四环素,对氯苯酚	H <sub>2</sub>	[69]
Zn <sub>x</sub> Cd <sub>1-x</sub> S-P	水	室温,无氧	可见光	5-羟甲基糠醛	H <sub>2</sub>	[71]
BiPO <sub>4</sub> /β-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	水	室温,无氧	紫外可见光	2-CP	H <sub>2</sub>	[72]
Pt/TiO <sub>2</sub>	水	室温,无氧	紫外可见光	脂肪醇	H <sub>2</sub>	[73]

### 3 光催化氧化-还原体系的机理

对于普通的光催化反应,光催化剂捕获光后激发了电子-空穴对发生分离,光生电子进行还原反应,光生空穴进行氧化反应。然而,大多数光催化反应只利用了光生电子或者光生空穴,只产生了还原产物或者氧化产物。光催化氧化-还原体系将光催化氧化反应与光催化还原反应耦合起来,同时利用光生电子和空穴驱动还原反应和氧化反应。自 Prairie 等<sup>[75]</sup>利用 TiO<sub>2</sub> 证实光催化还原和氧化之间具有协同效应以来,陆续有一些研究者在这方面进行了进一步的研究。光催化氧化机理和光催化还原机理为光催化氧化-还原体系的机理奠定了理论基础。理论上,氧化性物质和还原性物质可以分别作为光催化反应的电子给体和电子受体。两者共存时,氧化性物质会与空穴

反应,阻止光生电子与空穴再次复合,还原性物质捕获光生电子的效率因此提高;反之,还原性物质与光生电子发生还原反应,促进更多的光生空穴与氧化性物质反应。因此,当还原性物质与氧化性物质同时存在的时候,二者发生协同效应<sup>[35]</sup>。对于光催化氧化和还原反应协同的机理如下所示(以光催化还原重金属离子协同氧化有机物为例),催化剂在光的照射下产生电子空穴对,光生电子吸收能量迁移到导带,同时价带上产生光生空穴。在极短的时间内,产生的电子与空穴可能会发生两种情况,一种是产生的电子与空穴有可能重新复合,并放出热量<sup>[76]</sup>,或者是光生空穴会与有机物反应矿化为 CO<sub>2</sub>,同时光生电子会与重金属离子生成危害较低的产物<sup>[77]</sup>。此外,空气中的水会被光生空穴氧化生成羟基自由基,而氧气被光生电子还原成超氧自由基。这些自由基也会

与有机物反应<sup>[78]</sup>。Schrank 等<sup>[79]</sup>发现在酸性条件下更有利于光催化氧化-还原反应的进行。付宏祥等<sup>[80]</sup>研究了 Cr(VI) 和氯代苯酚共存时的光催化反应,证实了有机物的光解产物会与重金属离子发生氧化还原反应,促进反应的进行。还有一些科研工作者探究了对光催化反应的影响因素,如 pH、初始污染物、光催化剂用量、光照强度、光催化剂比表面积、反应温度、光照时间等<sup>[81]</sup>。

Chen 等<sup>[82]</sup>利用 Ag/AgBr 纳米颗粒修饰的 BiVO<sub>4</sub> 纳米片 (ABBV) 提出了在可见光下对环丙沙星 (CIP) 氧化和 Cr(VI) 还原的降解机理,如图 1 所示。当可见光照射 ABBV 光催化剂时,在 BiVO<sub>4</sub> 和 AgBr 中的电子被激发到导带位置,从而实现电子和空穴的分离。在反应过程中 Ag 的形成会发生表面等离子体共振效应,增强复合光催化剂的可见光吸收。在电荷转移中,金属 Ag 也可以作为 Z 型桥,显著加速电荷转移和分离。BiVO<sub>4</sub> 的导带中的电子流向 Ag 纳米粒子,然后与 AgBr 的价带中空穴复合,促使光生电子-空穴对高效分离。同时,AgBr 导带中积累的电子将直接还原 Cr(VI) 为 Cr(III) 或结合表面吸附 O<sub>2</sub> 生成超氧自由基 ( $\cdot\text{O}_2^-$ ),  $\cdot\text{O}_2^-$  对降解 CIP 和 Cr(VI) 均有作用。因此,形成的  $\cdot\text{O}_2^-$  会直接降解 CIP 或通过  $\cdot\text{O}_2^-$  介导的两步间接还原 Cr(VI)。位于 BiVO<sub>4</sub> 的价带处的空穴可以与水分子反应生成羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ )。BiVO<sub>4</sub> 的光生空穴也可以直接将 CIP 分子氧化成更小的中间产物。通过这种有效的方法,光生电子和空穴在 Z 型转移过程中容易分离,从而增强了光催化活性。

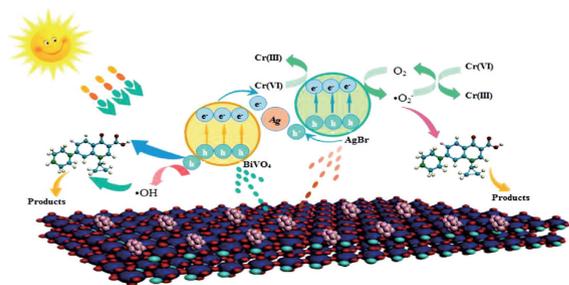


图 1 ABBV 氧化环丙沙星协同 Cr(VI) 还原反应机理

Fig. 1 Mechanism of ABBV ciprofloxacin oxidation and Cr(VI) reduction reaction

## 4 总结与展望

本文综述了光催化氧化-还原体系的研究进展,光催化氧化-还原体系能够同时利用光生电子

与光生空穴,有利于加速光催化反应的进程。首先从光催化剂的选择以及带隙调控、光催化效率以及反应物和产物的选择等方面对光催化氧化-还原体系的构建进行了概述;其次重点介绍了光催化还原硝基化合物耦合氧化有机物、光催化还原重金属离子协同氧化有机物、光催化还原水制氢协同氧化有机物等三种常见的光催化氧化-还原体系及其存在的问题;最后简要概述了光催化氧化-还原体系的机理。

常见的光催化氧化-还原体系都存在适用的光催化剂种类受限的问题;另外缺乏对常见的光催化氧化-还原体系内在机理的探究;最重要的是光催化氧化-还原体系仍停留在实验室阶段,只针对单组分的污染物,无法应用在工业生产中。因此根据目前光催化氧化-还原体系存在的问题,本文对未来光催化氧化-还原体系的构建做出以下展望:

(1) 不断开发更多氧化-还原电位适宜、带隙适宜、光吸收范围大、经济适用的光催化剂,探索光催化氧化反应和光催化还原反应之间的协同作用。

(2) 使用理论计算,将实验研究与动力学研究以及热力学研究相结合,模拟内在光催化行为和反应机理,进一步推动光催化氧化-还原体系的构建。

(3) 模拟多组分污染物共存、多种影响因素共存的实验环境,为光催化氧化-还原体系的工业化应用提供理论依据,推进光催化氧化-还原体系的实际应用。

## 参 考 文 献

- [1] Lewis N S, Nocera D G. PNAS, 2006, 103(43): 15729 ~ 15735.
- [2] Zhou H, Zhang Y H. Phys. Chem. Chem. Phys., 2019, 21(39): 21798 ~ 21805.
- [3] Zhang Y H, Guo H X, Weng W, et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, 19(46): 31389 ~ 31398.
- [4] Maeda K, Domen K. J. Phys. Chem. C, 2007, 111(22): 7851 ~ 7861.
- [5] Ren G M, Han H T, Wang Y X, et al. Nanomaterials, 2021, 11(7): 1804.
- [6] Rafiq A, Ikram M, Ali S, et al. J. Ind. Eng. Chem., 2021, 97: 111 ~ 128.
- [7] Dutta K, Saraffin R S, Dutta B, et al. J. Environ. Chem. Eng., 2022, 10(2): 107175.
- [8] Ehsani M, Aroujalian A. Polym. Adv. Technol., 2020, 31(4): 772 ~ 785.

- [ 9 ] Xu C, Jin Z H, Yang J, et al. *Colloid. Surf. A*, 2022, 651: 129668.
- [ 10 ] Xu C, Jin Z H, Yang J, et al. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2021, 9: 106337.
- [ 11 ] Zhang H X, Zhu Z P, Wu Y P, et al. *Green Chem.*, 2014, 16(9): 4076~4080.
- [ 12 ] Roy P, Periasamy A P, Liang C T, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2013, 47(12): 6688~6695.
- [ 13 ] Lu H Q, Zhao J G, Li L, et al. *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4(9): 3384~3388.
- [ 14 ] Jeon T H, Koo M S, Kim H, et al. *ACS Catal.*, 2018, 8(12): 11542~11563.
- [ 15 ] Zhang Y H, Dai R Y, Hu S R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19(10): 7307~7315.
- [ 16 ] 王雪晶, 马瑞霄, 徐娟, 等. *硅酸盐通报*, 2022, 41(3): 1053~1062.
- [ 17 ] 马瑞霄, 徐娟, 张燕辉. *无机盐工业*, 2021, 53(10): 22~27.
- [ 18 ] Weng B, Qi M Y, Han C, et al. *ACS Catal.*, 2019, 9(5): 4642~4687.
- [ 19 ] Zeng G C, Zeng H P, Niu L S, et al. *ChemSusChem*, 2020, 13(11): 2935~2939.
- [ 20 ] Qin J Y, Zeng H P. *Appl. Catal. B*, 2017, 209: 161~173.
- [ 21 ] Zeng J, Song T, Lv M X, et al. *RSC Adv.*, 2016, 6(60): 54964~54975.
- [ 22 ] Qin J Y, Huo J P, Zhang P Y, et al. *Nanoscale*, 2016, 8(4): 2249~2259.
- [ 23 ] Zou J-P, Wang L-C, Luo J M, et al. *Appl. Catal. B*, 2016, 193: 103~109.
- [ 24 ] Marszewski M, Cao S, Yu J, et al. *Mater. Horiz.*, 2015, 2(3): 261~278.
- [ 25 ] Weng B, Quan Q, Xu Y J. *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4(47): 18366~18377.
- [ 26 ] 任彦荣, 沈金凤, 杨军, 等. *化学通报*, 2021, 84(7): 709~714.
- [ 27 ] Huang T B, Xu Z X, Zeng G C, et al. *Carbon*, 2019, 143: 257~267.
- [ 28 ] Zhang P Y, Zeng G C, Song T, et al. *J. Catal.*, 2019, 369: 267~275.
- [ 29 ] Zhang P Y, Zeng G C, Song T, et al. *Appl. Catal. B*, 2019, 242: 389~396.
- [ 30 ] Yousef A, Akhtar M S, Barakat N A M, et al. *Electrochim. Acta*, 2013, 102: 142~148.
- [ 31 ] Song T, Zeng G C, Zhang P Y, et al. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, 7(1): 1239~1249.
- [ 32 ] Zeng G C, Cao Y, Wu Y X, et al. *Appl. Mater. Today*, 2021, 22: 100926.
- [ 33 ] Zeng G C, Zhang H, Liang S, et al. *Environ. Sci. Nano*, 2022, 9: 1298~1314.
- [ 34 ] 江澜, 罗勇, 邹海魁, 等. *化工学报*, 2021, 72(6): 3194~3201.
- [ 35 ] Chen P, Liu F, Chen S, et al. *Chem. Eng. Sci.*, 2019, 207: 271~279.
- [ 36 ] Li J, Zhu Y, Chen W, et al. *Joule*, 2019, 3(2): 1~13.
- [ 37 ] Wu Y, Feng J, Gao H, et al. *Adv. Mater.*, 2019, 31(8): 1800718.
- [ 38 ] Li A, Cao Q, Zhou G, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(41): 14549~14555.
- [ 39 ] Sheng X, Liu Z, Zeng R S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(36): 12402~12405.
- [ 40 ] Xiong X Y, Wang Z P, Zhang Y, et al. *Appl. Catal. B*, 2020, 264: 118518.
- [ 41 ] 费建武, 吕明泽, 刘利伟, 等. *纺织学报*, 2022, 43(6): 37~43.
- [ 42 ] Liu J, Li R, Zu X, et al. *Chem. Eng. J.*, 2019, 371: 796~803.
- [ 43 ] Ma R X, Xie L Y, Huang Y X, et al. *RSC Adv.*, 2021, 11(43): 27003~27010.
- [ 44 ] Eskandari P, Kazemi F, Zand Z. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2014: 274; 7~12.
- [ 45 ] Shang W K, Li Y G, Huang H W, et al. *ACS Catal.*, 2021, 11(8): 4613~4632.
- [ 46 ] Yang X, Tao H, Leow W R, et al. *J. Catal.*, 2019, 373: 116~125.
- [ 47 ] Zhang S J, Huang W X, Fu X L, et al. *Appl. Catal. B*, 2018, 233: 1~10.
- [ 48 ] Ning X F, Meng S G, Fu X L, et al. *Green Chem.*, 2016, 18: 3628.
- [ 49 ] Dai X, Xie M L, Meng S G, et al. *Appl. Catal. B*, 2014, 158: 382~390.
- [ 50 ] Zhang S J, Huang W X, Fu X L, et al. *J. Hazard. Mater.*, 2018, 360: 182~192.
- [ 51 ] Wu Y, Ye X, Zhang S, et al. *J. Catal.*, 2018, 359: 151~160.
- [ 52 ] Li J, See K F, Chi J. *J. Clean. Prod.*, 2019, 229: 1412~1426.
- [ 53 ] 余铁萍. *TiO<sub>2</sub>/磁性海泡石复合光催化剂的制备及同步去除水中 Cr(VI) 和 2,4-二氯酚特性研究*. 湘潭大学硕士学位论文, 2013.
- [ 54 ] 封享华, 丁世敏, 吴峰, 等. *环境科学研究*, 2005, 18(4): 75~78.
- [ 55 ] 赵文玉, 易赋淘, 甘慧慧, 等. *材料导报*, 2019, 33(20): 3377~3382.
- [ 56 ] Gong Y S, Wang Y, Lin N P, et al. *Environ. Pollut.*, 2022, 299: 118871.
- [ 57 ] 马瑞霄, 周浩, 张燕辉. *工业水处理*, 2021, 41(3): 53~56.
- [ 58 ] 马瑞霄, 郑楠, 张燕辉. *化工环保*, 2021, 41(1): 33~37.
- [ 59 ] 林龙利, 刘国光, 吕文英. *科技导报*, 2011, 29(23): 74~79.
- [ 60 ] Lin Y G, Pi P H, Zheng D, et al. *J. Rare Earths*, 2010, 28(5): 732~736.
- [ 61 ] 王健哲. *Fe-OH/UV 体系同时还原 Cr(VI) 和氧化染料废水的研究*. 华中科技大学硕士学位论文, 2009.

- (7414): 128~132.
- [40] Woods K N, Plassmeyer P N, Park D-H, et al. *Chem. Mater.*, 2017, 29(19): 8531~8538.
- [41] Shen Z, Zhao C, Yang L, et al. Resistive Switching Behavior of Solution-Processed  $\text{AlO}_x$  based RRAM with Ni and TiN Top Electrode at Low Annealing Temperatures//2019 International SoC Design Conference (ISODC). IEEE, 2019: 182~183.
- [42] Shen Z, Qi Y, Mitrovic I Z, et al *Micromachines*, 2019, 10(7): 446~457.
- [43] Park S, Kim K-H, Jo J-W, et al. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, 25(19): 2807~2815.
- [44] Duan W J. *Mater. Res. Express*, 2019, 6(11): 115923.
- [45] Carlos E, Deurmeier J, Branquinho R, et al. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(11): 3911~3918.
- [46] Ding X, Feng Y, Huang P, et al. *Nanoscale Res. Lett.*, 2019, 14(1): 157~163.
- [47] Ryu J H, Kim S. *Materials*, 2020, 13(18):4210.
- [48] Li X, Zhang B, Wang B, et al. *Sci. China Inf. Sci.*, 2019, 62(10): 202401.
- [49] Niu G, Calka P, der Maur M A, et al. *Sci. Rep.*, 2016, 6: 25757.
- [50] Wang X L, Wen C, Liu Y, et al. *Appl. Phys. A*, 2019, 125(9): 666~671.
- [51] Duan W, Tang Y, Liang X, et al. *J. Appl. Phys.*, 2018, 124(10): 104501.
- [52] Patil V L, Patil A A, Patil S V, et al. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2020, 106: 104769.
- [53] Baek H, Lee C, Choi J, et al. *Langmuir*, 2013, 29(1): 380~386.
- [54] Tedesco J L, Stephey L, Hernandez-Mora M, et al. *Nanotechnology*, 2012, 23(30): 305206.
- [55] Tao D W, Chen J B, Jiang Z J, et al. *Appl. Surf. Sci.*, 2020, 502: 144124.
- [56] Yarali E, Koutsiaqi C, Faber H, et al. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(20): 1906022.
- [57] Li L, Chen Y, Yin X, et al. *Nanotechnology*, 2017, 28(48): 485707.
- [58] Hu X, Wang W, Sun B, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(22): 5377~5383.
- [59] Yao X L, Ma Y h, Zhao C W, et al. *Chin. J. Polym. Sci.*, 2013, 31(2): 333~345.
- [60] Yang C C, Chen W C. *J. Mater. Chem.*, 2002, 12(4): 1138~1141.
- [61] Ng W H, Mehonc A, Buckwell M, et al. *IEEE Transac. Nanotechnol.*, 2018, 17(5): 884~888.
- [62] Min S Y, Cho W J. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2020, 20(8): 4740~4745.
- [63] Min S Y, Cho W J. *Int. J. Mol. Sci.*, 2021, 22(7): 3390.
- [64] Prager L, Dierdorf A, Liebe H, et al. *Chem. Eur. J.*, 2007, 13(30): 8522~8529.
- [65] Jung S H, Lee J S, Oh J H, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2010, 49(11): 111505.
- [66] Kubo T, Tadaoka E, Kozuka H. *J. Mater. Res.*, 2003, 19(2): 635~642.
- [67] Mehta S, Sheng H, Krishnan R, et al. Selected Proceedings from the 233rd ECS Meeting, 2018: 717~728.
- [68] Trivedi K, Floresca C, Kim S, et al. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2015, 27(6): 3145~3148.

(上接第 574 页)

- [62] Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, 238(5358): 37~38.
- [63] 黄启航, 孙小琴. *化学通报*, 2021, 84(11): 1231~1236.
- [64] 李晨晨, 那永. *高等学校化学学报*, 2021, 9: 2896~903.
- [65] 李芳芹, 孙辰豪, 任建兴, 等. *化工进展*, 2021, 40(9): 4791~4805.
- [66] Li Y X, Lu G X, Li S B. *Appl. Catal. A*, 2001, 214: 179~185.
- [67] Badawy M I, Ghaly M Y, Ali M E M. *Desalination*, 2011, 267: 250~255.
- [68] Liu H, Xu C Y, Li D D, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 130(19): 5477~5481.
- [69] Jiang X H, Wang L C, Yu F, et al. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, 6(10): 12695~12705.
- [70] Xia B Q, Zhang Y Z, Shi B Y, et al. *Small Methods*, 2020, 4(7): 2000063.
- [71] Ye H F, Shi R, Yang X, et al. *Appl. Catal. B*, 2018, 233: 70~79.
- [72] Sun N, Qu Y, Yang C H, et al. *Appl. Catal. B*, 2020, 263: 118313.
- [73] Wang J, Yang P, Cao B, et al. *Appl. Surf. Sci.*, 2015, 325: 86~90.
- [74] Kampouri S, Stylianou K C. *ACS Catal.*, 2019, 9(5): 4247~4270.
- [75] Prairie M R, Evans L R, Stange B M, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27(9): 1776~1782.
- [76] Bhatkhande D S, Pangarkar V G, Beenackers A A. *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 2011, 77: 102~116.
- [77] Ajiboye T O, Oyewo O A, Onwudiwe D C J C. *Chemosphere*, 2021: 262: 128379.
- [78] 孙贤顺, 张晓东. *化学通报*, 2021, 84(1): 16~20.
- [79] Schrank S G, José H J, Moreira R F P M. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2002, 1(147): 71~76.
- [80] 付宏祥, 吕功焯. *分子催化*, 2000, 14(3): 214~218.
- [81] Kumar A, Pandey G. *Mater. Sci. Eng. Int. J.*, 2017, 1(3): 106~114.
- [82] Chen F, Yang Q, Wang Y L, et al. *Chem. Eng. J.*, 2018, 348: 157~170.